

Determinación por AMS del contenido
de carbono biobasado en productos de
la industria argentina

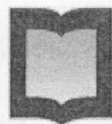
Trabajo final de la Especialización en
Radioquímica y Aplicaciones Nucleares

Alumno: Licenciado Leandro Ariel Paredes
Gramegna

Director: Licenciado Roberto Llovera

Codirector: Ingeniero Sebastián Consorti

Julio de 2023



UNSAM
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
SAN MARTÍN

Índice

Capítulo 1: El carbono en la naturaleza – Página 3.

Capítulo 2: El cambio climático y las estrategias para su mitigación – Página 8.

Capítulo 3: La espectrometría de masas con acelerador – Página 24.

Capítulo 4: La preparación química – Página 34.

Capítulo 5: El C-14 y el tiempo – Página 46.

Capítulo 6: De AMS al contenido de carbono biobasado – Página 52.

Capítulo 7: Resultados y conclusiones – Página 58.

Bibliografía – Página 62.

Capítulo 1: El carbono en la naturaleza

Los ciclos del carbono

El carbono es un elemento que se mueve cíclicamente entre los reservorios que conforman el sistema climático del planeta Tierra: la atmósfera, la biósfera -formada por el conjunto de todos los seres vivos-, la litósfera -integrada por la corteza y el manto superior terrestres-, la criósfera y la hidrósfera -constituidas por los conjuntos de las masas de hielo y de agua líquida, respectivamente-. Pueden distinguirse dos ciclos del carbono: el lento y el rápido.

El ciclo lento comienza cuando el carbono atmosférico, en forma de CO_2 , se mezcla con el vapor de agua de las nubes. Las lluvias resultantes, por lo tanto, presentan cierto contenido de CO_2 disuelto y carácter ácido. La acidez de las lluvias disuelve las rocas y produce la liberación de iones calcio, entre otros iones metálicos. Estos iones son transportados por los ríos hasta los océanos, donde se produce la precipitación del carbonato de calcio. Este último se incorpora a seres vivos tales como el plancton, el coral y los caracoles. Una vez concluido el ciclo vital, los restos de estos seres se acumulan progresivamente en el fondo oceánico y forman, al cabo de millones de años, lo que actualmente se conoce como recursos fósiles: petróleo, carbón y gas. En las erupciones volcánicas, la combustión natural de estos recursos libera CO_2 , que regresa a la atmósfera. Alternativamente, el CO_2 ingresa al ciclo lento por disolución directa en los océanos.

Las plantas y el fitoplancton son los elementos principales del ciclo rápido. Por medio de la fotosíntesis, éstos toman CO_2 y agua del medio ambiente para producir hidratos de carbono y O_2 , aprovechando la energía solar. Los hidratos de carbono, luego, son metabolizados por los seres vivos que integran la cadena alimentaria, produciéndose la liberación de CO_2 .

Los ciclos deben su nombre a la diferentes masas de carbono que desplazan por unidad de tiempo. Mientras que el ciclo lento moviliza entre 10^{13} y 10^{14} gramos de carbono al año, el ciclo rápido moviliza entre 10^{16} y 10^{17} gramos de carbono al año.

En ausencia de perturbaciones, los ciclos del carbono mantienen una concentración estable de carbono en cada uno de los reservorios. Cuando son perturbados, un cambio de la concentración en uno de ellos altera la concentración en los otros. Actualmente, existe una perturbación originada en dos fenómenos antropogénicos: la combustión de recursos fósiles y la agricultura.

Sin la interferencia del ser humano, el carbono procedente de los recursos fósiles se inyectaría lentamente en la atmósfera durante millones de años por efecto de la actividad volcánica, a través del ciclo lento. La quema antropogénica de estos recursos acelera enormemente este proceso, lo cual libera grandes cantidades de CO_2 por año. Por otro lado, la agricultura sustituye la vegetación

nativa por pasturas o cultivos que tienen una menor capacidad de almacenamiento de carbono por fotosíntesis. El resultado final es un crecimiento sostenido en la cantidad de CO₂ atmosférico. Este exceso de CO₂ se distribuye en los otros reservorios de la Tierra y produce consecuencias de alto impacto ecológico.

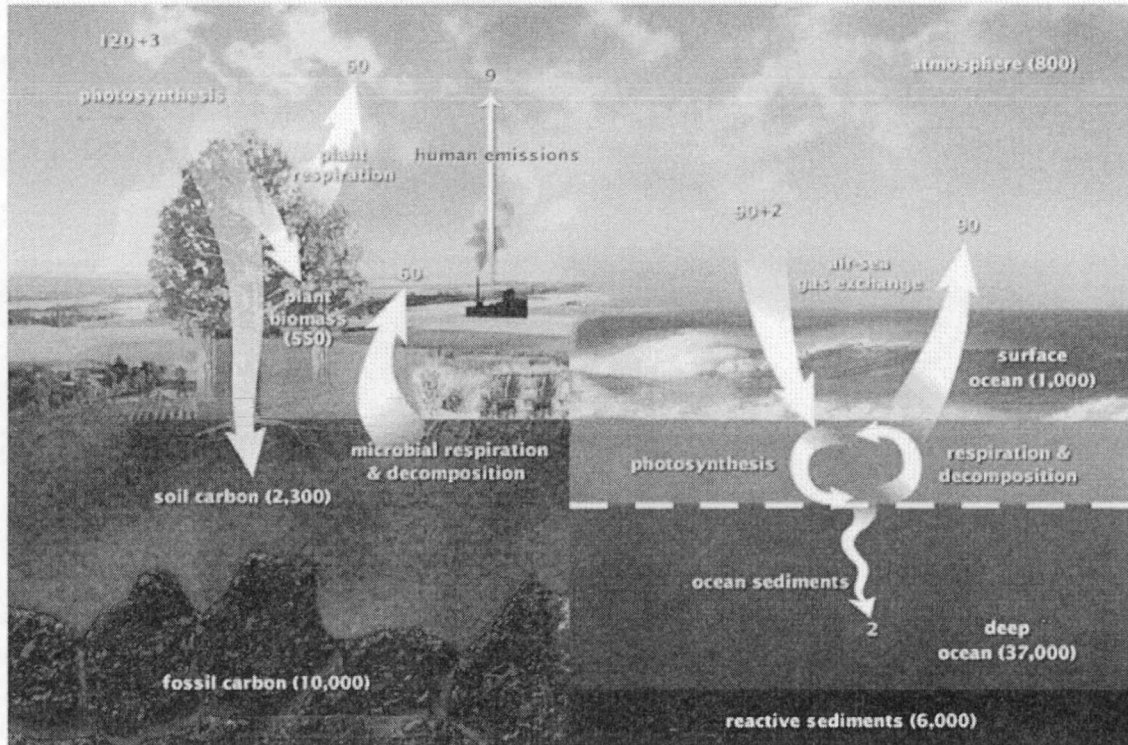


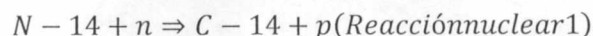
Figura 1. Diagrama de los flujos de carbono entre los reservorios de la Tierra. Los números amarillos son flujos naturales de carbono y los rojos son los flujos debidos a las contribuciones antropogénicas, expresados en gigatoneladas de carbono por año. Los números blancos indican carbono almacenado, en gigatoneladas de carbono.

Los isótopos del carbono

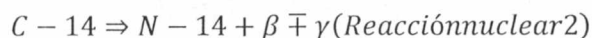
Existen tres isótopos del carbono en la naturaleza. El C-12 es el más abundante y constituye el 98,89% de los átomos de carbono en la Tierra. El 1,11% corresponde al C-13. Ambos isótopos son estables y fueron creados en las estrellas por procesos de fusión nuclear.

El C-14, también llamado radiocarbono, es un radionucleido cosmogénico, es decir, es un isótopo generado como resultado de la acción de los rayos cósmicos.

Formados principalmente por protones y partículas alfa de alta energía, los rayos cósmicos fragmentan núcleos de oxígeno y nitrógeno de la atmósfera. Algunos de estos fragmentos son neutrones que producen las llamadas reacciones de espalación, las cuales originan una diversidad de isótopos cosmogénicos. Entre ellas, la reacción $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ es la que genera el isótopo C-14:



A diferencia de los otros isótopos del carbono, el C-14 es radioactivo y emite una partícula β^- de acuerdo a la siguiente expresión:



El C-14 se asocia con oxígeno para formar $^{14}\text{CO}_2$, molécula que ingresa en los ciclos rápido y lento del carbono.

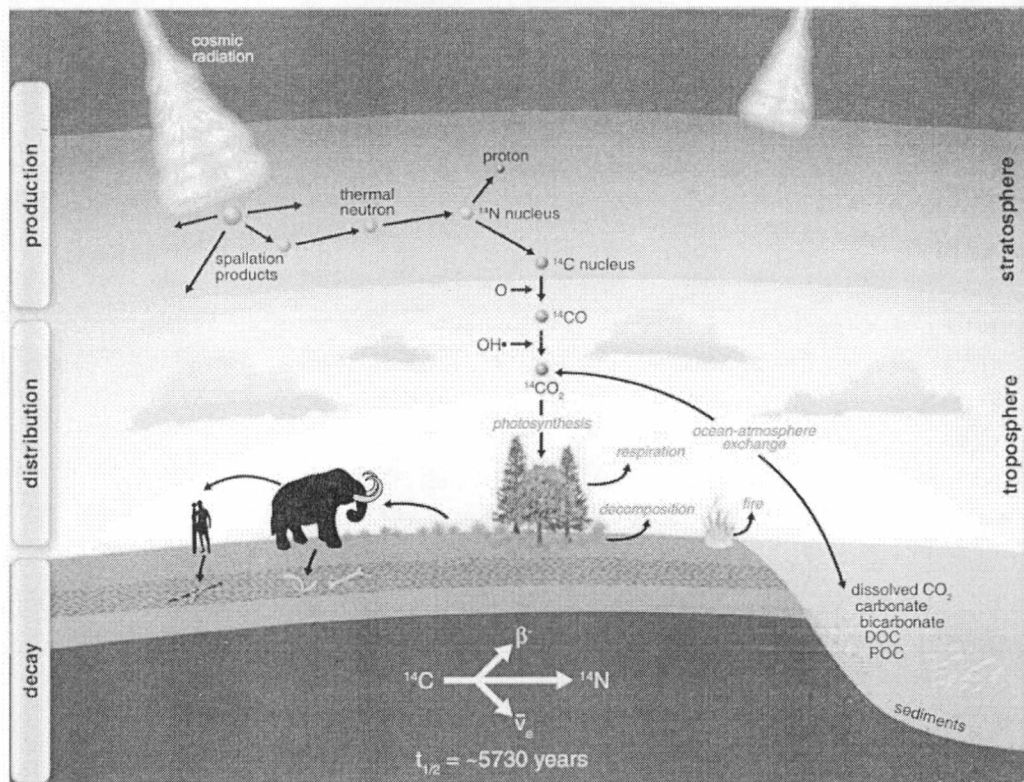


Figura 2. El radiocarbono es generado por espalación cuando los rayos cósmicos interactúan con la atmósfera. Luego de oxidarse, ingresa a los ciclos del carbono en forma de $^{14}\text{CO}_2$.

Aplicada al caso del C-14, la ley de decaimiento radioactivo se expresa de la siguiente manera:

$$N_{14}(t) = N_{14,0} e^{-\lambda t} \text{ (Ecuación 1)}$$

N_{14} es la población de átomos de C-14 en cualquier instante t ; $N_{14,0}$ es la población de átomos de C-14 en un instante inicial; la constante de decaimiento, λ , vale $1/8267 \text{ año}^{-1}$.

El fraccionamiento isotópico

La composición isotópica de una sustancia pura se expresa en términos de la relación isotópica R , definida como el cociente entre el número de átomos

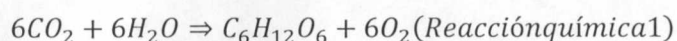
del isótopo menos abundante y el número de átomos del isótopo más abundante. En el caso del par de isótopos C-13 y C-12, se tiene que $R_{13} = N_{13}/N_{12}$. Análogamente, puede definirse $R_{14} = N_{14}/N_{12}$. Mientras que R_{13} es invariable en el tiempo, R_{14} no lo es a causa del decaimiento radioactivo del C-14.

Los distintos isótopos de un mismo elemento se distribuyen diferencialmente en la naturaleza de acuerdo a dos fenómenos: el fraccionamiento de equilibrio y el fraccionamiento cinético.

El fraccionamiento de equilibrio es el fenómeno por el cual, en un sistema en equilibrio, cada isótopo se particiona desigualmente entre las fases de una sustancia pura o entre las distintas sustancias puras que intervienen en una reacción química. En general, el isótopo más pesado se concentra en la sustancia pura con menor entropía.

La aplicación más común del fraccionamiento de equilibrio para interpretar la distribución de los isótopos del carbono es la precipitación del carbonato de calcio. Este sólido se formó en equilibrio con el agua -dulce o marina- y con el dióxido de carbono atmosférico, en el ciclo lento del carbono. Puesto que la entropía del carbonato de calcio es menor que la del dióxido de carbono, R_{13} y R_{14} son mayores en el carbonato de calcio que en el dióxido de carbono. En otras palabras, el carbonato de calcio hallado en la naturaleza está enriquecido en C-13 y en C-14 con respecto a la atmósfera.

El fraccionamiento cinético ocurre en sistemas apartados del equilibrio, y se debe al hecho de que las moléculas con isótopos más livianos difunden y reaccionan más rápidamente que aquellas con isótopos más pesados. Un ejemplo relevante del fraccionamiento cinético es la fotosíntesis, proceso fundamental del ciclo rápido del carbono:



Como las moléculas de $^{13}CO_2$ y $^{14}CO_2$ reaccionan más lentamente que las moléculas de $^{12}CO_2$, R_{13} y R_{14} son menores en la glucosa, el producto de la reacción, que en la atmósfera. Es decir, la glucosa está depletada en C-13 y C-14 con respecto al dióxido de carbono.

El fraccionamiento cinético sucede cada vez que un compuesto orgánico es producido o metabolizado por un ser vivo, o bien cuando un compuesto difunde de un reservorio a otro. Puesto que la velocidad de las reacciones químicas en los seres vivos varía según la especie y el individuo, R_{13} y R_{14} no son uniformes en la biósfera.

Las plantas asimilan el CO_2 atmosférico a través de una serie de reacciones químicas. De acuerdo al número de carbonos que presenta el primer compuesto químico formado en la serie -3 o 4-, las plantas se clasifican en C_3 y C_4 , respectivamente. Así, por ejemplo, a causa de la variabilidad entre los procesos de fijación de carbono, las plantas C_3 presentan un contenido promedio de C-13 inferior al de las plantas que realizan una fotosíntesis de tipo C_4 .

El fraccionamiento isotópico puede cuantificarse en términos del valor $\delta^{13}\text{C}$, definido a continuación:

$$\delta^{13}\text{C} = \left\{ \frac{R_{13}}{R_{13, \text{VPDB}}} - 1 \right\} \times 1000 \text{ (Ecuación 2)}$$

R_{13} es la relación isotópica en un material derivado de un ser vivo. $R_{13, \text{VPDB}}$ es el valor de R_{13} para un material patrón conocido en inglés como *Vienna Pee Dee Belemnite* (VPDB). Este material sustituye al antiguo patrón llamado *Pee Dee Belemnite* (PDB), proveniente de un fósil marino hallado en la formación geológica Pee Dee. Una vez agotado el PDB, el VPDB fue manufacturado a partir de mármol.

El valor de $R_{13, \text{VPDB}}$ es conocido -0,01123- y elevado con respecto a la mayoría de los valores R_{13} , por lo que $\delta^{13}\text{C}$ suele ser negativo. Cuanto más negativo es $\delta^{13}\text{C}$, mayor es el fraccionamiento isotópico con respecto al VPDB, es decir, menor es el contenido de C-13 con respecto al VPDB.

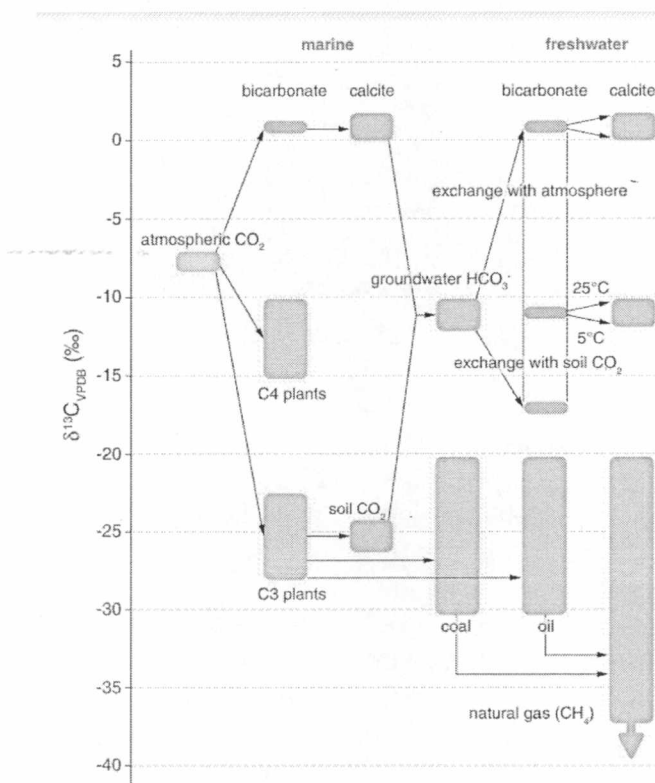


Figura 3. Esquema que representa cómo varía el contenido del C-13 entre los distintos organismos y compuestos de la Tierra por causa del fraccionamiento isotópico. Observar que la formación de calcita (carbonato de calcio) incrementa el valor de $\delta^{13}\text{C}$, mientras que la fotosíntesis y otros procesos reducen el valor de $\delta^{13}\text{C}$.

Capítulo 2: El cambio climático y las estrategias para su mitigación

El efecto invernadero

La superficie de la Tierra absorbe luz solar y se calienta. Luego, se enfría por emisión de radiación infrarroja. Los gases de efecto invernadero presentes en la atmósfera -el dióxido de carbono, el metano, el óxido nitroso, el vapor de agua, entre otros- absorben parte de la radiación infrarroja y la reemiten parcialmente hacia la Tierra, lo cual calienta la superficie y la baja atmósfera. Este fenómeno se conoce como efecto invernadero, y hace que la Tierra mantenga una temperatura compatible con el desarrollo de las formas de vida conocidas. Sin gases de efecto invernadero, la Tierra sería un planeta de agua congelada, con una temperatura media inferior a 0 C. Por el contrario, un exceso en la cantidad de gases de invernadero haría que la Tierra fuera un planeta como Venus, con una temperatura media de aproximadamente 400 C.



Figura 4. Cómo los gases invernadero producen calentamiento global.

El forzamiento radiativo, medido en W/m^2 , es la diferencia entre la energía absorbida por la Tierra y la energía irradiada de vuelta al espacio. De esta manera, un forzamiento radiativo positivo implica que la Tierra acumula calor, es decir, se calienta. Un forzamiento radiativo negativo, en cambio, implica un enfriamiento de la Tierra.

El forzamiento radiativo total que experimenta la Tierra puede entenderse como la suma algebraica de los forzamientos radiativos ejercidos por cada gas de efecto invernadero. A su vez, algunos gases producen un mayor calentamiento que otros. Con fines comparativos, se define a la emisión de CO_2 equivalente como la cantidad de dióxido de carbono emitida antropogénicamente, medida en gigatoneladas equivalentes de CO_2 (GtCO_2eq), que potencialmente produciría el mismo forzamiento radiativo, en un cierto período de tiempo, que cierta cantidad de otro gas invernadero. De esta manera, considerando un período de 100 años, se tiene que: 1 gigatonelada de metano produciría el mismo forzamiento radiativo positivo que 28 gigatoneladas equivalentes de CO_2 ; 1 gigatonelada de óxido nitroso produciría el mismo forzamiento radiativo positivo que 265 gigatoneladas equivalentes de CO_2 .

Entre los gases de efecto invernadero, el vapor de agua, mucho más abundante, es el mayor contribuyente al efecto invernadero total, seguido por el CO₂. La concentración de vapor de agua en la atmósfera está determinada por la temperatura media de la Tierra; cuanto mayor es esta última, menos vapor de agua condensa y precipita en forma de lluvia. Los otros gases de efecto invernadero mencionados, en cambio, no condensan ni precipitan, por lo que su permanencia en la atmósfera es extensa. El efecto invernadero ejercido por los gases no condensables, especialmente por el CO₂, el más abundante entre ellos, aumenta la temperatura media de la Tierra, lo cual a su vez incrementa la cantidad de vapor de agua en la atmósfera. El resultado es la potenciación del efecto invernadero ejercido por el vapor de agua.

Por lo tanto, los gases no condensables son los que, a través de la cantidad de vapor de agua en la atmósfera, regulan la temperatura de la Tierra.

Los recursos fósiles: escasez e impacto climático

Los recursos fósiles son materiales con alto contenido de carbono, formados como resultado de procesos geológicos que actuaron durante millones de años sobre restos de seres vivos. El carbón mineral, el petróleo y el gas natural, entre otros, integran este conjunto de materiales. La energía liberada en la combustión de los recursos fósiles impulsó la Revolución Industrial desde el siglo XIX, introduciendo profundos cambios en los métodos de producción y en el estilo de vida de la humanidad. No obstante, la disponibilidad de estos recursos es limitada y su uso indiscriminado impacta negativamente en el medioambiente.

La reserva de recursos fósiles se define como la cantidad de energía que puede obtenerse de la combustión de todos los recursos fósiles accesibles en la Tierra. Actualmente, se estima que esta reserva es de unos $3,8 \times 10^{22}$ J. Como el consumo global es de aproximadamente $5,4 \times 10^{20}$ J por año, la reserva se agotaría al cabo de unos 70 años. Por otra parte, el petróleo crudo, el cual no sólo es utilizado con fines energéticos sino también para la producción de manufacturas, constituye solamente un 24% del total de la reserva y se espera que sea el primer recurso fósil en extinguirse.

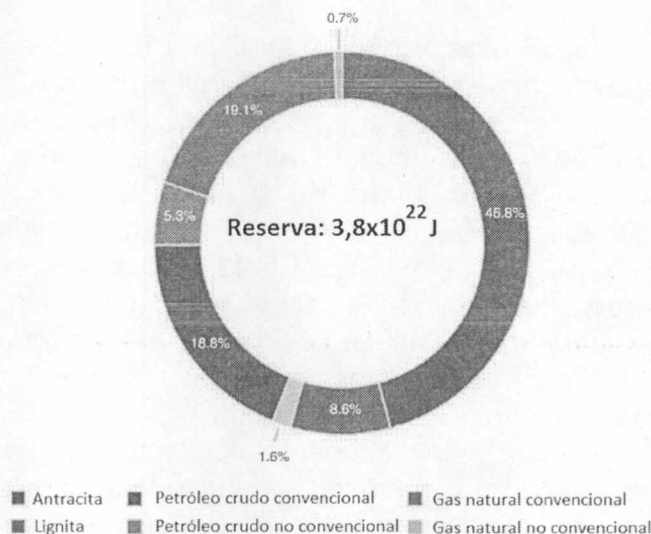


Figura 5. Caracterización de la reserva de recursos fósiles realizada en el año 2015 por el Instituto Federal de Geociencias y Recursos Naturales de Alemania.

El siguiente esquema resume brevemente las transformaciones que experimentan los recursos de origen fósil para la obtención de polímeros y otras sustancias de interés:

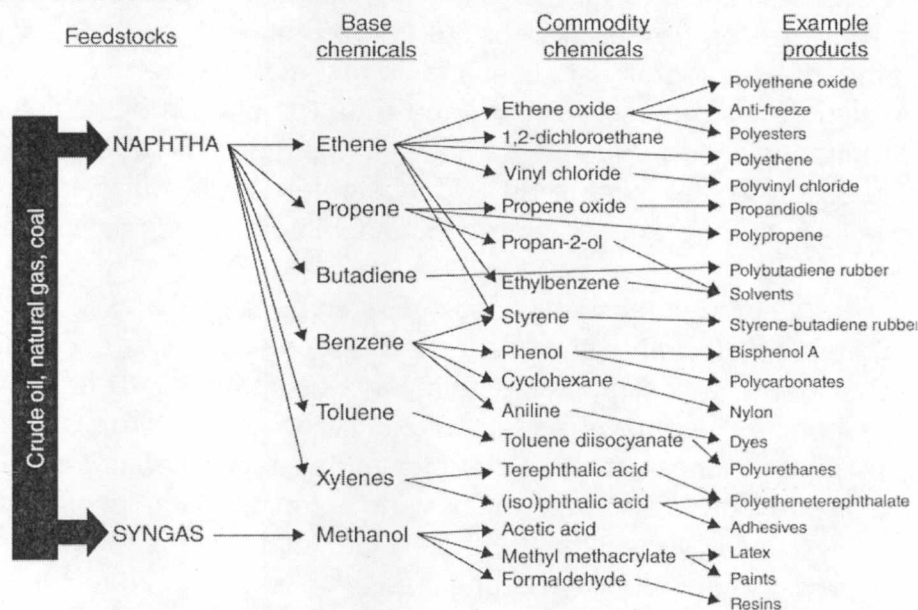


Figura 6. Acción de la industria petroquímica para la fabricación de productos derivados de recursos fósiles.

Tal como sugiere el esquema, la mayoría de las sustancias producidas por la industria petroquímica provienen de siete compuestos sencillos, de unos pocos átomos, conocidos como químicos básicos: eteno, propeno, butadieno, benceno, tolueno, xilenos y metanol. Estos son generalmente transformados por reacciones químicas en otras sustancias conocidas como commodities químicos, las cuales a su vez se utilizan para la fabricación de una enorme diversidad de polímeros y otras sustancias como anticongelantes, colorantes, solventes, resinas y adhesivos. Cada vez que alguno de estos productos es combustionado,

la cantidad neta de dióxido de carbono en la atmósfera aumenta, lo cual impulsa el calentamiento global.

Cambios observados en el sistema climático

El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático o Panel Intergubernamental del Cambio Climático, conocido por el acrónimo en inglés IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), es una organización intergubernamental de las Naciones Unidas cuya misión es proveer al mundo con una opinión objetiva y científica sobre el cambio climático, sus impactos y riesgos naturales, políticos y económicos y las opciones de respuesta posibles. El IPCC elabora informes que contribuyen al trabajo de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, el principal tratado internacional sobre el cambio climático. En esta sección y las siguientes, se presentan algunos de los estudios que figuran en el *Climate Change Synthesis Report* del IPCC, publicado en el año 2014.

Parte del exceso del CO₂ generado por causas antropogénicas permanece en la atmósfera y produce un aumento en la temperatura terrestre por efecto invernadero. Otra parte ingresa en la cadena trófica vía fotosíntesis. Una tercera parte se disuelve directamente en los cuerpos de agua líquida e incrementa la acidez.

El calentamiento del sistema climático es un hecho ampliamente aceptado, y desde la década de 1950, muchos de los cambios observados no tienen precedentes. Las temperaturas de la atmósfera y el océano están en aumento. La cantidad creciente de calor derrite el hielo de los glaciares, lo cual a su vez eleva el nivel del mar.

Cada una de las tres décadas anteriores a 2014 fue sucesivamente más cálida que cualquier década anterior desde 1850. Es probable que entre 1983 y 2012 haya transcurrido el período de 30 años más cálido de los últimos 1400 años en el hemisferio norte. Los datos anuales de temperatura de la superficies terrestre y oceánica, combinados y promediados globalmente, muestran un calentamiento de 0,85 °C durante el período 1880-2012.

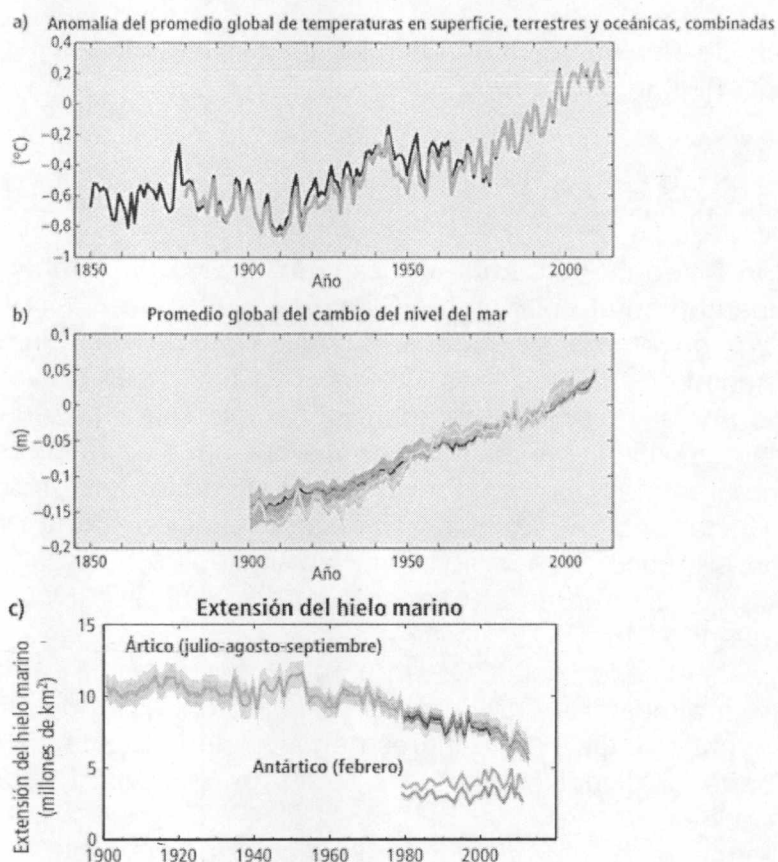


Figura 7. a) Promedio anual y global de temperaturas en superficies terrestre y oceánica combinadas, medido respecto del promedio del período de 1986 a 2005. b) Promedio anual y global del cambio del nivel del mar con respecto al promedio del conjunto de datos correspondiente al período 1986-2005. c) Extensión del hielo marino del Ártico (promedio de julio a septiembre) y el Antártico (febrero).

Desde el comienzo de la era industrial, la incorporación de CO₂ en el océano ha dado lugar a su acidificación; el pH del agua del océano superficial ha disminuido en 0,1, lo que corresponde a un 26% de aumento de la acidez, medida como concentración de los iones de hidrógeno. La acidificación del océano disuelve los exoesqueletos de moluscos y corales, volviéndolos más finos y frágiles. El perjuicio que padecen estos seres vivos impacta negativamente en todo el ecosistema marino a través de la cadena trófica.

En el período comprendido entre 1992 y 2011, los mantos de hielo de Groenlandia y la Antártida perdieron masa. Los glaciares menguaron en casi todo el mundo. El manto de nieve en primavera en el hemisferio norte se redujo en extensión. La superficie media anual del hielo marino del Ártico disminuyó durante el período 1979-2012, a un ritmo que probablemente se haya incrementado entre un 3,5% y un 4,1% por década. La extensión del hielo marino del Ártico ha disminuido en cada estación y en cada decenio sucesivo desde 1979.

Existe evidencia de que el permafrost del hemisferio norte se está derritiendo. Éste contiene depósitos ricos en carbono, compuestos por restos de materia orgánica congelada. El derretimiento hace que la descomposición de la

materia orgánica se acelere, lo cual libera carbono en forma de dióxido de carbono y metano. Estas emisiones, entonces, promueven el calentamiento global.

Producto del derretimiento de glaciares, el nivel medio global del mar se elevó 0,19 m durante el período 1901-2010. Desde mediados del siglo XIX, el ritmo de la elevación del nivel del mar fue muy probablemente superior a la media de los dos milenios anteriores.

El calentamiento global extiende y hace más cálida la temporada de crecimiento de la vegetación. Por ende, el requerimiento de agua para sostener el crecimiento es mayor, y la vegetación acaba por secarse. La vegetación seca es más susceptible a experimentar incendios; en caso de producirse, aumentan la cantidad de CO₂ atmosférico y el calentamiento global.

La causa del cambio climático

Las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero aumentaron desde la era preindustrial, en gran medida como resultado del crecimiento económico y demográfico. Entre 2000 y 2010, las emisiones registraron un máximo histórico. Estas emisiones hicieron que las concentraciones atmosféricas de dióxido de carbono, metano y óxido nitroso alcancen niveles sin precedentes en al menos los últimos 800000 años, lo que dio lugar a la acumulación de energía térmica en el sistema climático y un aumento de la temperatura de la Tierra.

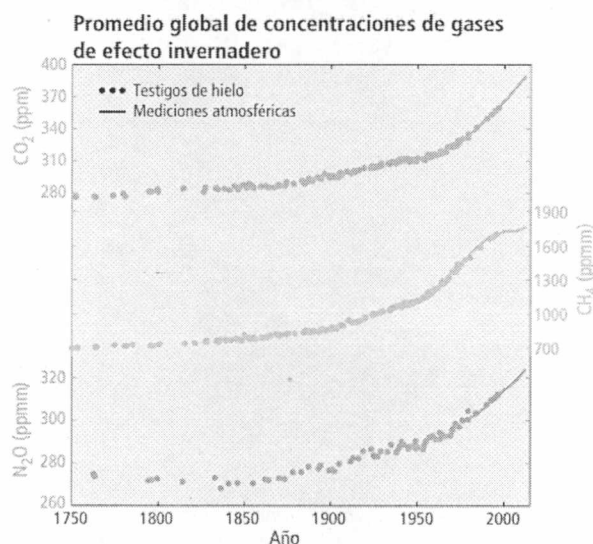


Figura 8. Cambios observados en las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero. Concentraciones atmosféricas de dióxido de carbono, metano y óxido nitroso.

Según los cálculos, el forzamiento radiativo causado por la actividad humana en el período 1750-2011 alcanzó un valor de 2,3 W/m², y creció a un mayor ritmo desde 1970 que durante las décadas anteriores. El dióxido de carbono es el gas que más contribuye al forzamiento radiativo del período 1750-2011 y a su tendencia desde 1970.

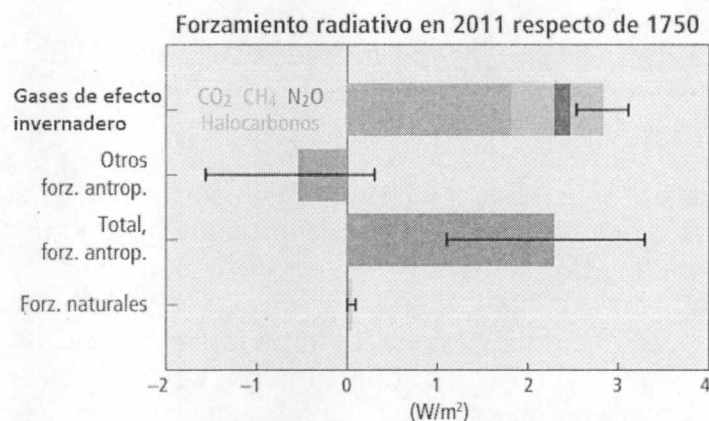


Figura 9. Contribuciones al forzamiento radiativo durante la era industrial (1750-2011). La barra superior muestra el forzamiento radiativo procedente de gases de efecto invernadero; la barra verde, otros forzamientos radiativos antropogénicos, positivos; la barra roja, el total de forzamientos radiativos antropogénicos; la barra gris, los forzamientos naturales.

Las emisiones de CO₂ procedentes de la combustión de combustibles fósiles y los procesos industriales contribuyeron alrededor del 78% al aumento total de emisiones de gases de efecto invernadero entre 1970 y 2010, con una contribución en un porcentaje parecido durante el período 2000-2010.

Alrededor de la mitad de las emisiones de CO₂ antropogénicas acumuladas entre 1750 y 2011 se produjeron solamente en los últimos 40 años. Aproximadamente el 40% de esas emisiones permanecen en la atmósfera (880 ± 35 gigatoneladas de CO₂) desde 1750. El resto fue removido de la atmósfera y almacenado en reservorios naturales del ciclo del carbono.

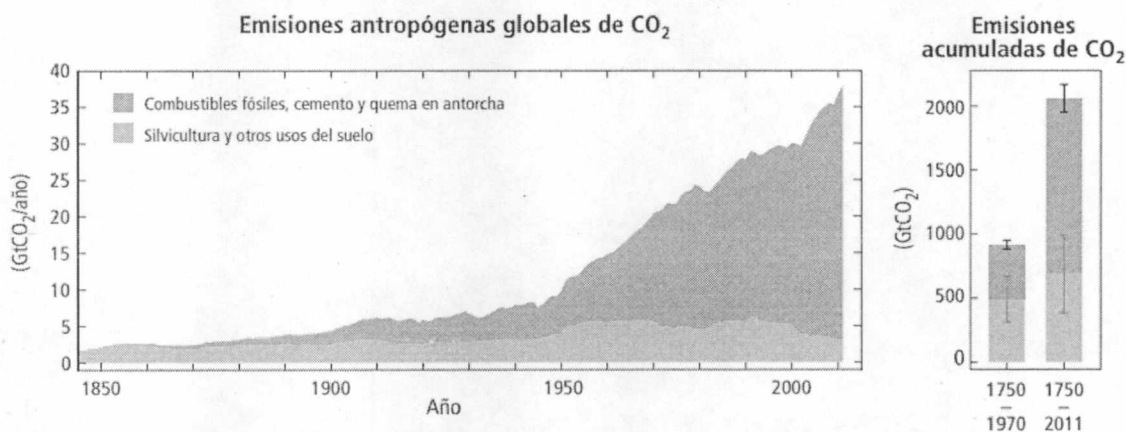


Figura 10. A la izquierda, se muestran las emisiones antropogénicas globales anuales de dióxido de carbono, medidas en gigatoneladas de CO₂ por año, procedentes de la combustión de combustibles fósiles, la producción de cemento y la quema en antorcha, y la silvicultura y otros usos del suelo, de 1750 a 2011. A la derecha, se muestran las emisiones acumuladas de CO₂ en los períodos 1750-1970 y 1750-2011.

El informe del IPCC concluye que cuanto mayor sea la perturbación de la actividad humana sobre el clima, mayores serán los riesgos de impactos graves, generalizados e irreversibles en las personas y los ecosistemas, y más duraderos serán los cambios en todos los componentes del sistema climático. El

informe destaca que la humanidad dispone de los medios para limitar el cambio climático y sus riesgos, y de muchas soluciones que permiten el continuo desarrollo económico y humano. Sin embargo, para estabilizar el aumento de la temperatura por debajo de 2 °C respecto de los niveles preindustriales será necesario un cambio radical y urgente del *status quo*. Según los cálculos, esa meta se alcanzaría si las emisiones acumuladas de CO₂ se mantuvieran por debajo de las 3650 gigatoneladas; hacia el año 2011, más de la mitad de esta cantidad ya había sido emitida.

Los recursos biobasados y su utilidad en la mitigación del cambio climático

La mitigación del cambio climático es la intervención antropogénica que tiene por objetivo la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero o la remoción de los gases ya emitidos. Una estrategia de mitigación viene dada por la sustitución de los productos derivados de recursos fósiles por productos derivados de recursos biobasados.

Tanto los recursos fósiles como los biobasados son materiales con alto contenido de carbono y proceden de seres vivos. No obstante, mientras que los recursos fósiles tienen su origen en procesos geológicos que actuaron durante millones de años en restos de seres vivos prehistóricos, los recursos biobasados derivan de biomasa, es decir, de plantas, animales, algas y microorganismos cuya existencia transcurrió recientemente, dentro de un periodo inferior a los 100 años.

La sustitución de los recursos fósiles por los biobasados ofrece dos ventajas relevantes. En primer lugar, los recursos biobasados son renovables, ya que pueden producirse con la agricultura; de esta manera, se encontraría una solución al inexorable agotamiento de los recursos fósiles. En segundo lugar, son climáticamente neutros.

La neutralidad climática es la característica de producir una emisión neta nula de dióxido de carbono. A través de la fotosíntesis y de la cadena trófica, los recursos biobasados están compuestos por carbono esencialmente antropogénico, proveniente de la atmósfera actual. Luego, la utilización de recursos biobasados para la fabricación de un producto implica una remoción de cierta cantidad de CO₂, lo cual mitiga el cambio climático. Si dicho producto fuera eventualmente combustionado, se liberaría una cantidad de CO₂ igual a la removida. Como resultado, el ciclo de vida del producto, desde la materia prima hasta la combustión, genera un aumento neto nulo en la cantidad de carbono atmosférico.

Actualmente, se conocen métodos para la obtención de químicos base a partir de biomasa. La siguiente tabla muestra una comparación de los volúmenes de químicos base generados a partir de ambos tipos de recursos:

Base/bulk chemical	Predominant feedstock	Annual production from fossil sources (ta ⁻¹) [11, 12]	Annual production from biomass (ta ⁻¹)
Ethene	Oil, gas	123 300 000	200 000 [13, 14]
Propene	Oil, gas	74 900 000	Pilot scale [15]
Butadiene	Oil, gas	10 200 000	Pilot scale [16]
Benzene	Oil	40 200 000	>100 [17]
Toluene	Oil	19 800 000	>100 [17]
Xylenes (o-, m-, p-)	Oil	42 500 000	>100 [17]
Methanol	syngas	49 100 000	340 000 [18]

Figura 11. Producción anual de los químicos base, medida en toneladas por año (ta⁻¹), según las fuentes de partida: recursos fósiles (2010) y biomasa (2012).

Al comparar el volumen de químicos base derivados de recursos fósiles con el volumen de químicos base derivados de biomasa, se observa que el primero excede largamente al segundo. La razón de esta disparidad radica en la mayor disponibilidad a bajo costo de los recursos fósiles.

La industria química biobasada sustituirá a la industria petroquímica cuando adquiera las siguientes capacidades: producir una cantidad y diversidad equivalente de químicos base -los siete mencionados y/u otros diferentes-; producir una cantidad y diversidad equivalente de productos finales -los existentes y/o nuevos-, con propiedades físicas y químicas adecuadas a los usos pretendidos. Diversos autores llaman plataformas biobasadas a los químicos base procedentes de biomasa.

Entre los materiales producidos a partir de una plataforma biobasada destaca el ácido poliláctico (PLA), un competidor promisorio del PET de origen fósil en envases y productos textiles. La plataforma biobasada desde la cual se produce el PLA es el ácido láctico, producido por la fermentación bacteriana de hidratos de carbono presentes en mazorcas y tallos de maíz, en hidrolizados de lignocelulosa y hemicelulosa y en la pulpa de mandioca, entre otras fuentes. Una vez obtenido el ácido láctico, una serie de transformaciones químicas permite la obtención del PLA, tal como muestra el siguiente esquema:

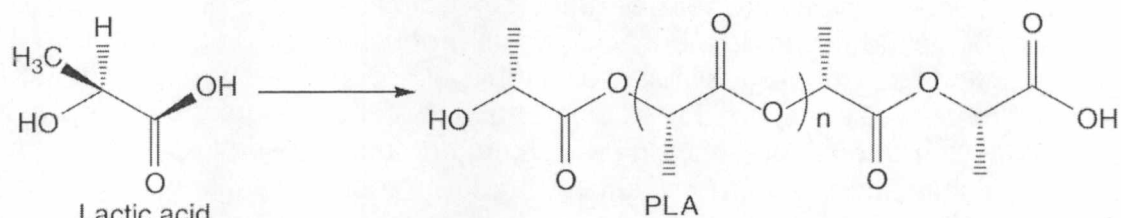


Figura 12. Polimerización del ácido láctico.

El PLA es un ejemplo de cómo puede producirse un material biobasado, con propiedades similares a las de algún material de procedencia fósil, a partir de una plataforma biobasada distinta de los siete químicos básicos típicos.

La generación de cierto commodity químico a partir de biomasa generalmente requiere una serie de reacciones químicas completamente

distinta. Así, por ejemplo, el siguiente esquema compara las secuencias de reacciones químicas requeridas para la producción del commodity étil acrilato desde recursos fósiles y biobasados:

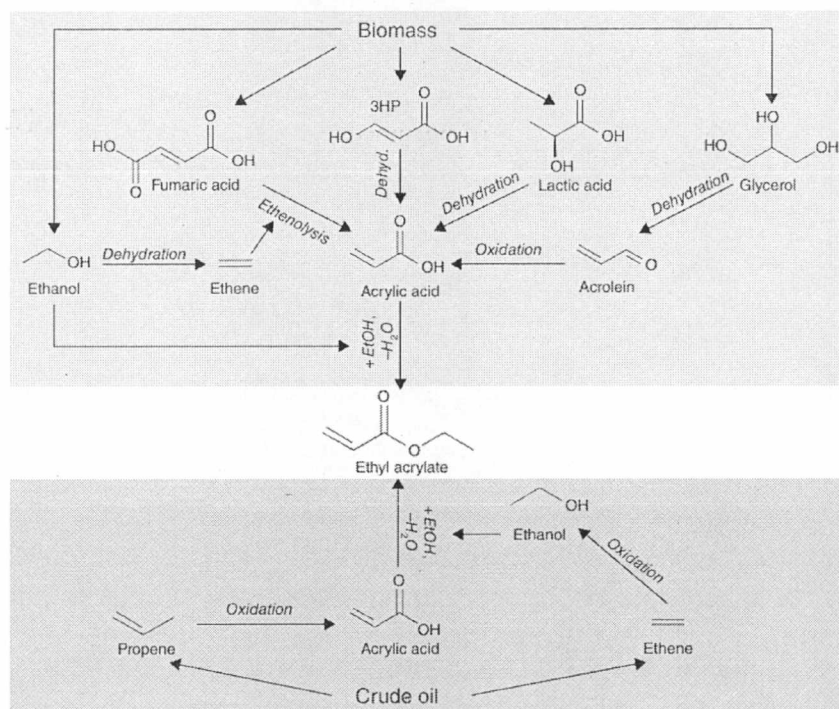


Figura 13. Comparación de las rutas de síntesis química del etilacrilato, según el recurso de partida: biomasa o petróleo crudo.

Cada flecha representa una única reacción química que gradualmente transforma una sustancia de partida en el commodity etil acrilato. En la secuencia superior, originada en biomasa, se observan las siguientes plataformas biobasadas: ácido fumárico, ácido 3-hidroxipropiónico (3HP) y ácido láctico; en la secuencia inferior, originada en petróleo crudo, se observan los siguientes químicos base: propeno y eteno.

Se comprende entonces que la sustitución de los productos de origen fósil por los de origen biobasado precisa una readecuación de los procesos químicos industriales realizados actualmente, lo que a su vez demanda investigación, inversión y tiempo.

En los ejemplos anteriores se hizo referencia exclusivamente a materiales biobasados completamente artificiales, es decir, derivados completamente de reacciones químicas realizadas por el ser humano. Sin embargo, es posible extraer materiales biobasados de la naturaleza, y utilizarlos directamente para diversas aplicaciones, a lo sumo con modificaciones físicas o químicas menores. Entre estos materiales se encuentran fundamentalmente las maderas y las fibras vegetales. El siguiente esquema plantea una clasificación de las fibras vegetales con aplicaciones de interés, basada en la localización de la fibra en la planta:

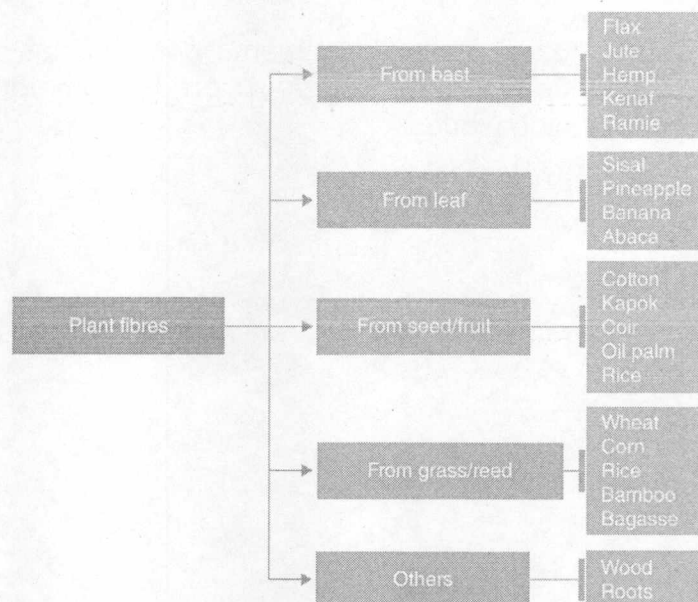


Figura 14. Fibras vegetales, clasificadas de acuerdo a la posición en la planta.

De los vegetales, de los exoesqueletos de artrópodos y de distintos animales es posible extraer materiales biobasados naturales con aplicaciones de interés. Este es el caso de la celulosa, la hemicelulosa, el almidón, la quitina, la lignina, la lana, la seda y diversas proteínas. Estos materiales son a menudo modificados químicamente para mejorar sus propiedades; así, por ejemplo, el quitosano deriva de la quitina.

Algunos de estos materiales biobasados naturales, fundamentalmente la hemicelulosa, la celulosa y el almidón, pueden obtenerse a muy bajo costo de subproductos o desechos de la industria alimenticia: tortas de prensa, tallos, pulpas y bagazos. Los productos derivados de estas fuentes son conocidos como agromateriales.

El almidón, a su vez, puede ser mezclado con un polímero artificial para obtener materiales termoplásticos de interés. Este es el caso de Mater-Bi, una familia de plásticos fabricados de esta manera por la empresa Novamont, los cuales alcanzaron un notable éxito comercial en la producción de bolsas, vajilla y juguetes, entre otros.

El contenido de carbono biobasado

Algunos productos no proceden de una única fuente, es decir, pueden provenir simultáneamente de recursos fósiles y de recursos biobasados. En estos casos, la masa de carbono del material es parcialmente biobasada y parcialmente fósil. Si el carbono orgánico es aquel que forma parte de compuestos con enlaces químicos carbono-carbono, se define como contenido de carbono biobasado -BCC, según su sigla en inglés- a la masa de carbono biobasado orgánico presente en el producto, expresado como un porcentaje de

la masa de carbono orgánico total. De este modo, un material que proviene enteramente de recursos biobasados presenta un contenido de carbono biobasado del 100%, mientras que el mismo porcentaje en un material que proviene totalmente de recursos fósiles vale 0%. Por su parte, un material que tenga origen en ambos tipos de recursos presenta un porcentaje que varía entre 0% y 100%, y que es más alto cuanto mayor es la masa de carbono biobasado utilizada para fabricarlo.

El siguiente esquema ilustra el concepto de contenido de carbono biobasado con el ejemplo de un material hipotético formado por PLA, de origen biobasado, y PP, de origen fósil:

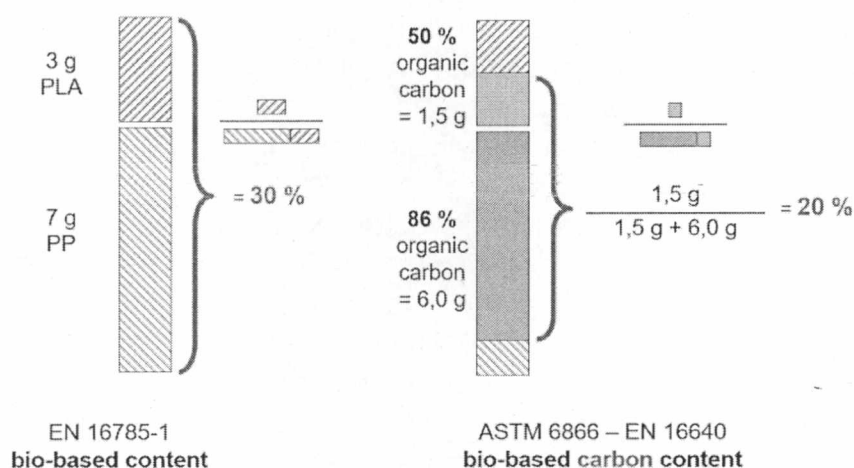


Figura 15. Comparación entre los conceptos de contenido biobasado y contenido de carbono biobasado, realizada sobre un material hipotético constituido por PP y PLA.

El material en cuestión tiene una masa total de 10 g, y está constituido por 7 g de PP y 3 g de PLA. Por causa de la presencia de otros elementos, de la masa total de PP, solo el 86% es carbono, de modo que 7 g de PP aportan unos 6 g de carbono orgánico. Análogamente, de la masa total de PLA, el 50% es carbono, por lo que 3 g de PLA aportan 1,5 g de carbono orgánico. En resumen: 10 g del material contienen 7,5 g de carbono orgánico (6 g + 1,5 g), de los cuales solo 1,5 g es de origen biobasado. Luego, el contenido de carbono biobasado se calcula como $(1,5g/7,5g)*100 = 20\%$.

El esquema muestra la diferencia conceptual entre el contenido de carbono biobasado con el de contenido biobasado. Este último es definido como la masa de origen biobasada, expresada como un porcentaje de la masa total del material. Entonces, si de los 10 g totales solo 3 g provienen de biomasa, el contenido biobasado se calcula como $(3g/10g)*100 = 30\%$. Si bien ambos resultados son distintos, están correlacionados; cuanto mayor sea la proporción de PLA en el material, mayor será el contenido biobasado y mayor será la masa de carbono biobasada, por lo que el contenido de carbono biobasado también será más elevado.

La norma ASTM D6866, titulada *Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis*, describe métodos analíticos para la determinación del contenido de carbono biobasado. Uno de estos métodos, la espectrometría de masas con acelerador, será explicado con detalle en capítulos posteriores.

Políticas y estrategias para una bioeconomía sustentable

La bioeconomía es la producción de recursos biobasados y su conversión en alimentos, energía y productos de diverso tipo. Una cadena de valor biobasada, entonces, comienza con la producción de materias primas biobasadas, continúa con la transformación en productos de mayor valor agregado y finaliza con la comercialización, incluyendo la participación de distintos actores sociales y económicos, así como de múltiples disciplinas científicas.

La bioeconomía se desarrolla actualmente de manera paralela a la economía basada en recursos fósiles, o bien actúa en forma adjunta o en tándem con ella, tal como se ha ejemplificado anteriormente. Como hace uso directo de recursos naturales -tierra, agua y nutrientes- y por lo tanto depende de la disponibilidad de los mismos, su sustentabilidad se encuentra en foco de debate. Una bioeconomía verdaderamente sustentable es aquella que hace un uso responsable y eficiente de los recursos naturales, al mismo tiempo que se ocupa de su conservación, restauración y reciclado. Por lo tanto, la sustentabilidad de la bioeconomía será alcanzada gracias a innovaciones tecnológicas y cambios socioeconómicos, entre otros factores, que permitan una agricultura simultáneamente más productiva y sustentable.

Por lo tanto, la sustitución de los productos de origen fósil por los biobasados no permite por sí sola el desarrollo de una bioeconomía sustentable. Puesto que los recursos biobasados provienen en general de la agricultura, es entonces indispensable que la agricultura sea también sustentable.

Además de los factores relacionados estrictamente con el medio ambiente, existe una multitud de factores competitivos, de origen social y económico, que deben encontrar una relación de compromiso entre sí para que una bioeconomía sustentable sea posible. El siguiente diagrama ilustra la complejidad de este desafío que enfrenta humanidad:

Un importante incentivo para el desarrollo de la bioeconomía es el fortalecimiento de la demanda de los productos biobasados. Un ejemplo de este enfoque es el *BioPreferred Program* del Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USDA). Creado por la *Farm Security and Rural Investment Act* del año 2002 y extendido por la *Agriculture Improvement Act* del año 2018, este programa tiene por objetivo la promoción de productos biobasados en Estados Unidos.

Los fabricantes y distribuidores afiliados a este programa pueden colocar una etiqueta en sus productos y/o envases, la cual comunica el contenido de carbono biobasado de los mismos y promueve el crecimiento de la conciencia social respecto de la necesidad de una economía sustentable. Además, ayuda a los consumidores informados a identificar los productos biobasados disponibles en el mercado.

La etiqueta del USDA BioPreferred Program presenta el siguiente aspecto:

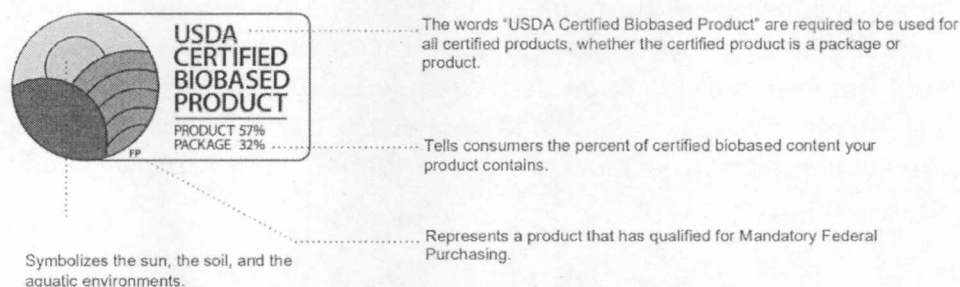


Figura 18. Etiqueta del USDA BioPreferred Program. Presenta información respecto del contenido biobasado del producto y/o de su envase.

La etiqueta informa el contenido de carbono biobasado del producto y/o de su envase. Su uso está aprobado por la USDA únicamente si el contenido de carbono biobasado supera un valor mínimo, variable según el producto o el envase. La verificación de este requisito debe realizarse de acuerdo a los procedimientos químicos y físicos estipulados en la norma ASTM D6866. Se prevé que la USDA incrementará paulatinamente a futuro el valor mínimo requerido, de modo que los productos y envases deberán elevar su contenido de carbono biobasado a fin de conservar la etiqueta.

La verificación del contenido biobasado es un servicio llevado cabo por laboratorios especialmente equipados para este fin. Un ejemplo es Beta Analytic, localizado en Miami, Florida, con oficinas en distintos países.

En línea con las políticas que impulsan el desarrollo de la bioeconomía, el Sello *BIOPRODUCTO ARGENTINO* es una distinción oficial que otorga el Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca a los productos biobasados de la industria nacional, elaborados con materias primas provenientes del sector agropecuario. Pueden solicitarlo las personas jurídicas y las personas humanas mayores de edad argentinas nativas o con residencia en el país: investigadores; empresas y emprendimientos; instituciones educativas. A los solicitantes que

cumplen con todos los requisitos necesarios se les otorga un sello para que sea utilizado en el empaque de los productos presentados.

Entre las distintas categorías del sello existe la de exportación, dirigida a productos con contenido de carbono biobasado comprobable científicamente y alguna característica de innovación y/o sostenibilidad. Actualmente no existe en el país un laboratorio capaz de proveer un servicio de cuantificación del carbono biobasado, por lo que los solicitantes del sello de exportación deben enviar muestras de sus productos a laboratorios de otros países.



Figura 19. Las diferentes presentaciones del Sello BIOPRODUCTO ARGENTINO.

Capítulo 3: La espectrometría de masas con acelerador

Fundamentos teóricos del transporte de haz

La espectrometría de masas con acelerador -AMS, según su sigla en inglés- es una técnica que incorpora un acelerador electrostático tandem para alcanzar una sensibilidad mucho mayor que la espectrometría de masas convencional. Resulta especialmente útil para la detección de isótopos escasos, de extenso período de semidesintegración.

Con un período de semidesintegración de 5730 años y un R_{14} del orden de 10^{-12} en seres vivos, el C-14 es el isótopo más cuantificado por AMS desde su surgimiento, a fines de los años 70. A diferencia de técnicas basadas en la detección del decaimiento radioactivo del C-14, como el centelleo líquido, AMS permite el conteo de iones atómicos de C-14 con alta precisión y en pocos minutos, consumiendo unos pocos miligramos de muestra original. El centelleo líquido, en cambio, requiere un tiempo de medición de varias horas y una muestra de mayor masa para alcanzar una precisión semejante.

La espectrometría de masas convencional no es adecuada para la detección de C-14. Las interferencias isobáricas dadas por iones atómicos de N-14 y iones moleculares como $^{13}\text{CH}^-$, $^{12}\text{CH}_2^-$, $^{12}\text{CD}^-$ y $^7\text{Li}_2^-$ son relativamente abundantes y enmascaran a los iones atómicos de C-14.

AMS supera las limitaciones de la espectrometría de masas convencional gracias a las siguientes características: emplea una fuente de iones negativos, la cual, a diferencia de una fuente de iones positivos, no produce la interferencia isobárica N-14; elimina las interferencias isobáricas moleculares en un fenómeno conocido como *stripping*, que ocurre al cabo de una primera etapa de aceleración; identifica iones atómicos luego de una segunda etapa de aceleración.

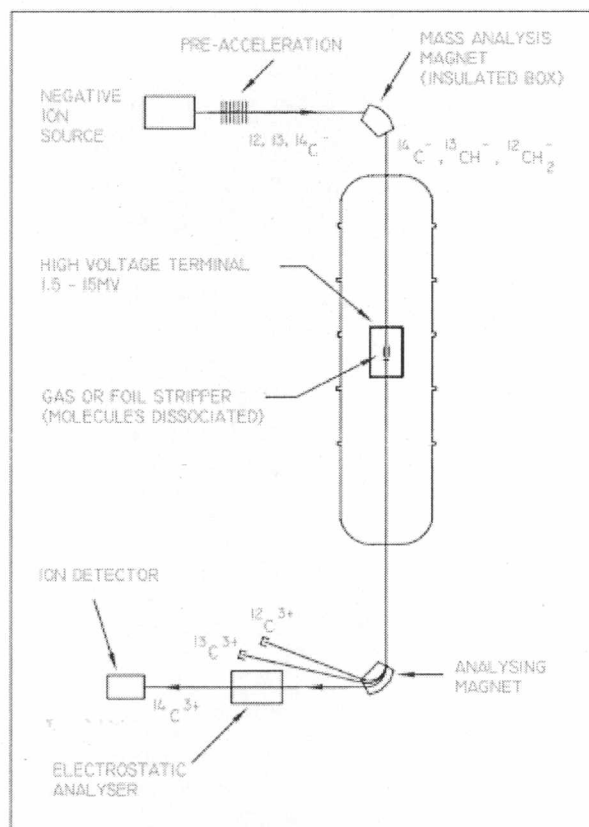


Figura 20. Componentes esenciales de un sistema AMS: fuente de iones, imán inyector, tanque de aceleración, imán analizador, analizador electrostático y detector. Mientras el C-14 es transmitido a través del imán y sigue una trayectoria al detector, el C-12 y el C-13 son cuantificados en dos copas de Faraday situadas convenientemente.

Los iones atómicos C-14 se generan en la fuente de iones -junto con iones atómicos de los isótopos estables y los iones moleculares mencionados- y viajan a lo largo de una trayectoria que atraviesa distintos componentes del sistema y finaliza en el detector. La configuración coordinada de estos elementos, lograda por el ajuste de una serie de campos eléctricos y magnéticos, es la que permite descartar las interferencias para que solamente el C-14 alcance el detector; este ajuste es lo que se conoce como la sintonización del haz. En tanto, el C-12 y el C-13 son medidos en sendas copas de Faraday, situadas perpendicularmente a la trayectoria de estos isótopos.

El material colocado en el cátodo de la fuente de iones es polvo de grafito, el cual se obtiene del material a analizar por medio de un proceso químico conocido como grafitización, descrito en el siguiente capítulo.

Los iones generados en la fuente por sputtering de cesio, todos con la carga de un electrón, son preacelerados hasta alcanzar una energía de unas

decenas de keV, formando un haz de partículas. Un primer imán, llamado inyector, selecciona la masa de los iones en el haz de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$(BR_I)^2 = \frac{2mE}{q^2} \text{ (Ecuación 3)}$$

R_I es el radio de curvatura del imán; B es el campo magnético del imán; E es la energía de la partícula; q es el estado de carga; m es la masa; el producto BR_I recibe el nombre de rigidez magnética. Como las partículas del haz tienen la misma carga y aproximadamente la misma energía, y como R es una constante que depende de la geometría del imán, el ajuste del valor de B permite solamente el paso de las partículas de masa m a través del imán; el resto, se absorbe en las paredes del mismo, tal como se indica a continuación:

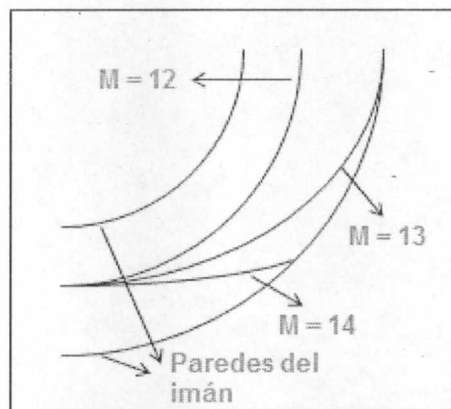


Figura 21. Ajuste del campo magnético para que solamente las partículas de masa 12 formen parte del haz a la salida del imán inyector. Las partículas de otra masa describen trayectorias distintas y son excluidas del haz.

El haz es posteriormente acelerado hacia el terminal de alta tensión, cargado positivamente y aislado en el interior del tanque. Allí, los iones colisionan a alta velocidad contra un material llamado *stripper*, el cual puede ser sólido - típicamente una fina lámina de carbono- o gaseoso -suele utilizarse helio-. Esta colisión produce un fenómeno denominado *stripping*, cuyas consecuencias son las siguientes: todos los iones moleculares son disociados en iones atómicos; todos los iones atómicos, los formados en la fuente de iones y los formados por disociación de los iones moleculares, adquieren carga positiva. El estado de carga de los nuevos cationes no es único, sino que se comporta de acuerdo a una distribución de probabilidad que depende de la tensión del terminal.

A continuación, los cationes son repelidos por el terminal, en una segunda etapa de aceleración. Por lo tanto, a la salida del tanque, la energía E' de los iones viene dada por la siguiente expresión:

$$E' = \frac{m'}{m} E + \left(q' + \frac{m'}{m} \right) \phi e \text{ (Ecuación 4)}$$

E es la energía al salir de la fuente de iones, que sería idéntica para todos los iones si la fuente fuera perfectamente monocromática; e es la carga de un electrón; ϕ es el potencial eléctrico del terminal, medido con respecto a tierra en voltios, de manera que ϕe es la energía que adquiere un ion desde la entrada del tanque hasta el *stripper*; q' es el estado de carga del ion luego del *stripping*; m y m' son las masas del ion antes y después de experimentar *stripping*, respectivamente. Por lo tanto, la energía que tiene un ion poliatómico justo antes de llegar al *stripper* es $E + \phi e$, y $(E + \phi e)m'/m$ es la fracción de energía que tiene cada uno de sus átomos constituyentes. Una vez ocurrido el *stripping*, el ion monoatómico resultante adquiere una cantidad adicional de energía igual a $\phi e q'$ en la segunda etapa de aceleración. Así, por ejemplo, un ion atómico $^{12}\text{C}^{2+}$ derivado del ion molecular $^{12}\text{CH}_2^+$, tiene, a la salida del tanque, una cantidad de energía igual a: $(12/14)E + [(12/14)+2]\phi e = (6/7)E + (20/7)\phi e$. En cambio, en el caso de un ion atómico $^{14}\text{C}^+$ que por *stripping* se convierte en $^{14}\text{C}^{4+}$, $m' = m$ y la energía a la salida del tanque es $E + 5\phi e$. El valor de ϕ permanece constante en todo el proceso, y adopta valores entre los 500 kV y los 5 MV dependiendo del diseño del espectrómetro de masas con acelerador.

Observar que, a diferencia de lo que ocurre antes del ingreso al tanque de aceleración, donde prácticamente sólo hay diferencias de masa, a la salida del tanque las partículas difieren en masa, carga y energía. Por lo tanto, se hace necesario un segundo imán, llamado analizador, que permite el paso de partículas que satisfagan una ecuación semejante a la anterior:

$$(B'R_A)^2 = \frac{2m'E'}{q'^2} \text{ (Ecuación 5)}$$

B' y R_A son el campo magnético y el radio de curvatura del imán, respectivamente. Por lo tanto, el ajuste del valor de B' permite que solo sigan camino al detector, a través del imán, aquellas partículas cuyos valores m' , E' y q' satisfacen esta relación.

Cuando en el imán inyector se selecciona la masa 14, al imán analizador llegan tres tipos de iones atómicos de carbono: los iones $^{12}\text{C}^{n+}$, derivados del ion molecular $^{12}\text{CH}_2^+$, los iones $^{13}\text{C}^{n+}$, derivados del ion molecular $^{13}\text{CH}^+$; y los iones $^{14}\text{C}^{n+}$. La letra n representa a un estado de carga arbitrario comprendido entre 1 y 6. Por lo tanto, con el propósito de que solo los iones de C-14 lleguen al detector, se selecciona B' tal que, para valores fijos y conocidos de R' , E y ϕ , $m' = 14$, $n = q'$ y $E' = E + (1+q')\phi e$. Sin embargo, algunos iones $^{12}\text{C}^{n+}$ y $^{13}\text{C}^{n+}$ tienen energías tales que su rigidez magnética resulta similar a la de los iones $^{14}\text{C}^{q'+}$; por lo tanto, son capaces de alcanzar el detector y producir una sobreestimación en el conteo de C-14. Este fenómeno ocurre principalmente por dos razones: la fuente de iones no es perfectamente monocromática; las colisiones que experimentan los iones, entre sí y contra las paredes internas del sistema, producen ganancias y pérdidas energéticas. Por lo tanto, algunas partículas tienen valores de E' que permiten el paso a través del imán.

La mayor parte de los iones $^{12}\text{C}^{n+}$ y $^{13}\text{C}^{n+}$ que todavía persisten en el haz es filtrada por medio de un deflector electrostático, colocado antes del detector y a continuación del imán analizador. Esto sucede de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\varepsilon R_D = \frac{2E'}{q'} \text{ (Ecuación 6)}$$

R_D es el radio de curvatura del deflector; ε es el campo eléctrico entre las placas del deflector; el producto εR_D recibe el nombre de rigidez eléctrica. Por lo tanto, el ajuste del valor de ε permite que solo sigan camino al detector, a través del deflector, aquellas partículas cuyos valores E' y q' satisfacen esta relación.

Al alcanzar el detector, el haz todavía presenta iones que, por sus valores de rigidez eléctrica, son capaces de atravesar el deflector electrostático. Sin embargo, pueden ser separados de los iones $^{14}\text{C}^{q'+}$ en el propio detector gracias a diferencias en el número atómico, en la masa y en la energía.

Fundamentos teóricos de la detección

Una cámara de ionización consiste en un volumen ocupado por un gas como el isobutano. El haz ingresa al mismo a través de una ventana constituida por una fina lámina de un material llamado mylar. A medida que el haz se adentra en la cámara, la energía de las partículas es entregada a las moléculas del gas para la producción de pares ión-electrón. La pérdida de energía por unidad de camino experimentada por iones de alta energía viene dada por la ecuación simplificada de Bethe-Bloch:

$$\frac{dE'}{dx} \propto \frac{m'Z^2}{E'} \text{ (Ecuación 7)}$$

Z es el número atómico del ion. Los electrones derivados de la interacción del haz con el gas son colectados en dos ánodos situados en forma paralela a la trayectoria del haz, tal como se indica a continuación:

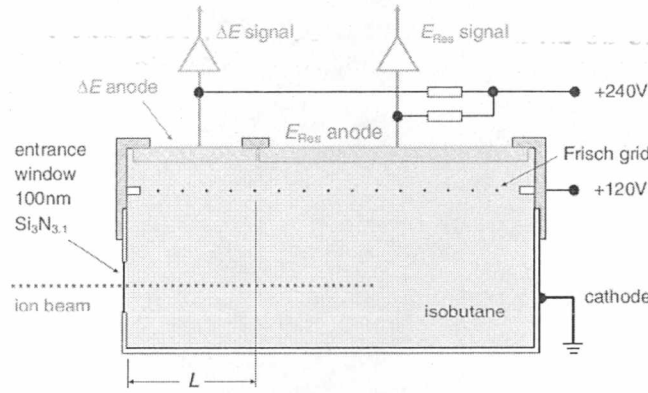


Figura 22. Esquema de una cámara de ionización, con dos ánodos colocados paralelamente al camino del haz. Cada ánodo colecta solamente la carga de los electrones generados en el espacio ubicado justo debajo de él, formándose dos señales.

Puesto que la dirección del campo eléctrico es perpendicular al haz, cada ánodo colecta la carga de electrones generados en el volumen de gas ubicado inmediatamente debajo de él, y las señales generadas son amplificadas electrónicamente. La señal producida en el primer ánodo, $\Delta E'$, es proporcional a la integral de la ecuación anterior en la longitud L del ánodo:

$$\Delta E' \propto \int_0^L \frac{m'Z^2}{E'} dx \text{ (Ecuación 8)}$$

El segundo ánodo presenta una longitud suficientemente extensa como para que los iones se frenen completamente bajo de él. Por lo tanto, la señal producida en el segundo ánodo, E_{res} , la energía residual de los iones, viene dada por la siguiente expresión:

$$E_{res} \propto \int_L^{L_{max}} \frac{m'Z^2}{E'} dx \text{ (Ecuación 9)}$$

L_{max} es la máxima distancia recorrida por los iones hasta frenarse, en el volumen del segundo ánodo. Cada evento de detección tiene asociado, entonces, un par de señales $\Delta E'$ y E_{res} . El procesamiento digital de las mismas permite la construcción de un espectro como el que sigue:

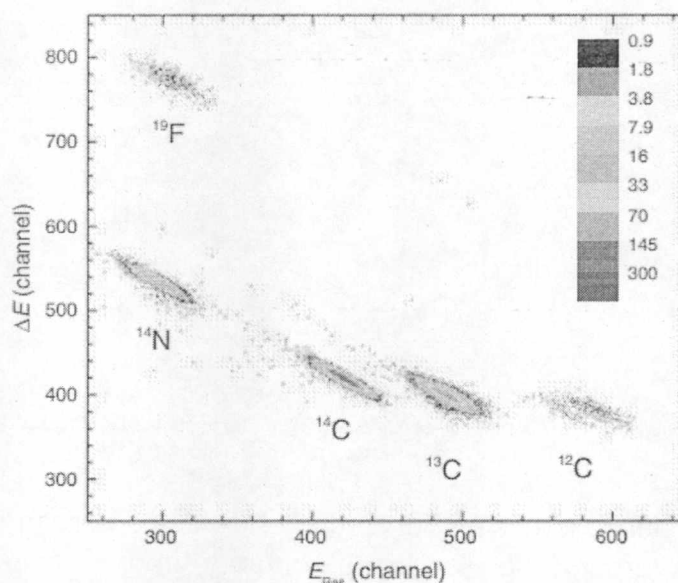


Figura 23. Espectro de $\Delta E'$ versus E_{res} . La densidad de eventos de detección en cada zona del espectro está representada por una escala cromática logarítmica.

Se observan distintas regiones de eventos, cada una de ellas asociada a un ion. A pesar de las sucesivas etapas de filtración, la mayoría de los iones que alcanzan el detector no son de C-14. No obstante, la separación de las regiones es lo suficientemente clara para contar los átomos de C-14 en la región correspondiente sin cometer error por exceso.

Cuando en el imán inyector se selecciona la masa 13, al imán analizador llegan dos tipos de iones atómicos de carbono: los iones $^{12}\text{C}^{n+}$, derivados del ion molecular $^{12}\text{CH}^+$, y los iones $^{13}\text{C}^{n+}$. Si se selecciona la masa 12, en cambio, al imán analizador solamente llegan iones atómicos de carbono del tipo $^{12}\text{C}^{n+}$.

Puesto que el valor de B' se elige siempre para que solo los iones $^{14}\text{C}^{q+}$ sigan al detector, la selección de la masa 13 en el imán inyector hace que los iones $^{13}\text{C}^{q+}$ emerjan del imán analizador con una trayectoria cuyo radio de curvatura es menor que R' . Similarmente, la selección de masa 12 en el imán inyector hace que los iones $^{12}\text{C}^{q+}$ salgan del imán analizador con un radio de curvatura aún menor. Dos copas de Faraday, ubicadas perpendicularmente a los radios de curvatura asociados a ambas masas, permiten medir las corrientes asociadas a los iones $^{13}\text{C}^{q+}$ y $^{12}\text{C}^{q+}$, respectivamente. Las distancias existentes entre las copas de Faraday y la trayectoria descrita por el C-14 son elegidas para medir el mismo estado de carga, q^+ , de ambos iones.

La interferencia isobárica del C-13, el ion $^{12}\text{CH}^+$, es suprimida por *stripping* del mismo modo que las interferencias isobáricas del C-14. De este modo, se evita una sobreestimación del C-13 en la copa de Faraday.

En síntesis, manteniendo constante el campo magnético del imán analizador, la selección secuencial de las masas 12, 13 y 14 en el imán inyector permite: la medición de las corrientes asociadas al C-12 y al C-13 en copas de

Faraday fuera de eje, a un lado del imán analizador; el conteo de C-14 en el detector. La medición de los tres isótopos en cada cátodo es necesaria para cálculos posteriores.

Mini Carbon Dating System - MiCaDaS

El sistema MiCaDaS es un espectrómetro de masas con acelerador, específicamente diseñado y fabricado por la empresa suiza Ion Plus para la medición de los isótopos del carbono. Es compacto, con una huella de apenas 3,2 m x 4,6 m, y su operación está casi totalmente automatizada. Se muestra en la siguiente figura:

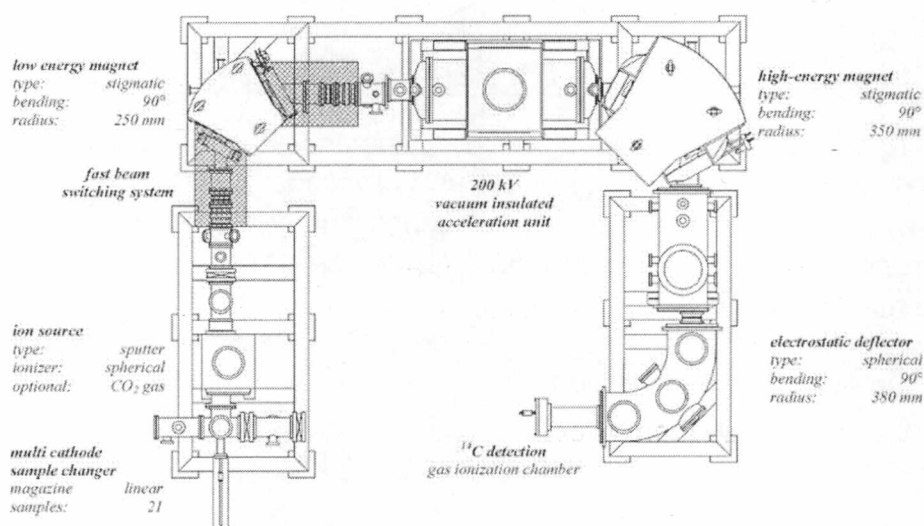


Figura 24. Sistema MiCaDaS

El control del MiCaDaS se realiza a través de un software que permite configurar: la fuente de iones; los imanes inyector y analizador; el deflector electrostático; el voltaje del terminal de alta tensión; los elementos asociados a la óptica del haz -steerers y lentes Einzel-; los elementos asociados al sistema de vacío -bombas mecánicas y turbomoleculares-.

La fuente de iones contiene un magazine, es decir, una barra metálica con posiciones para 23 cátodos portadores de grafito. La totalidad del magazine es medido durante siete pasadas. En una pasada, cada cátodo se mide durante diez ciclos de un minuto de duración. En un ciclo, se produce la medición cuasi simultánea de los tres isótopos; esto significa que la mayor parte del tiempo se destina al conteo de C-14 en el detector, mientras que la medición de las corrientes de C-12 y C-13 se produce instantáneamente, como si los tres isótopos se midieran casi al mismo tiempo. La medición se realiza en el estado de carga +1, es decir, $q' = +1$.

Además de cátodos con el grafito proveniente de las distintas muestras de interés, el magazine contiene grafito derivado de materiales blancos y

estándares. La utilidad de estos materiales será analizada en un capítulo posterior.

Por lo tanto, si cada pasada dura unos 230 minutos cada una, el magazine habrá sido completamente medido al cabo de unas 27 horas. De esta manera, se obtiene un amplio conjunto de datos, el cual permite informar resultados con una estadística confiable.

Una vez introducido el magazine y realizada la sintonización del haz, el equipo funciona de manera automática y no requiere la atención de un operador. Durante el tiempo de medición, los campos magnéticos de los imanes inyector y analizador permanecen constantes. En el imán inyector, un dispositivo conocido como *bouncer* produce un campo eléctrico que oscila con una frecuencia constante. Este fenómeno es el que selecciona, de manera secuencial y automática, las masas 12, 13 y 14 durante cada ciclo.

El procesamiento de datos en el MiCaDaS

El software de procesamiento de datos asociado al MiCaDaS es conocido como BATS, capaz de corregir errores sistemáticos originados en las siguientes causas: derivas temporales de las relaciones isotópicas medidas; variaciones en la corriente del haz que emerge de la fuente de iones; eventos que no pueden ser identificados.

BATS transforma las corrientes de C-12 y C-13 en cuentas de C-12 y C-13 según la siguiente expresión:

$$N_{12/13}^0 = Co_{12/13} x \frac{T}{e} \text{ (Ecuación 10)}$$

Co_{12} y Co_{13} son las corrientes medidas de C-12 y C-13, respectivamente; N_{12}^0 y N_{13}^0 son las cuentas de C-12 y C-13 asociadas a esas corrientes; e es la carga del electrón; T es el tiempo destinado en cada ciclo al conteo de C-14 en el detector. Se asume que las corrientes de C-12 y C-13 que hipotéticamente podrían medirse durante T permanecen iguales a los valores instantáneos registrados en el ciclo.

Por lo tanto, las relaciones isotópicas R_{13}^0 y R_{14}^0 de cada ciclo, necesarias para la determinación del contenido de carbono biobasado, son calculadas de la siguiente manera:

$$R_{13}^0 = \frac{N_{13}^0}{N_{12}^0} \text{ (Ecuación 11)}$$

$$R_{14}^0 = \frac{N_{14}^0}{N_{12}^0} \text{ (Ecuación 12)}$$

Puesto que cada cátodo es medido unas siete veces en diez ciclos por vez, se calculan unos setenta valores de R^{0}_{13} y R^{0}_{14} por cátodo. BATS obtiene valores medios corregidos de estas cantidades y las utiliza para calcular el porcentaje de carbono moderno (pMC) de cada muestra de interés junto con su incertidumbre. Todos estos valores son mostrados por BATS en tiempo real, durante la medición del magazine.

El concepto de pMC, así como su relación con R^{0}_{13} y R^{0}_{14} , serán tratados en un capítulo posterior.

Capítulo 4: La preparación química

La grafitización en sistemas manuales

El objetivo de la preparación química es que todos los átomos de carbono presentes en un material formen parte de la misma sustancia pura: polvo de grafito. Tal como se mencionó previamente, el polvo de grafito es introducido en una fuente de iones para su análisis por AMS.

Los procedimientos de la preparación química dependen estrechamente de la matriz en la que se encuentren originalmente los átomos de carbono. En esta sección se consideran procedimientos que trabajan con carbono orgánico, es decir, carbono unido a compuestos orgánicos.

Las masas de las sustancias y el volumen del instrumental empleados en la preparación química están ajustados para obtener aproximadamente 1 mg de polvo de grafito, el cual termina prensado dentro del cátodo de la fuente de iones.

Es frecuente que la matriz sea químicamente compleja. Este es el caso de huesos, carbones, maderas, semillas y sedimentos, es decir, muestras que generalmente son de interés arqueológico. Este tipo de muestras requiere procedimientos adicionales que no son mencionados en esta sección y que deben realizarse previamente a los que se describen a continuación.

En una primera instancia, se obtiene dióxido de carbono por combustión del material original. Esta combustión puede efectuarse por medio de la siguiente secuencia: se calienta un tubo de cuarzo a 900 C durante tres horas, a fin de eliminar cualquier vestigio de contaminación carbonácea; con el uso de un soplete, se sella al vacío el material original dentro del tubo de cuarzo, junto con un exceso de óxido cúprico y un alambre de plata; se introduce el tubo en una mufla a 900 C durante tres horas. La descomposición del óxido cúprico genera oxígeno en cantidad suficiente para producir la combustión, mientras que el alambre de plata retiene el azufre y el cloro que pudieran haberse generado y que podrían interferir con la reacción posterior.

En una segunda instancia, el dióxido de carbono debe ser separado de otros gases: el vapor de agua y el nitrógeno, también productos de la combustión; el exceso de oxígeno proveniente del óxido cúprico. La purificación del dióxido de carbono puede realizarse criogénicamente en un dispositivo conocido como línea de grafitización, cuyo esquema se ilustra en la siguiente figura:

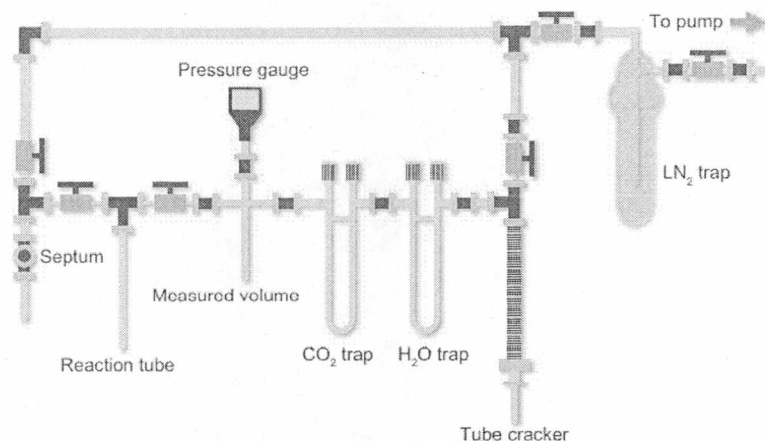


Figura 25. Esquema de una línea de grafitización.

Una bomba mecánica hace vacío dentro de la línea. Luego, el tubo es introducido en el quebrador, a fin de romper el cuarzo y liberar los gases atrapados en su interior. Mientras que el vapor de agua es solidificado en una trampa sumergida en un baño de hielo seco y alcohol, a una temperatura de -78°C , el dióxido de carbono es solidificado en una segunda trampa sumergida en un baño de nitrógeno líquido, a -196°C . El oxígeno y el nitrógeno permanecen en forma gaseosa, de modo que son evacuados por la bomba.

Se retira el baño de nitrógeno líquido de la trampa y se permite la expansión del dióxido de carbono dentro de la línea. Luego, este es atrapado del mismo modo dentro de un volumen conocido, donde se mide la presión. Con estos datos y la temperatura, se calcula la masa de dióxido de carbono producida en la combustión por medio de la ecuación de los gases ideales. Finalmente, se atrapa aproximadamente 1 mg de carbono en forma de dióxido de carbono dentro del tubo de reacción, donde ocurre la grafitización propiamente dicha.

Distintas reacciones químicas producen la reducción del dióxido de carbono purificado sobre la superficie de un metal que actúa como catalizador. Los agentes reductores más comunes son el zinc y el hidrógeno, mientras que los catalizadores típicos son polvos de hierro o cobalto. La reacción requiere una temperatura de al menos 500°C , y puede ocurrir tanto dentro de un recipiente conectado a la línea, aislado por una válvula cerrada, como en un recipiente sellado con soplete.

El dióxido de carbono purificado en la línea de la figura anterior es grafitizado en un reactor sellado con soplete como el que sigue:

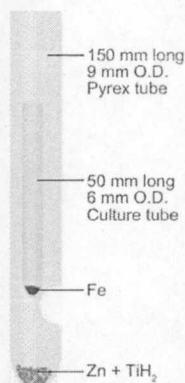
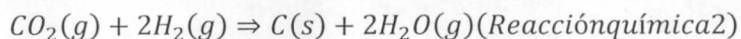


Figura 26. Esquema de un reactor de grafitización.

El reactor sellado es colocado en un horno durante varias horas. A la temperatura de reacción, el hidruro de titanio libera hidrógeno gaseoso que, al reducir el dióxido de carbono a grafito, se transforma en agua gaseosa. El zinc, por su parte, no sólo reduce al dióxido de carbono, sino que además reduce a hidrógeno el agua gaseosa, lo que realimenta la grafitización hasta su completación; de otro modo, el agua retrasaría la reacción al disminuir la probabilidad de encuentro entre las moléculas de dióxido de carbono e hidrógeno, además de que alteraría la composición del grafito. Así, el grafito termina formado sobre la superficie del polvo de hierro, situado en el tubo interno visto en la figura, y queda listo para ser prensado en el cátodo de la fuente de iones.

La reacción de grafitización más ampliamente difundida es la que utiliza solo hidrógeno como reductor y hierro en polvo como catalizador:



Tal como puede apreciarse en esta sección, la grafitización llevada a cabo en una línea es muy laborioso y demanda mucho tiempo. El sistema automático que se describe en la sección siguiente permite superar estas dificultades.

El sistema de grafitización automatizado EA-AGE3

El sistema EA-AGE3 es un dispositivo específicamente diseñado y fabricado por la empresa suiza Ion Plus para la ejecución automática y secuencial de la mayoría de las operaciones de la grafitización vía software.

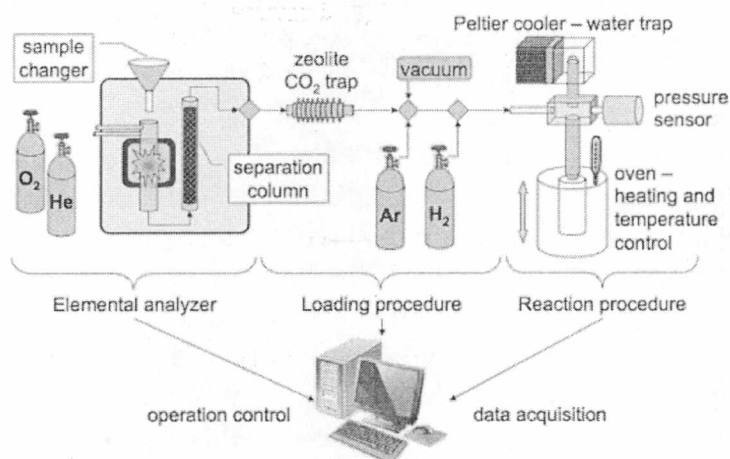


Figura 27. Esquema del sistema EA-AGE3.

El sistema EA-AGE3 está integrado por dos módulos: el analizador elemental y el equipo de grafitización automático (EA y AGE3 de acuerdo a sus siglas en inglés, respectivamente). En el módulo del EA ocurre la combustión del material original, mientras que en el AGE3 sucede la conversión a grafito.

El EA es un gabinete cúbico que cuenta con ochenta cavidades en su parte superior, dispuestas en forma circular. Los materiales a combustionar son prensados manualmente dentro de láminas de aluminio o estaño para formar bolas, las cuales son colocadas dentro de estas cavidades, tal como se muestra en las siguientes imágenes:



Figura 28. Procedimiento para la confección de una bola que contiene material a grafitizar.

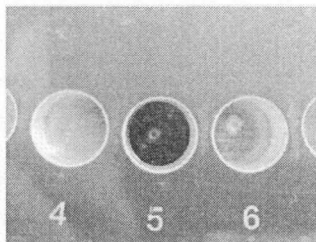


Figura 29. Introducción de las bolas de aluminio o estaño en las cavidades del EA.

La formación de las bolas es un procedimiento que sigue los siguientes criterios y cuidados generales:

- Como material para preparar una bola, el aluminio es más barato que el estaño, pero también más frágil y menos maleable. En caso de usar aluminio, la recomendación de utilizar pinzas sin estrías en la punta para cerrar la bola es fundamental. El estaño es aconsejable para muestras difíciles de combustionar, ya que transmite el calor más eficazmente; por lo tanto, es útil para cualquier muestra.
- Cumplir con las mínimas cantidades de cada material para obtener 1 mg de grafito al finalizar la grafitización. Evitar añadir masa extra, o de lo contrario será necesario un mantenimiento más frecuente del EA.
- Utilizar dos pinzas: una, con estrías en la punta, para cerrar la bola sobre el material; la otra, sin estrías en la punta, para compactarla. Las estrías resultan útiles para aferrar la bola mientras es compactada, pero pueden producir la ruptura del aluminio o del estaño cuando se intenta cerrar la bola.
- Una vez que la masa en el interior del aluminio o del estaño es la deseada, armar la bola. Tomarla con la pinza y golpearla contra la superficie para verificar que su contenido permanece en el interior. Una vez hecho esto, tomar nota de la masa en el tubo eppendorf que aloja la bola.
- Verificar que no se produzca adherencia de material a la superficie externa de la bola.
- No reintroducir en la bola material que pudiera haberse escapado.
- La limpieza de la superficie de trabajo se mantiene con papel de precisión, etanol y soplador de polvo. Se realiza cada vez que se trabaja con un nuevo material a grafitizar, a fin de evitar la contaminación cruzada.
- Mantener cerrado la mayor cantidad de tiempo posible el frasco que contiene el patrón de ácido oxálico. De otro modo es posible que, debido a su higroscopicidad, se contamine con la humedad del ambiente. Por la misma razón es conveniente que sea almacenado al vacío.

El EA es alimentado continuamente por dos gases: oxígeno y helio. El oxígeno combustiona el material contenido en cada bola, mientras que el helio actúa como gas *carrier*, arrastrando en una corriente a los gases generados en el EA.

El interior del EA contiene los siguientes componentes: un tubo de combustión, donde ingresa la bola y se produce la combustión; un tubo de reducción, donde los óxidos de nitrógeno generados en la combustión son reducidos a nitrógeno; una columna cromatográfica que separa los productos de combustión y reducción, acoplada a un detector de conductividad térmica; dos tubos rellenos con óxido de fósforo, situados antes y después de la columna, que retienen el agua gaseosa. Un esquema del interior del EA se muestra a continuación:

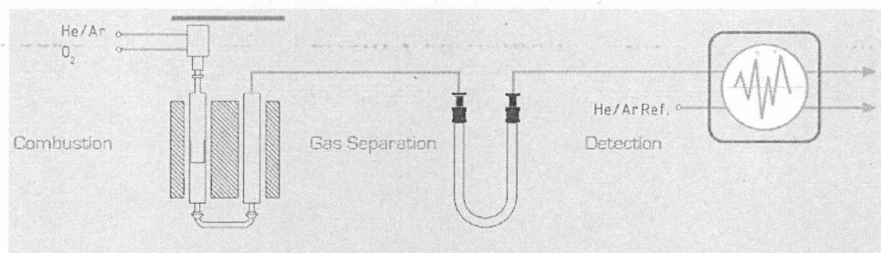


Figura 30. Esquema del interior del EA. Notar que los tubos de combustión y de reducción, conectados entre sí, se ubican en sendos hornos, los cuales operan a diferentes temperaturas.

Una vez introducidas las bolas en las cavidades, se coloca un aro de acrílico que evita el ingreso de partículas contaminantes, tal como se muestra en la siguiente figura:



Figura 31. Aro acrílico que aísla el interior de las cavidades del medio ambiente.

El círculo de cavidades funciona como *carrousel*, es decir, tiene la propiedad de rotar. A medida que se produce la rotación, cada cavidad queda sucesivamente, una tras otra, por encima del orificio de acceso al tubo de combustión. En este momento, una válvula esférica captura y retiene la bola en su interior, al tiempo que el flujo de helio purga el aire que entra con la bola. Luego, la válvula libera a la bola dentro del tubo, donde ingresa oxígeno y se produce la combustión. Arrastrados por la corriente de helio, los gases de combustión avanzan al tubo de reducción, donde los óxidos de nitrógeno se reducen a nitrógeno. A continuación, la columna cromatográfica separa por temperatura a los gases.

El detector de conductividad térmica se sitúa a la salida de la columna, mientras que hay medidores de flujo de helio en la entrada del EA y en el detector. Además, hay un medidor de flujo de oxígeno en la entrada del EA y la columna cuenta con un medidor de temperatura. La evolución temporal de las señales emitidas por el detector y estos medidores puede visualizarse en el software de control del EA, tal como se muestra en la siguiente figura:

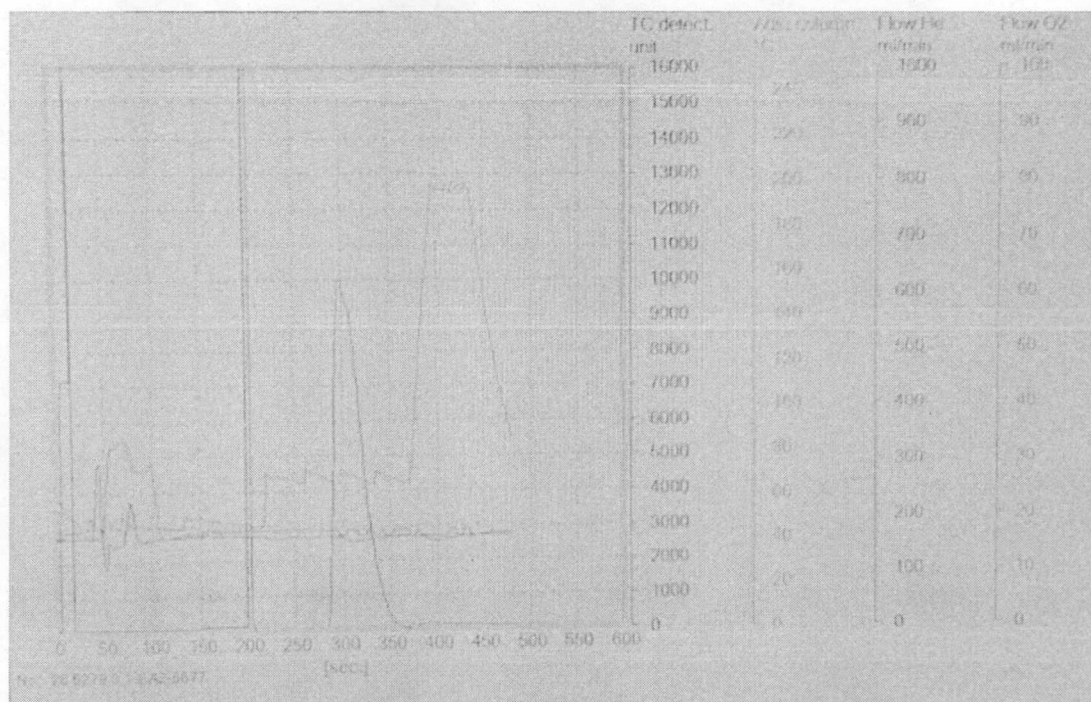


Figura 32. Señales registradas en el detector de conductividad térmica y en los medidores de flujo y temperatura. Entre los 50 y los 100 segundos, se inyecta la cantidad de O_2 que produce la combustión. No hay pico asociado a N_2 , lo que indica que no hay nitrógeno en el material combustionado.

La curva roja corresponde a la temperatura de la columna, y siempre pasa por los mismos sucesivos escalones de temperatura: 40 C, 60 C y 200 C. Esta programación de temperatura permite la detección secuencial de los gases en el siguiente orden: nitrógeno, dióxido de carbono y agua.

La curva negra corresponde a la señal del detector de conductividad térmica. En primer lugar, aparece un pico alto y delgado, llamado *autozero* en el software. A la derecha de éste se detecta el nitrógeno, único gas que no es retenido por la columna; el pico asociado al mismo aparece mientras la temperatura es de unos 40 C, flanqueado por dos cruces rojas. Una vez detectado, el nitrógeno es evacuado del sistema por la bomba de vacío. No hay pico asociado a N_2 en la figura, lo que indica que no hay nitrógeno en el material.

Luego, justo antes de que la temperatura de la columna ascienda a unos 60 C, aparece un segundo *autozero*, a la derecha del cual se detecta la salida de dióxido de carbono. Mientras la temperatura permanece aproximadamente en ese valor, aparece el pico asociado a este gas, también flanqueado por cruces rojas semejantes. Finalmente, la temperatura se eleva a unos 200 C, condición en la que podrían aparecer un pico correspondiente al agua, si las trampas de óxido de fósforo no hubieran podido retenerla completamente, o al dióxido de azufre, si el material original contuviera azufre.

El área bajo la curva en cada pico, delimitada por cada par de cruces rojas, es un parámetro proporcional al contenido de nitrógeno y carbono en el material combustionado, respectivamente. El EA está calibrado para calcular el porcentaje de carbono en cada material a partir del área bajo la curva del pico

de carbono. Este porcentaje resulta útil para determinar la mínima masa que permite obtener 1 mg de grafito en cualquier material.

La curva verde corresponde al flujo de oxígeno, el cual permanece prácticamente constante excepto en la ventana de tiempo en la que se inyecta la cantidad de oxígeno necesaria para la combustión total del material, después del primer *autozero*.

Finalmente, la curva azul corresponde al flujo de helio. Se observa un pico correspondiente al momento en que se purga el aire que ingresa al EA con la bola, antes de la combustión. También se observa que la inyección del oxígeno para la combustión altera el flujo de helio.

El EA funciona en dos configuraciones alternativas: *sleep*, mientras no se encuentra bajo operación; *wake-up*, mientras se encuentra en operación. Cada una de ellas está definida por valores específicos de los siguientes parámetros: la temperatura del tubo de combustión; la temperatura del tubo de reducción; los flujos de helio y de oxígeno a la entrada del EA; el flujo de helio en el detector de conductividad térmica; la temperatura de la columna. Cuando el equipo finaliza la transición de la configuración *sleep* a la *wake-up* se verifican los siguientes valores: 920 C en el tubo de combustión; 550 C en el tubo de reducción; 15 mL/min de oxígeno a la entrada del EA; 180 mL/min de helio en la entrada del EA y en el detector de conductividad térmica; 40 C en la columna. Si no existe una coincidencia aproximada entre los dos medidores de flujo de helio, es posible que haya una fuga en el EA. La transición de la configuración *sleep* a la *wake-up* demora unos 20 minutos.

El módulo AGE3 está integrado por los siguientes componentes: una trampa de zeolita que absorbe el dióxido de carbono proveniente del EA; siete posiciones para los reactores de grafitización que reciben el dióxido de carbono liberado por la trampa de zeolita; siete hornos tubulares que calientan los reactores para que ocurra la grafitización; una bomba de vacío que remueve del módulo todos los gases que no sean dióxido de carbono. Las siguientes figuras ilustran la apariencia y las conexiones internas del módulo:

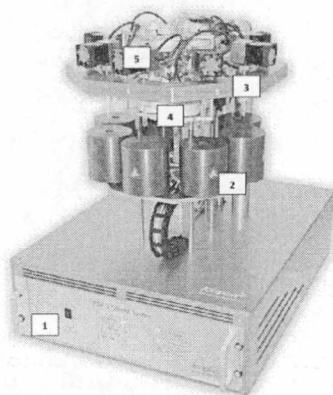


Figura 33. Módulo AGE3. Observar la presencia de los siete reactores de grafitización y sus respectivos hornos tubulares.

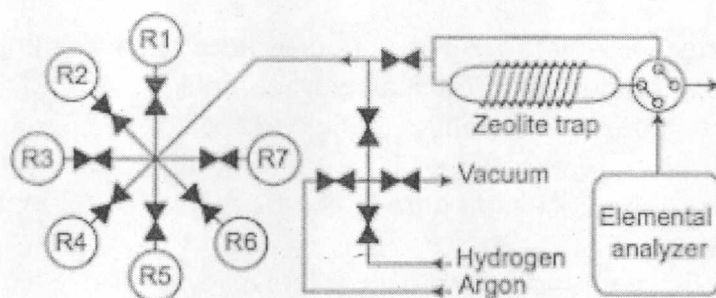


Figura 34. Conexiones internas del AGE3 y conexión con el EA.

El AGE3 es alimentado continuamente por dos gases: dióxido de carbono e hidrógeno. El dióxido de carbono proveniente de un material combustionado ingresa en un único reactor de grafitización. El hidrógeno, en cambio, ingresa a los reactores de grafitización para, en primer lugar, acondicionar el catalizador y, posteriormente, reducir al dióxido de carbono.

La función catalítica del hierro en polvo requiere de un acondicionamiento previo que elimina las impurezas presentes en el óxido de hierro. Una vez que los reactores de grafitización son cargados con unos 5 mg de hierro en polvo e introducidos en sus respectivas posiciones, y los hornos tubulares son elevados para ajustarse a los reactores y calentados a 500 C, el acondicionamiento ocurre en dos pasos: oxidación en aire y reducción con hidrógeno. En el primer paso, el oxígeno atmosférico en cada tubo elimina las impurezas orgánicas; en el segundo, el hidrógeno ingresa a los reactores y reduce a hierro la impureza de óxido de hierro. Entre ambos pasos, y antes de que el hidrógeno ingrese a los reactores, la bomba mecánica aspira el aire en los reactores. Cuando finaliza el segundo paso, la bomba mecánica vuelve a evacuarlos.

La trampa de zeolita, colocada entre el EA y el AGE3, absorbe el dióxido de carbono producido en el EA, a una temperatura inferior a 30 C pero superior a la ambiental, y luego lo libera por calentamiento a una temperatura superior a 420 C, posibilitando que se expanda hasta ocupar alguno de los reactores del AGE3.

Una vez que el EA se encuentra en configuración *wake-up*, el catalizador está acondicionado y las bolas se encuentran en el interior de las cavidades, el sistema está listo para proceder. En forma secuencial, cada material es combustionado, y el dióxido de carbono resultante es absorbido y luego liberado por la trampa de zeolita hacia alguno de los reactores. Si es necesario, parte del dióxido de carbono es evacuado por la bomba mecánica a fin de que la masa de carbono en el reactor no exceda 1 mg. Finalmente, por expansión, una cantidad de hidrógeno ingresa al reactor. La trampa de zeolita se enfría y el proceso se repite hasta completar la carga de dos hasta siete reactores. La temperatura de los hornos se ajusta a 580 C y la reacción de grafitización se desarrolla a lo largo de unos 140 minutos.

En el transcurso de la grafitización, el vapor de agua generado condensa en un tubo refrigerado, colocado justo por encima de cada reactor de grafitización.

El siguiente gráfico ilustra la evolución temporal de la presión en los siete reactores, desde el acondicionamiento hasta la formación del grafito.

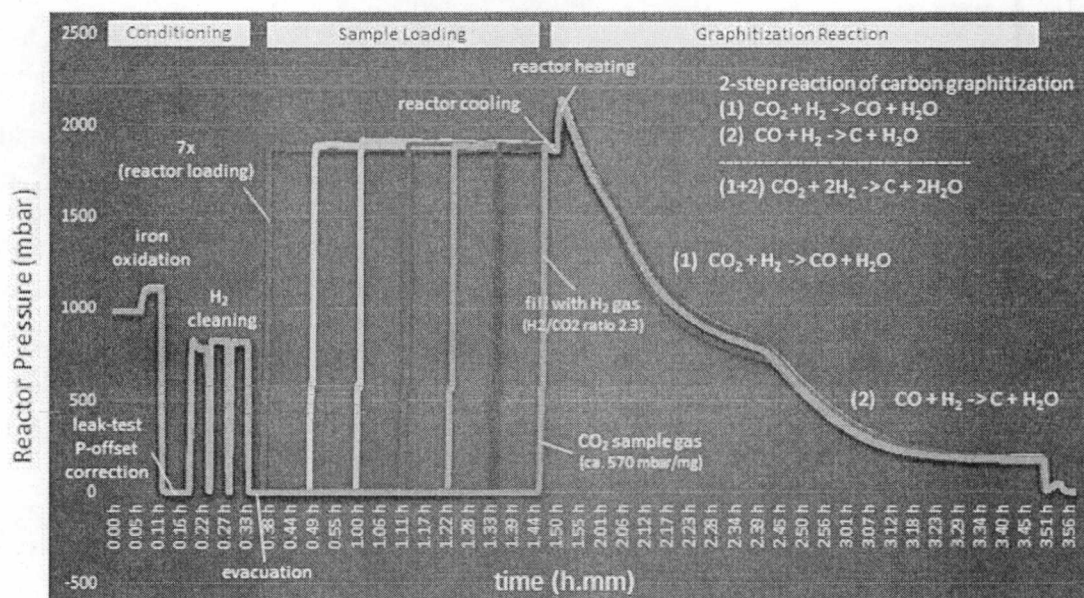


Figura 35. Evolución temporal de la presión en los reactores de grafitización.

Las muestras analizadas

El objeto de este trabajo fue el análisis por AMS de productos biobasados fabricados por pequeñas y medianas empresas argentinas. En total, fueron analizados dieciséis productos de uso cotidiano, los cuales se clasifican en tres categorías de acuerdo a su estado físico: sólidas, líquidas y emulsiones.

En la presente sección, se realiza una descripción de cada una de estas muestras. A fines de preservar la confidencialidad, se omite una descripción exacta de la composición química, así como la identidad de las empresas.

El análisis por AMS de estos productos fue completado con: ácido oxálico II como estándar secundario; madera antigua proveniente de Islandia como blanco. Las funciones y características del estándar secundario y del blanco serán explicadas en un capítulo posterior.

Tanto los productos como el estándar y el blanco fueron grafitizados en un sistema EA-AGE3 y analizados en un sistema MiCaDaS, en el Centro Nacional de Aceleradores de la ciudad de Sevilla, España, en Noviembre de 2022. En todos los casos, la masa de material consumida varió aproximadamente entre 3 y 15 mg.

Muestras sólidas

Cucharas

Dos tipos de cuchara fueron analizados por AMS: una de madera de bambú y otra de un plástico biobasado.

Envases flexibles

Dos tipos de envases flexibles para transporte de alimentos fueron analizados: un doypack y una bolsa. Ambos están fabricados a partir de plásticos biobasados.

Sorbetes

Dos tipos de sorbete fueron analizados, fabricados por distintos plásticos biobasados. Uno de ellos es blanco y opaco, mientras que el otro es transparente.

Otras muestras sólidas

Polvo holi, un producto de cotillón empleado en festejos, fabricado a base de fécula de maíz y colorante.

Un envoltorio para la conservación de alimentos, elaborado con algodón e impermeabilizado con otros productos renovables.

Un recipiente rígido para transporte y consumo de alimentos, constituido por celulosa laminada con un plástico biobasado.

Muestras líquidas

Diluyente para óleos

Líquido biobasado empleado para aumentar la fluidez de los óleos para la pintura al pincel y para la técnica de veladura.

Solución antimicrobiana

Líquido para la desinfección de frutas y verduras, preparado con ácidos orgánicos biobasados.

Vita olium botánico floral

Líquido nutritivo e hidratante para la piel, preparado con aceites vegetales, vitamina E y pétalos de caléndula.

Emulsiones

Crema facial regenerante

Emulsión estimulante de la regeneración cutánea facial, elaborada con materias primas de origen vegetal.

Desodorante

Emulsión para protección y humectación del área axilar, elaborada con materias primas de origen vegetal.

Emulsión de limpieza lamelar

Emulsión para limpieza y humectación de la piel, elaborada con materias primas de origen vegetal.

Protector solar

Emulsión para protección de la piel frente a la radiación solar, elaborada con materias primas de origen vegetal.

Capítulo 5: El C-14 y el tiempo

La relación isotópica como medida del paso del tiempo

Si el valor atmosférico de R_{14} se mantiene constante y los procesos de incorporación y eliminación de los isótopos C-12 y C-14 se producen a la misma velocidad, el valor R_{14} de un organismo vivo en contacto con la atmósfera se mantiene constante. Puesto que el período de desintegración del C-14 es largo en comparación con la duración de los ciclos vitales, el decaimiento radioactivo no es un fenómeno que produzca alteraciones significativas de R_{14} en los seres vivos. Si se cumplen estas condiciones, entonces, se dice que los seres vivos están en equilibrio con la atmósfera.

Cuando se produce la muerte, los procesos biológicos del organismo cesan. Por lo tanto, a menos que ocurran contaminaciones posteriores, el número de átomos de C-14 en sus restos decrecerá con el paso del tiempo de acuerdo a la Ecuación 1. Si se divide miembro a miembro esa igualdad por el número de átomos de C-12, se tiene que:

$$R_{14} = R_{14,0}e^{-\lambda t} \text{ (Ecuación 13)}$$

$R_{14,0}$ y R_{14} son los valores de relación isotópica en el momento de la muerte y en el presente, respectivamente, mientras que t es el tiempo transcurrido entre la muerte y el presente, medido en años. Así, siempre que pueda hacerse alguna suposición respecto de $R_{14,0}$, la determinación experimental de R_{14} permite el cálculo inmediato de t . Un material derivado de tal organismo tiene, entonces, una antigüedad igual a t años. Se comprende, entonces, la necesidad de encontrar un valor $R_{14,0}$, único, que proporcione una referencia desde la cual comparar las antigüedades de materiales con distintos valores R_{14} .

La elección de $R_{14,0}$ se efectuó bajo la siguiente suposición: que es una constante universal para todos los organismos, los que viven en el presente y los que alguna vez vivieron en el pasado. Por lo tanto, es posible elegir un material en el presente, medir su relación isotópica y asignar este valor a $R_{14,0}$. Este material, derivado de un ser vivo, recibe el nombre de estándar de radiocarbono moderno o estándar de radiocarbono absoluto. Tal como su nombre lo indica, la composición isotópica del estándar de radiocarbono moderno es representativa de los organismos actualmente vivos.

El efecto de las emisiones antropogénicas y la elección del estándar moderno

Desde finales del siglo XIX, la combustión de recursos fósiles produjo la emisión de una gran cantidad de dióxido de carbono. Como los recursos fósiles presentan un t en el orden de los millones de años, el contenido de C-14 en ellos es virtualmente nulo, de manera que el dióxido de carbono emitido antropogénicamente diluyó el valor atmosférico de R_{14} . Por consiguiente, los seres vivos en equilibrio con la atmósfera experimentaron la misma consecuencia. Diversas investigaciones demostraron, durante los años 50, que los valores R_{14} en restos de seres que vivieron después del año 1890 eran inferiores a los esperados. Este fenómeno es conocido como efecto industrial, dada la relación existente entre la combustión de recursos fósiles y la revolución industrial que acontecía en aquella época.

Por lo tanto, como estándar de radiocarbono moderno, se eligió un material que estuviera libre del efecto industrial: un trozo de madera tomado de la naturaleza en el año 1890. Medida en el año 1950, su relación isotópica $R_{14,W}$ era de $1,18 \times 10^{-12}$. En base a la ecuación anterior, adoptándose $R_{14,0} = R_{14,W}$, puede expresarse la siguiente:

$$R_{14} = R_{14,W} e^{-\lambda t} = 1,18 \times 10^{-12} e^{-\lambda t} \text{ (Ecuación 14)}$$

Por convención, y en homenaje a las primeras mediciones de C-14 en la historia, se define al año 1950 como el momento presente. De este modo, t es el lapso de tiempo transcurrido entre la muerte del organismo y 1950. Este lapso está medido en años antes del presente, también llamados años BP, sigla de la expresión *before present*. Así, R_{14} es la relación isotópica correspondiente a 1950.

Tal como se comentó en el primer capítulo, R_{14} está afectada no solo por el paso del tiempo desde la muerte, sino también por la manera en que los distintos procesos de fraccionamiento isotópico actuaron en el organismo a lo largo de su vida. Si se empleara la Ecuación 14, la cual no considera el efecto de estos procesos en la composición isotópica, se cometerían los siguientes errores: calcular el mismo valor de t para muestras que en realidad tienen diferente antigüedad; calcular diferentes valores de t para muestras que en realidad tienen la misma antigüedad.

Este problema se corrige con la operación conocida como normalización, la cual se basa en la cuantificación del fraccionamiento isotópico con la escala $\delta^{13}\text{C}$ expresada en la Ecuación 2. La normalización tiene en cuenta el hecho de que el fraccionamiento isotópico en la madera de 1890 es $\delta^{13}\text{C} = -25 \text{ ‰}$.

La normalización

Un material compuesto por carbono, derivado de un organismo que alguna vez vivió, está caracterizado simultáneamente por las relaciones isotópicas R_{13} y R_{14} . Por lo tanto, existen factores de fraccionamiento $F_{13/12}$ y $F_{14/12}$ que satisfacen las siguientes relaciones:

$$R_{13,N} = F_{13/12} R_{13} \text{ (Ecuación 15)}$$

$$R_{14,N} = F_{14/12} R_{14} \text{ (Ecuación 16)}$$

$R_{13,N}$ es la relación isotópica normalizada, es decir, la relación isotópica que tendría el material si el mismo fuera madera con $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$. Como el C-13 es un isótopo estable, tanto $\delta^{13}\text{C}$ como R_{13} son constantes en el tiempo.

$R_{14,N}$ es la relación isotópica normalizada, es decir, la relación isotópica que tendría el material en el presente (1950) si fuera madera con $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$. Notar que $R_{14,N}$ es un valor que depende únicamente de t , pero no del material. En otras palabras, a un t dado, se cumple que $R_{14,N}$ vale lo mismo para todos los materiales, por lo que, a diferencia de R_{14} , es independiente de los procesos de fraccionamiento isotópico que ocurren en los distintos seres vivos.

Los factores $F_{13/12}$ y $F_{14/12}$, conocidos como factores de fraccionamiento, multiplican a las relaciones R_{13} y R_{14} , respectivamente, es decir, las normalizan.

Para la relación isotópica $R_{14/13} = N_{14}/N_{13}$ es factible plantear una expresión análoga:

$$R_{14/13,N} = F_{14/13} R_{14/13} \text{ (Ecuación 17)}$$

Es posible deducir, a partir de las definiciones de las distintas relaciones isotópicas y de las últimas tres ecuaciones, esta nueva relación:

$$F_{14/12} = F_{13/12} F_{14/13} \text{ (Ecuación 18)}$$

Puesto que la diferencia de masa entre el C-13 y el C-12 es prácticamente la misma que entre el C-14 y el C-13, es razonable suponer que los procesos de fraccionamiento cinético que operan en cada par de isótopos, y que hacen que la composición isotópica de la madera de 1890 difiera de la del material, tienen un efecto similar. Entonces, es posible plantear que $F_{13/12}$ es aproximadamente igual a $F_{14/13}$ y se llega a que:

$$F_{14/12} \approx F_{13/12}^2 \text{ (Ecuación 19)}$$

La combinación de las ecuaciones 15, 16 y 19 da como resultado:

$$R_{14,N} = \left(\frac{R_{13,N}}{R_{13}} \right)^2 R_{14} \text{ (Ecuación 20)}$$

Las relaciones isotópicas $R_{13,N}$ y R_{13} pueden reescribirse en términos de la escala $\delta^{13}\text{C}$ dada por la Ecuación 2. Así, considerando que para $R_{13,N}$ corresponde $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$, la expresión anterior se transforma en la siguiente:

$$R_{14,N} = \left(\frac{0,975}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}}{1000}} \right)^2 R_{14} \text{ (Ecuación 21)}$$

Esta última expresión, en la cual $\delta^{13}\text{C}$ corresponde al material, es lo que se conoce normalización, y es equivalente a la Ecuación 16. De esta manera, el factor de fraccionamiento $F_{14/12}$ queda expresado en función de un parámetro, $\delta^{13}\text{C}$, que puede conocerse con la medición de los isótopos estables del carbono por AMS.

Como corresponde a 1950, no es posible determinar experimentalmente el valor de R_{14} ; en cambio, es posible determinar en el año actual y la relación isotópica $R_{14}(y)$, relacionando ambas cantidades del siguiente modo:

$$R_{14,N} = \left(\frac{0,975}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}}{1000}} \right)^2 R_{14}(y) e^{-\lambda(1950-y)} \text{ (Ecuación 22)}$$

El factor $e^{-\lambda(1950-y)}$ corrige por decaimiento radioactivo a $R_{14}(y)$, de manera que el producto $R_{14,Ox}(y) e^{-\lambda(1950-y)}$ es igual a R_{14} .

La normalización del estándar secundario

En la práctica, los laboratorios dedicados a las mediciones de C-14 no utilizan la madera de 1890 como estándar; en cambio, emplean estándares secundarios. Uno de los más difundidos es el ácido oxálico II, un compuesto producido y comercializado por el *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Este material, caracterizado por un $\delta^{13}\text{C} = -17,8 \text{‰}$, fue obtenido de una remolacha que vivió en Francia durante el año 1977.

Desde el punto de vista químico, el ácido oxálico II resulta conveniente para el análisis por AMS: es un compuesto estable e inocuo, con fórmula química conocida. Además, su combustión genera solo dióxido de carbono y agua, lo cual facilita su procesamiento químico, según se verá más adelante.

Si se emplea la Ecuación 22, la relación isotópica normalizada del ácido oxálico II, $R_{14,N,Ox}$ es:

$$R_{14,N,Ox} = \left(\frac{0,975}{1 + \frac{-17,8}{1000}} \right)^2 R_{14,Ox}(y) e^{-\lambda(1950-y)} = 1,58 \times 10^{-12} \text{ (Ecuación 23)}$$

La gran diferencia entre la relación isotópica del estándar moderno y la relación isotópica normalizada que tendría este estándar secundario en 1950 - $1,18 \times 10^{-12}$ versus $1,58 \times 10^{-12}$ - se atribuye al exceso de C-14 inyectado en la atmósfera durante las pruebas con armas nucleares, acontecidas masivamente entre los años 50 y 60. Puesto que el ácido oxálico II procede de una plantación que creció en esas condiciones atmosféricas, su relación isotópica es mucho mayor. Como ambas relaciones isotópicas se reducen a la misma tasa, la diferencia porcentual entre ellas es constante en el tiempo.

En términos del ácido oxálico II, el estándar de radiocarbono moderno se define de la siguiente manera:

$$0,746 R_{14,N,Ox} = R_{14,W} \text{ (Ecuación 24)}$$

Se añade el factor 0,746 a fin de corregir la diferencia porcentual entre los estándares primario y secundario. Si este factor no se introdujera, no habría trazabilidad entre ellos, es decir, no habría correlación entre $R_{14,N,Ox}$ y $R_{14,W}$.

La ley de decaimiento radioactivo corregida por fraccionamiento isotópico

Si se expresa la relación isotópica del estándar de radiocarbono moderno en términos del ácido oxálico II, puede escribirse una nueva versión de la Ecuación 14:

$$R_{14,N} = 0,746 R_{14,N,Ox} e^{-\lambda t} \text{ (Ecuación 25)}$$

Puesto que las relaciones isotópicas del material y del ácido oxálico están simultáneamente normalizadas a $\delta^{13}C = -25\text{‰}$, el fraccionamiento isotópico es el mismo en ambos casos. En otras palabras, tanto el material como el ácido oxálico quedan en pie de igualdad con respecto al fraccionamiento isotópico, y entonces las relaciones isotópicas normalizadas son comparables.

El porcentaje de carbono moderno

El porcentaje de carbono moderno, pMC según su sigla en inglés, es definido a partir de la ecuación anterior, de la siguiente manera:

$$pMC = \left(\frac{R_{14,N}}{0,746 R_{14,N,Ox}} \right) \cdot 100 = e^{-\lambda t} \cdot 100 \text{ (Ecuación 26)}$$

El valor de pMC, obtenido como el producto entre un factor y un cociente de relaciones isotópicas normalizadas a $\delta^{13}C = -25\text{‰}$, depende exclusivamente de cómo el decaimiento radioactivo modificó el contenido de C-14 en el material durante el lapso t , transcurrido desde la muerte del ser vivo del cual proviene hasta el presente (1950).

Si se sustituyen las ecuaciones 22 y 23 en la 26, se obtiene que:

$$pMC = \left(\frac{\left(\frac{0,975}{1 + \frac{\delta^{13}C}{1000}} \right)^2 R_{14}(y)}{0,735 R_{14,Ox}(y)} \right) \cdot 100 \text{ (Ecuación 27)}$$

Esta ecuación demuestra que pMC es constante en el tiempo, sin importar en qué y año se realicen las mediciones AMS de $R_{14}(y)$ y $R_{14,Ox}(y)$.

El pMC indica cuán parecida es la composición isotópica del material a la composición isotópica del estándar moderno. Cuando el pMC es cercano a 100, el material presenta una relación isotópica normalizada similar a la del estándar moderno, de manera que tiene origen reciente, es decir, se trata de biomasa -el valor de t sería inferior a 100 años-. Cuando el pMC es cercano a 0, el material presenta una relación isotópica normalizada baja con respecto a la del estándar moderno, y su origen es antiguo, es decir, procede de recursos fósiles -el valor de t estaría en el orden del millón de años-. Un pMC intermedio entre estos dos extremos indica que el material está hecho con proporciones significativas de ambos orígenes -habría un valor de t aparente, con un orden de magnitud intermedio-. Cuanto mayor es el pMC, mayor es la proporción de biomasa. Este análisis no tiene en consideración al efecto bomba, tal como se explica en el siguiente capítulo.

Capítulo 6: De AMS al contenido de carbono biobasado

El factor de transmisión

La cantidad de cuentas de C-14 que se miden en el detector, N_{14}^0 , no es igual a la cantidad de átomos de C-14 en el polvo de grafito N_{14} . Ambas cantidades se relacionan entre sí de la siguiente manera:

$$N_{14}^0 = f_d f_D f_A f_{Ac} f_I N_{14} \text{ (Ecuación 28)}$$

Los valores f_i son las fracciones de las partículas de C-14 que logran atravesar el imán inyector (I), el tanque de aceleración (Ac), el imán analizador (A) y el deflector electrostático (D), respectivamente; en tanto, la fracción de partículas de C-14 que son registradas en el detector es f_d . De este modo, se tiene que N_{14}^0 es menor que N_{14} . Es posible plantear una relación análoga para las partículas de C-12:

$$N_{12}^0 = f_{CF12} f_A f_{Ac} f_I N_{12} \text{ (Ecuación 29)}$$

En este caso, f_{CF12} es la fracción de corriente de C-12 medida en la correspondiente copa de Faraday fuera de eje. Bajo la hipótesis de que las fracciones f_i son independientes de la masa de las partículas, la división miembro a miembro de las ecuaciones anteriores da como resultado la siguiente relación:

$$\frac{N_{14}^0}{N_{12}^0} = \frac{f_d}{f_c} \frac{N_{14}}{N_{12}} \text{ (Ecuación 30)}$$

Por lo tanto, se llega a que:

$$R_{14}^0 = T R_{14}(y) \text{ (Ecuación 31)}$$

R_{14}^0 y $R_{14}(y)$ son los valores medido y real de la relación isotópica en un año y arbitrario, respectivamente. Definido como el cociente entre ambas fracciones f_i , T es un parámetro conocido como transmisión y es independiente de la masa de las partículas. En cambio, T depende de la configuración de los distintos elementos del espectrómetro de masas -fuente de iones, imanes, deflector electrostático, terminal de alta tensión, lentes Einzel, steerers- al momento de medir R_{14}^0 . Por lo tanto, T debe mantenerse constante frente a pequeños cambios en la configuración, causados por alguna inestabilidad de estos elementos; resulta imprescindible, entonces, contar con un equipo que funcione en forma estable. Además, es deseable que T sea un valor alto, de manera que la tasa de conteo de C-14 en el detector sea elevada, y entonces los tiempos de medición no sean excesivamente largos para alcanzar la precisión deseada. Puesto que experimentalmente se comprueba que f_d es menor que f_c , se tiene que T oscila entre 0 y 1.

El valor absoluto de T no es relevante para el cálculo del pMC. Sin embargo, tal como se mostrará más adelante, es necesario que se mantenga constante. Por esta razón, el operador del espectrómetro de masas no debe cambiar la configuración de sus elementos durante todo el proceso de medición. Esto es lo que permite suprimir la dependencia de T en el cálculo.

En forma análoga, las cuentas de C-13 que se calculan a partir de la corriente medida en la copa de Faraday fuera de eje correspondiente, N_{13}^0 , no es igual a la cantidad de átomos de C-13 en el polvo de grafito, N_{13} . Se puede establecer la siguiente relación:

$$N_{13}^0 = f_{CF13} f_A f_{Ac} f_I N_{13} \text{ (Ecuación 32)}$$

El valor f_{CF13} es la fracción de la corriente de C-13 que se detecta en la copa de Faraday. Puesto que ambas copas de Faraday son idénticas y solo difieren levemente en su posición relativa, se tiene que $f_{CF12} = f_{CF13}$. Por lo tanto, la división miembro a miembro de la ecuación 32 por la ecuación 29 lleva a la siguiente relación:

$$R_{13}^0 = R_{13} \text{ (Ecuación 33)}$$

Así, queda claro que la relación isotópica medida R_{13}^0 coincide con la relación isotópica real R_{13} . En contraposición, la ecuación 31 demuestra que, a causa del factor de transmisión T, por AMS solo es posible conocer la relación isotópica R_{14}^0 medida y no la real R_{14} .

La corrección por contaminación

Una medición completa de AMS requiere el análisis de tres materiales distintos: una muestra, un estándar secundario y un blanco.

La muestra puede ser un producto hecho total o parcialmente con materia prima renovable y cuyo contenido de carbono biobasado desea conocerse; el estándar suele ser el ácido oxálico II; el blanco es un material que, por su antigüedad, tiene una cantidad de C-14 virtualmente nula.

Algunos blancos adecuados son, por ejemplo, carbón mineral y ácido ftálico. Cualquier otro compuesto de origen fósil, de composición conocida, resulta adecuado como blanco.

Los tres materiales deben pasar por el mismo tratamiento químico hasta transformarse en polvo de grafito. Al finalizar el proceso, es inevitable que el polvo de grafito haya sido contaminado con C-14 procedente de los reactivos, del instrumental de laboratorio o de la manipulación de los materiales. Sin embargo, si el tratamiento químico es idéntico en los tres casos, como el blanco no tiene C-14 en su composición original, la cantidad de C-14 presente en el grafito derivado del blanco es igual a la cantidad de C-14 contaminante en los

polvos de grafito derivados del estándar y de la muestra. Por lo tanto, se verifican las siguientes igualdades:

$$N_{Ox,g} = N_{Ox} + N_b \text{ (Ecuación 34)}$$

$$N_g = N + N_b \text{ (Ecuación 35)}$$

$N_{Ox,g}$ y N_g son los átomos de C-14 presentes en los polvos de grafito derivados del ácido oxálico y de la muestra, respectivamente; N_{Ox} y N son átomos de C-14 presentes en el ácido oxálico y en la muestra, antes de la grafitización, respectivamente; N_b es el número de átomos de C-14 presente en el polvo de grafito derivado del blanco.

Es necesario que la masa consumida de grafito durante el análisis AMS sea la misma en los tres casos, típicamente 1 mg. Puesto que el isótopo ampliamente mayoritario es el C-12, esta masa es virtualmente equivalente a un cierto número de átomos de C-12. Si se divide miembro a miembro por este número de átomos de C-12, las expresiones anteriores se transforman en las siguientes:

$$R_{14,Ox,g}(y) = R_{14,Ox}(y) + R_{14,b}(y) \text{ (Ecuación 36)}$$

$$R_{14,g}(y) = R_{14}(y) + R_{14,b}(y) \text{ (Ecuación 37)}$$

Por aplicación de la Ecuación 31 y reordenamiento, siempre que T sea constante en la medición de los tres cátodos, se llega a las siguientes igualdades:

$$R_{14,Ox}(y) = (R_{14,Ox,g}^0 - R_{14,b}^0)T \text{ (Ecuación 38)}$$

$$R_{14}(y) = (R_{14,g}^0 - R_{14,b}^0)T \text{ (Ecuación 39)}$$

El reemplazo de las ecuaciones 38 y 39 en la ecuación 27 permite llegar a la siguiente expresión:

$$pMC = \left(\frac{\left(\frac{0,975}{1 + \frac{\delta^{13}C}{1000}} \right)^2 \times (R_{14,g}^0 - R_{14,b}^0)}{0,735 \times (R_{14,Ox,g}^0 - R_{14,b}^0)} \right) \cdot 100 \text{ (Ecuación 40)}$$

De esta manera, se suprime la dependencia con T y el pMC queda expresado en términos de tres relaciones isotópicas R_{14}^0 y el factor $\delta^{13}C$. Éste

último solo depende de la relación isotópica R^{0}_{13} de la muestra a través de la ecuación 2. Por lo tanto, el pMC de una muestra requiere la medición por AMS de cuatro relaciones isotópicas.

El efecto bomba

Las pruebas termonucleares, realizadas intensivamente durante los años 1952 y 1963, inyectaron grandes cantidades de C-14 en la atmósfera. En forma de dióxido de carbono, este exceso artificial de C-14 produjo un incremento notable de los valores pMC, tanto en la atmósfera como en los seres vivos. Como el C-14 es un isótopo con un período de semidesintegración extenso comparado con el período transcurrido desde los ensayos nucleares hasta el presente, este aumento en el pMC todavía sigue manifestándose en las mediciones por AMS de hoy en día.

Como la mayoría de los productos parcial o totalmente biobasados proceden de una materia prima originada en seres vivos que vivieron después del período de ensayos nucleares, el pMC no resulta un indicador completamente correcto del contenido de carbono biobasado. Por causa del efecto bomba, el pMC medido en un producto biobasado fabricado posteriormente es siempre mayor al pMC que tendría si el exceso de C-14 no hubiera sido inyectado a la atmósfera. En otras palabras, se asume que el pMC siempre sobreestima al contenido de carbono biobasado, tal como está definido. Esta sobreestimación hace parecer que un producto tiene en su composición una mayor proporción de biomasa que la real.

El efecto bomba es tan importante que hace que el pMC a veces exceda el 100%. En efecto, se estima que la cantidad de $^{14}\text{CO}_2$ en la atmósfera se incrementó en un 90% por el efecto bomba, lo que implicó un pMC de aproximadamente 190% para todos los seres vivos que en 1965 estaban en equilibrio con la atmósfera. Desde que las pruebas nucleares cesaron en 1963, el pMC en la atmósfera y en los seres vivos decayó progresivamente de la siguiente manera: 140% en 1975; 120% en 1985; 101,5% en 2016. Para el año 2022, se determinó un pMC atmosférico del 100%.

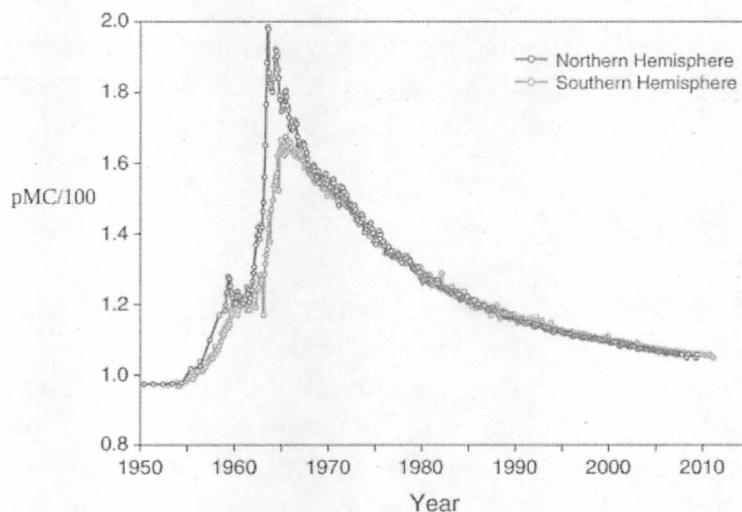


Figura 36. Cambios en el pMC atmosférico debidos a las pruebas con armas nucleares, en los hemisferios norte y sur.

Esta variación temporal del pMC atmosférico no viene dada por el decaimiento radioactivo del C-14, sino por la difusión del C-14 desde la atmósfera a los otros reservorios de la Tierra. Desde el cese de las pruebas nucleares, el exceso de C-14 en la atmósfera fue reduciéndose a medida que accedía a los otros reservorios, hasta recientemente alcanzarse el mismo pMC atmosférico que en la época preindustrial (100%).

Los valores de pMC registrados en distintas partes de un ser vivo reflejan la caída del pMC atmosférico. Así, el centro del tronco de un árbol vivo plantado en 1965, que creció en equilibrio con la atmósfera de aquel año, presenta un pMC del 190%, mientras que la parte externa, en contacto con la atmósfera actual, tiene un pMC del 100%. Si este árbol es utilizado como materia prima, el contenido de carbono biobasado en el producto resultante depende fuertemente de qué parte del árbol proviene el producto.

La parte central de los árboles plantados cuando el contenido de C-14 atmosférico era tan elevado produce valores de pMC mayores al 100% en productos de origen forestal como el papel, el cartón y la madera.

Del pMC al BCC

La norma ASTM D6866 establece la siguiente relación entre el contenido de carbono biobasado (BCC) y el pMC:

$$BCC = (pMC/REF) \cdot 100 \text{ (Ecuación 41)}$$

REF, conocido como el factor de corrección atmosférico, está definido como el pMC atmosférico del año en que se realiza la medición AMS. Es un valor

tabulado en la norma, medido anualmente en una muestra de aire procedente de un área rural situada en Países Bajos.

Puesto que REF es un número mayor o igual a 100, el efecto de multiplicar por 100 y dividir por REF es equivalente a multiplicar por un factor mayor a 1 en el denominador de la definición de pMC (Ecuación 26). De esta manera, lo que se hace es elevar la relación isotópica del estándar moderno a un nuevo valor, el cual tiene en cuenta el exceso atmosférico de C-14 que hay por efecto bomba en el año de medición. En consecuencia, el BCC es en general menor que el pMC.

Incluso a pesar de esta corrección, es posible que el resultado de BCC sea superior al 100%. Para informar el BCC en este caso, la norma establece una serie de criterios basados en la diferencia absoluta entre el pMC y el REF. Así, cuando el pMC es hasta cinco puntos mayor que el REF, el BCC se informa como 100%.

Según la misma norma, todos los resultados de BCC obtenidos por AMS se informan redondeados a la unidad, con una incertidumbre absoluta de $\pm 3\%$.

Capítulo 7: Resultados y conclusiones

Los resultados

La siguiente tabla contiene los valores de $\delta^{13}\text{C}$, pMC y BCC correspondientes a las muestras descritas en el capítulo 4. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y pMC fueron determinados por AMS tal como se explica en los capítulos 3, 5 y 6. Los valores de BCC fueron deducidos de los de pMC tal como se explica en el capítulo 6, aplicando el valor REF utilizado por el laboratorio Beta Analytic en sus informes del año 2022: 100%. Todos los valores pMC y BCC son informados junto a su incertidumbre.

Muestra	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	pMC (%)	BCC (%)
Cuchara de madera de bambú	-27,3	101,87±0.35	100±3
Cuchara de plástico biobasado	-9,3	101,11±0.34	100±3
Bolsa	-30,3	11,23±0.08	11±3
Doypack	-25,2	60,49±0.23	60±3
Sorbete blanco	-20,8	67,45±0.25	67±3
Sorbete transparente	-12,9	98,43±0.34	98±3
Polvo holi	-13,5	95,85±0.33	96±3
Envoltorio	-30,5	100,28±0.35	100±3
Recipiente rígido	-25,5	89,83±0.31	90±3
Diluyente para óleos	-35,0	96,15±0.32	96±3
Solución antimicrobiana	-23,4	99,29±0.32	99±3
Vita olium botánico floral	-35,7	103,87±0.34	100±3
Crema facial regenerante	-28,9	95,9±0.32	96±3
Desodorante	-19,8	97,83±0.32	98±3
Emulsión de limpieza lamelar	-32,7	98,01±0.32	98±3
Protector solar	-27,8	99,87±0.33	100±3

Las conclusiones

- Los isótopos del carbono se distribuyen desigualmente entre los distintos seres vivos de la Tierra a causa del fraccionamiento isotópico. Este fenómeno determina relaciones isotópicas R_{13} y R_{14} variables en la biomasa que se obtiene de ellos.
- Los recursos fósiles derivan de organismos que vivieron hace millones de años y por lo tanto no tienen C-14. Los recursos biobasados, conocidos también como biomasa, derivan de organismos de existencia reciente, por lo que su contenido de C-14 es apreciable.
- El impacto ambiental del cambio climático, impulsado por las emisiones de gases de efecto invernadero, es cada vez más severo. Entre las distintas

estrategias de mitigación, la promoción de los productos parcial o totalmente biobasados por parte de los Estados constituye una firme alternativa. Estos productos son estratégicos para el desarrollo de una bioeconomía verdaderamente sustentable e independiente de los recursos fósiles no renovables.

- La promoción de los productos biobasados puede hacerse por medio de una etiqueta o sello que informe a los consumidores el contenido de carbono biobasado, es decir, el porcentaje de la masa total de carbono orgánico que proviene de biomasa.
- Una de las etiquetas más importantes en el mundo es la adjudicada por el Departamento de Agricultura de Estados Unidos. En Argentina, el Sello Bioproducto Argentino distingue a los productos biobasados en el mercado local.
- El Estado Argentino tiene por objetivo que el Sello Bioproducto Argentino permita reconocer los productos biobasados argentinos en mercados extranjeros. Para esto, es imprescindible la determinación analítica del contenido de carbono biobasado -BCC-. No existe actualmente en el país un laboratorio que proporcione un servicio de cuantificación del BCC.
- La norma ASTM D6866 propone a la espectrometría de masas con acelerador -AMS- como una de las técnicas analíticas viables para la determinación del contenido de carbono biobasado.
- La determinación por AMS del contenido de carbono biobasado en una muestra de interés requiere la grafitización de tres materiales: la propia muestra, un estándar y un blanco. La grafitización, que puede llevarse a cabo en un sistema manual o en un sistema automático como el EA-AGE3, es un proceso químico de tres etapas: combustión; purificación y aislamiento del dióxido de carbono; reducción. Una vez finalizado, todos los átomos de carbono del material original forman parte del polvo de grafito generado, el cual se inserta en la fuente de iones del espectrómetro de masas con acelerador.
- Uno de los espectrómetros de masas con acelerador más modernos y avanzados, especializado en la cuantificación de los isótopos del carbono, es el Mini Carbon Dating System -MiCaDaS-, el cual brinda resultados en tiempo real y puede operarse en forma automática.
- AMS evita la formación en la fuente de iones de la interferencia isobárica atómica del C-14 -el N-14-. Además, elimina las interferencias isobáricas moleculares del C-14 - $^{12}\text{CH}_2^-$ y $^{13}\text{CH}^-$ - y del C-13 - $^{12}\text{CH}^-$ - por *stripping*. La medición de los isótopos C-12 y C-13 ocurre en sendas copas de Faraday fuera de eje, mientras que la medición del C-14 ocurre en una cámara de

ionización. La medición secuencial y repetitiva de estos tres isótopos permite la determinación de las relaciones isotópicas R_{13} y R_{14} con alta precisión.

- El pMC, conocido como porcentaje de carbono moderno, es un índice de la proporción de biomasa: cuanto mayor es el pMC, mayor es la proporción de biomasa. La determinación del pMC por AMS en una muestra requiere la cuantificación de cuatro cantidades: las relaciones isotópicas R_{14} en la muestra, el estándar y el blanco; la relación isotópica R_{13} en la muestra.
- La relación isotópica R_{14} del blanco permite descontar la contaminación con C-14 ocurrida durante la grafitización de la muestra y del estándar. La relación isotópica R_{13} de la muestra permite eliminar la variabilidad debida al fraccionamiento isotópico. La relación isotópica R_{14} del estándar define la escala del pMC entre el 0% y el 100%, así como suprime el factor de transmisión en el cálculo.
- El pMC sobreestima al BCC real a causa del exceso de C-14 generado por las pruebas con armas nucleares. El pMC de una muestra debe ser corregido por el factor de corrección atmosférico, que es el pMC de la atmósfera en el año de la medición AMS. Este factor viene tabulado y actualizado en la última versión de la norma ASTM D6866.
- En este trabajo, 16 muestras de productos biobasados de industria argentina fueron analizados por AMS. Las grafitizaciones y las mediciones AMS fueron realizadas en los sistemas EA-AGE3 y MiCaDaS del Centro Nacional de Aceleradores de Sevilla, España. El estándar y el blanco empleados fueron ácido oxálico II y madera antigua de Islandia, respectivamente.
- Puesto que las muestras están elaboradas con materia procedente de seres vivos, la amplia dispersión de valores $\delta^{13}\text{C}$ -entre -9 ‰ y -35 ‰- es evidencia de la variable afinidad de los distintos seres vivos por el C-13 con respecto al C-12.
- La mayoría de los valores de pMC y BCC se ubicaron entre 90% y 100%, lo cual indica una alta proporción de biomasa y una baja o nula proporción de recursos fósiles. Productos con esta alta proporción de biomasa recibirían una etiqueta que los distinga como biobasados.
- Dos muestras mostraron valores algo menores -60 y 67-, lo cual indica la presencia de una proporción apreciable de recursos fósiles. Según la legislación vigente en cada país, productos con esta proporción intermedia de biomasa pueden o no ser distinguidos con la correspondiente etiqueta. Esto depende de que el BCC sea mayor al valor mínimo establecido.
- Una muestra posee valores de pMC y BCC cercanos al 11%, lo cual indica una proporción minoritaria de biomasa. Un producto con esta característica no puede recibir la distinción de biobasado.

- Dos muestras presentan valores de pMC superiores al 100%, evidencia de cómo el efecto de las bombas nucleares produce resultados de pMC con error por exceso.
- Dentro del vasto universo de productos, el origen biobasado es a veces evidente a simple vista; este es el caso de la cuchara de bambú. Sin embargo, en forma general, y especialmente en el caso de las emulsiones, los líquidos y los polímeros sintéticos, la determinación analítica del BCC se vuelve indispensable para la correcta sustitución de los productos fósiles por los biobasados. Esta es una condición necesaria, aunque no suficiente, para el desarrollo de una bioeconomía verdaderamente sustentable y para la implementación de una estrategia efectiva contra el cambio climático.

Bibliografía

- Stuiver y Pollach, Reporting of ^{14}C Data, Radiocarbon, Vol. 19, No. 3, 355-363, 1977.
- R. Hellborg (ed.), *Electrostatic accelerators, fundamentals and applications*, Springer, 2005.
- Wacker y otros, BATS: A new tool for AMS data reduction, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 268, 976-979, Elsevier, 2010.
- Stenström y otros, *A guide to radiocarbon units and calculations*, Universidad de Lund, 2011.
- IPCC, *Climate Change 2014 Syhtesis Report*, 2014.
- Clark y Deswarte (eds.), *Introduction to chemicals from biomass*, Wiley, 2015.
- Schuur y otros (eds.), *Radiocarbon and climate change*, Springer, 2016.
- Lewadowski (ed.), *Bioeconomy*, Springer, 2018.
- Norma ASTM D6866-18, *Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis*, 2018.
- Automated Graphitization Equipment AGE3, User Manual Version 9,4, 2022.
- Informe del laboratorio Beta Analytic Inc. adjunto al certificado N°: 520718631732130388, 2022.
- Beta Analytic White Paper on AMS Dating, 2022.



62 Leonardo Ariel
Soredes Gomegno



ROBERTO
LLOVERA