

INVESTIGACIÓN
QUÍMICA



F. Lloret Pastor

Instituto de Ciencia Molecular
Universidad de Valencia
Catedrático José Beltrán, 2, 46980
Paterna (Valencia)
Ce: francisco.lloret@uv.es
Recibido: 20/07/2022
Aceptado: 19/09/2022

Fijación biológica del nitrógeno y síntesis del nitrato: usos y aplicaciones

Francesc Lloret Pastor

Resumen: El presente artículo revisa el mecanismo sobre la fijación biológica del nitrógeno, su transformación bacteriana hasta anión nitrato y la contaminación atmosférica por óxidos de nitrógeno. Se describe brevemente la historia de su síntesis y la de su extracción como mineral, así como la de su uso como fertilizante y explosivo.

Palabras clave: Nitratos, nitritos, óxidos de nitrógeno, nitrogenasa, fijación de nitrógeno, bacterias diazotrofas.

Abstracts: This article reviews the mechanism of biological nitrogen fixation, its bacterial transformation to nitrate anion, and atmospheric pollution by nitrogen oxides. The history of its synthesis and that of its extraction as a mineral, as well as its use as a fertilizer and explosive, are briefly described.

Keywords: Nitrates, nitrites, nitrogen oxides, nitrogenase, nitrogen fixation, diazotrophic bacteria.

Introducción

En un artículo anterior (*An. Quím.* 2019, 115(3), 218-226)¹, se describió la bioquímica del ion nitrato, NO_3^- , a través de sus metabolitos el ion nitrito, NO_2^- , y el óxido nítrico, NO , y se analizó su uso terapéutico y antibactericida, así como sus propiedades cardiovasculares, especialmente las vasodilatadoras. También se examinaron los nitratos orgánicos discutiendo sus aplicaciones como fármacos. En este se pretende completar el estudio de este anión abordando su formación a partir de la fijación biológica y sintética del nitrógeno, así como su uso en fertilizantes y explosivos.

La primera parte del artículo describe la fijación biológica del nitrógeno, la cual se inicia con la coordinación de una molécula de nitrógeno del aire, N_2 , al centro activo de la enzima nitrogenasa. Fruto de esta unión se formará amoníaco, NH_3 . Durante esta fase amoniacal, las bacterias nitrificantes lo transformarán a ion nitrito, el cual será oxidado al anión nitrato por mediación de las bacterias nitrificantes. Posteriormente, las bacterias desnitrificantes lo reducirán hasta nitrógeno elemental, en forma de dinitrógeno, N_2 , devolviéndolo de nuevo a la atmósfera y cerrando así el ciclo. Durante el proceso de reducción se forman los óxidos de nitrógeno, NO (óxido nítrico) y N_2O (óxido nitroso como especies intermedias. Estos óxidos juegan un relevante papel en el calentamiento global del planeta y en la destrucción de la capa de ozono.

Finalmente, se describe la síntesis del nitrato en el laboratorio, discutiendo las enormes dificultades que se tienen que superar para tal proeza, así como sus aplicaciones e incidentes sociales y políticos ocasionados por la producción y control del mismo.

La fijación biológica del nitrógeno (FBN)

La mayor parte del nitrógeno de nuestro planeta se encuentra en la atmósfera, en el aire (un 78 % de su volumen), bajo la forma de dinitrógeno o nitrógeno molecular, N_2 . Esta molécula es muy estable, con muy baja reactividad, por lo que se la puede clasificar como un gas inerte. En su forma molecular no puede ser directamente aprovechado por los seres vivos. Para ello hay que fijarlo, es decir, unirlo a otros elementos como el hidrógeno u oxígeno; procesos que requieren mucha energía y el uso de catalizadores.

En general, hablamos de la "fijación del nitrógeno" para referirnos a la formación de compuestos nitrogenados a partir del nitrógeno molecular. A nivel del suelo, esta fijación ocurre principalmente por la acción de ciertas bacterias procariontas denominadas *diazotrofas*, es decir, consumidoras de N_2 (*di* = dos; *azo* = N; *trofo* = comer), capaces de reducir al N_2 a amoníaco o ion amonio, NH_4^+ .

El suelo que cultivamos no es materia inerte. En realidad, es una gigantesca fábrica, un enorme laboratorio en el que seres microscópicos, esenciales para la vida, habitan y se multiplican en un misterioso submundo. Un solo gramo del suelo contiene alrededor de 10^8 - 10^9 bacterias. A esta zona del subsuelo, cercana a las raíces de las plantas, se denomina *rizosfera*.

A finales del siglo XVII se empezó a usar nabo como alimento para ganado, observándose que los campos donde estos habían sido sembrados daban muy buenos resultados en los cultivos posteriores. Este hecho se asoció con la aparición de una sustancia denominada salitre o nitro (en la actualidad nitrato). Se observó que, aparte de los nabos, otras leguminosas también mejoraban la fertilidad de los terrenos para futuros cultivos. Con ello se introdujo la técnica

de la rotación de cultivos, consistente en alternar el cultivo de distintas plantas en el mismo suelo cada año, habitualmente cereales y leguminosas.

A pesar de estas evidencias, los experimentos mostraron que la molécula N_2 era prácticamente inerte, por lo que muchos científicos descartaron la idea, introducida por los agricultores, de que las plantas eran capaces de fijar nitrógeno del aire convirtiéndolo en amoníaco o nitrato. De hecho, el famoso químico francés Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794) llamó al nitrógeno "azoe" que significa "sin vida", puesto que, a diferencia del oxígeno, el nitrógeno del aire no servía para la respiración.

Tuvieron que pasar casi dos siglos para que los químicos alemanes Hermann Hellriegel (1831-1895) y Hermann Wilfarth (1853-1904) lograran probar la fijación biológica del nitrógeno, sugiriendo que ésta se producía en los nódulos de las raíces de leguminosas, aquellas plantas que los agricultores denominaban "fijadoras de nitrógeno". Unos años más tarde, en 1890, el microbiólogo neerlandés Martinus Willem Beijerinck (1851-1931) logró aislar unas bacterias del género *Rhizobium* (los rizobios, del griego *riza* = raíz y *bios* = vida) que vivían en simbiosis con las leguminosas (tréboles, alfalfa, soja, alubias, guisantes, etc.) las cuales eran responsables de la fijación del nitrógeno.²

Estas bacterias son capaces de fijar el nitrógeno del aire gracias a que poseen una enzima oxidoreductasa, denominada *nitrogenasa*, que cataliza reacciones de transferencia electrónica. Específicamente reduce el nitrógeno molecular a amoníaco, el cual resulta fácilmente asimilable por la planta que lo incorpora inmediatamente formando aminoácidos. La mayoría de estas bacterias *diazótrofas* sólo fijan N_2 cuando están en simbiosis con las plantas, aunque se conocen algunas que lo hacen en estado libre. La planta las alimenta con sus azúcares y las bacterias le proporcionan su indispensable amoníaco, realizando así un intercambio nutritivo. Durante la vida de la planta, el suelo se enriquece de nitrógeno a través de los exudados de las raíces. Cuando la planta muere, su contenido en nitrógeno ayuda a fertilizarlo para el próximo cultivo.

Composición y mecanismo de la nitrogenasa

De manera general, las nitrogenasas están formadas por dos componentes. El componente 1, denominado molibdoferroproteína o dinitrogenasa, es un heterodímero $\alpha\beta$ (ver Figura 1). La cadena α contiene el cúmulo M (Fe_7S_9Mo) donde se encuentra el cofactor hierro-molibdeno ($FeMo$), que realmente es el centro activo para la reducción del N_2 a NH_3 (Figura 2). El cúmulo se mantiene unido a la proteína mediante un residuo de cisteína y otro de histidina. La cadena β contiene al cúmulo P (Fe_8S_7) unido a la proteína por 6 residuos de cisteína (Figura 2). Existen dos copias de este heterodímero por cada molécula de nitrogenasa $\alpha\beta\alpha\beta$ (Figura 1).³

El componente 2, denominado ferroproteína o reductasa de la nitrogenasa, es un homodímero, γ_2 , formado por dos cadenas γ (Figura 1) que comparten el cúmulo F (Fe_4S_4) que se encuentra unido a la proteína mediante cuatro residuos de

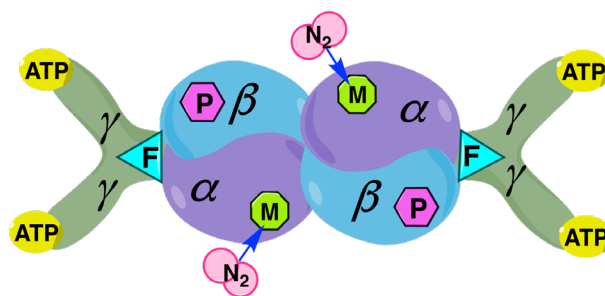


Figura 1: La enzima nitrogenasa. En tonos verdes las subunidades γ de la reductasa (Componente 2) y en violeta y azul las $\alpha\beta$ de la dinitrogenasa (Componente 1).

cisteína que unen 2 ATP (Figura 2), los cuales se hidrolizan durante la transferencia electrónica al componente 1. Existen dos copias de estos homodímeros por cada nitrogenasa. Al combinar ambos componentes se forma el complejo nitrogenasa de la Figura 1: ocho cadenas polipeptídicas con una estructura $(\gamma_2)(\alpha\beta)(\alpha\beta)(\gamma_2)$.

El dinitrógeno tiene un triple enlace que lo hace muy estable e inerte. La energía necesaria para romper este triple enlace es muy elevada (943 kJ/mol). Su reducción a NH_3 requiere un importante aporte de energía, la cual se consigue a partir de la hidrólisis del ATP, del que se consume una gran cantidad. Los electrones se transfieren, de uno en uno, desde una ferredoxina reducida hasta el Componente 2, junto con una hidrólisis masiva de ATP. Por cada dos electrones se consumen hasta cuatro ATP. Finalmente, los electrones son transferidos al Componente 1, de esta forma, el cúmulo P almacena electrones hasta ser requeridos por el cofactor MoFe para producir la reducción de N_2 a NH_3 .

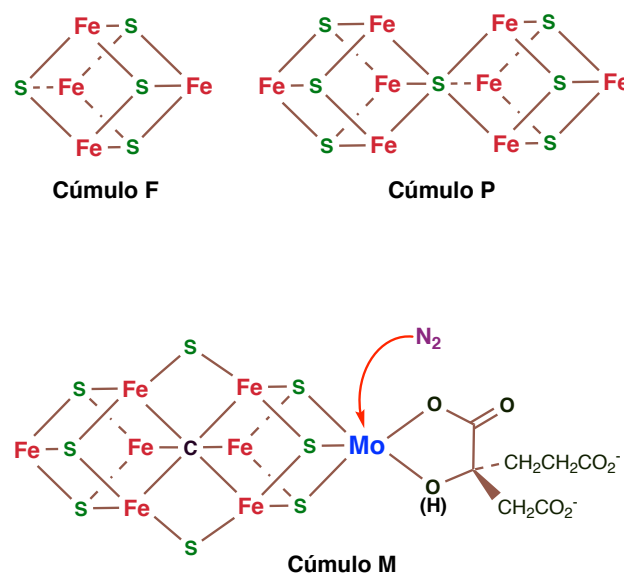


Figura 2: Los cúmulos metálicos de los componentes de la nitrogenasa. En el cúmulo M se indica la coordinación del N_2 .

En la Figura 3 (izquierda) se muestra un diagrama muy simplificado de OM de la molécula de dinitrógeno, en donde se indican los orbitales enlazantes σ y π que conforman el triple enlace. El LUMO de esta molécula está formado por los orbitales π antienlazantes, los cuales le confieren una cierta capacidad aceptora π al dinitrógeno. Su coordinación al molibdeno se realiza a través de este LUMO, al cual se van transfiriendo los electrones de la nitrogenasa (parte central de la Figura 3). Dado su carácter antienlazante, a medida que el LUMO se va poblando electrónicamente, el orden de enlace va disminuyendo, debilitándose y permitiendo la disociación del N_2 . A la derecha de la Figura 3 se indica la secuencia de debilitamiento del enlace a medida que se alojan electrones en el LUMO. Con los dos primeros electrones se forma la diimida, $HN=NH$ (orden de enlace = 2), el siguiente par forma la hidrazina H_2N-NH_2 (orden de enlace = 1), la cual se disocia en dos moléculas de NH_3 con la llegada del tercer par de electrones.

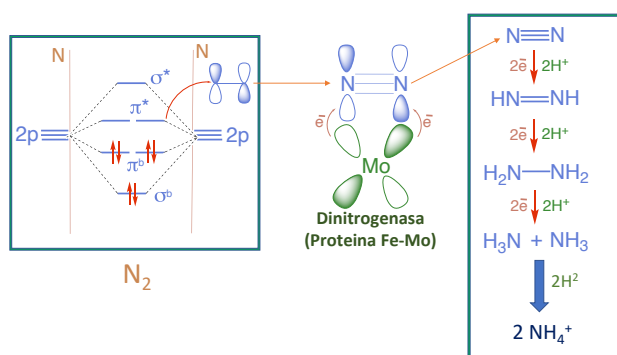
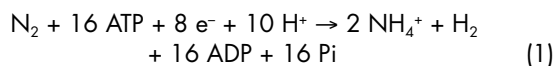


Figura 3: (Izquierda) Diagrama simplificado de los orbitales moleculares del N_2 . (Centro) Coordinación del N_2 al Mo mostrando el LUMO que actúa como aceptor π . (Derecha) Secuencia de la disminución del orden de enlace con la entrada de electrones al LUMO.

Aunque el proceso parece requerir seis electrones, en realidad intervienen ocho, ya que el cofactor MoFe usa el primer par de electrones para reducir dos H^+ a H_2 , lo que permite la unión del N_2 al molibdeno. La reacción (1) describe la ecuación global más probable, siendo los productos formados la adenosina difosfato (ADP) y un fosfato orgánico, generalmente un ortofosfato (P_i). El amoníaco formado se incorpora rápidamente a distintos componentes de la célula para formar aminoácidos. En condiciones naturales se ha estimado que la demanda energética puede superar las 30 moléculas de ATP por molécula de N_2 . Por esta razón, los microorganismos han seleccionado mecanismos para inactivar a la enzima cuando haya amoníaco o nitrato disponible en el suelo, evitando así un inútil gasto energético.



Las cantidades necesarias de ATP son tan importantes que el desarrollo y crecimiento de la bacteria se ve afectado de tal forma que, cuando esta tiene que fijar nitrógeno, su desarrollo queda paralizado, dedicando toda su energía a la

fijación. Tan solo cuando no tiene que fijar nitrógeno puede desarrollarse y reproducirse con normalidad.

En la actualidad se conocen tres tipos de nitrogenasas según el metal que acompaña al hierro en el cofactor FeM del centro activo: (1) La nitrogenasa de molibdeno que es la más abundante y común; (2) la nitrogenasa de vanadio, encontrada en la *Azotobacter Vinelandii* y (3) la nitrogenasa de hierro, aislada en la *Rhodobacter Capsulat*. En todas estas nitrogenasas, el heteroátomo, M, es hexacoordinado.⁴ En la Fe-Mo, el molibdeno se encuentra en el estado de oxidación IV, esto es una configuración electrónica $4d^2$. El cofactor Fe-V es isoelectrónico con el Fe-Mo y el vanadio se encuentra en estado de oxidación III (configuración $3d^2$). Las geometrías de estos tres cofactores presentan básicamente el mismo entorno químico. Las nitrogenasas con cofactor Fe-Mo son las más eficientes en el proceso de reducción. La reactividad disminuye en el orden: $Mo > V > Fe$.

La asociación rizobio-leguminosa: una pareja perfecta

La simbiosis "rizobio-leguminosa" es una de las más complejas y eficientes que se conocen a la hora de fijar el nitrógeno. Aparte del intercambio nutritivo existe un importante acoplamiento genético entre huésped y anfitrión que codifica los procesos de infección, la formación de nódulos y la protección de la nitrogenasa.⁵ De hecho, esta simbiosis es muy específica de forma que existe un tipo de rizobio para cada especie de leguminosa. Cuando la planta requiere nitrógeno, el primer paso para poder establecer la simbiosis es la liberación de productos fotosintéticos característicos que actuarán como atrayentes de un grupo concreto de bacterias. El rizobio inicia el proceso de infección sintetizando y excretando una serie de exopolisacáridos y fitohormonas que solo se expresan en presencia de las lectinas específicas liberadas por la leguminosa. Estos productos debilitan la epidermis de la raíz permitiendo penetrar al rizobio. Una vez dentro empiezan a dividirse vertiginosamente formando los nódulos, en donde los rizobios se dedican exclusivamente a fijar nitrógeno, perdiendo el resto de sus funciones vitales, tales como la nutrición (dependerán exclusivamente de los fotosintatos que les proporcione la leguminosa) y la reproducción (la división celular cesa en el momento que se inicia la fijación). Con esta nueva vida, las bacterias sufren fuertes modificaciones morfológicas y fisiológicas que las transforman en las denominadas "bacterioides".

Todas estas bacterias procariotas del género *Rhizobium* son aeróbicas, necesitan oxígeno para vivir. Pero hay un inconveniente, la nitrogenasa presenta una sensibilidad extrema al O_2 , cuyo carácter oxidante puede desactivar irreversiblemente a la nitrogenasa. La fuerte conexión genética entre huésped y anfitrión conlleva la creación de una proteína transportadora de oxígeno llamada *leghemoglobina* que contiene un grupo hemo (un porfirinato de hierro equivalente a la hemoglobina). La bacteria se encarga de sintetizar el grupo hemo, mientras que la leguminosa sintetiza la apoproteína. El grupo hemo se incorpora en el interior de la apoproteína, formándose así el centro activo responsable de enlazar al oxígeno. La *leghemoglobina*, al igual que todas las hemopro-

teínas, es de color rojo y es la responsable del color rosado de los nódulos maduros. La leghemoglobina transporta el oxígeno necesario para el metabolismo de la bacteria al mismo tiempo que evita que llegue hasta la nitrogenasa.

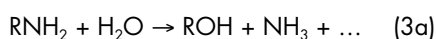
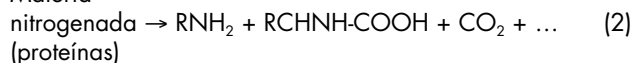
Cuando la planta no requiere más nitrógeno o existe suficiente ion amonio disponible en el suelo, la planta interrumpirá su convenio de simbiosis dejando de enviar fotosintatos a los nódulos y provocando su senescencia y desprendimiento. En otras palabras, dado el enorme consumo energético que implica la fijación, ésta solo se realizará si no existen otras fuentes de nitrógeno que requieran menor coste energético, por ejemplo, la disponibilidad de NH_4^+ en el suelo.

Aparte de la familia de rizobios, existen algunas otras bacterias diazótrofes que viven en simbiosis o incluso en libertad. En general la FBN constituye un mecanismo muy primitivo y altamente adaptativo. Los primeros organismos vivos sobre la superficie del planeta solo disponían de nitrógeno atmosférico para sus funciones metabólicas, por lo que la fijación era una condición imprescindible para la vida en ausencia de oxígeno. Con la aparición del oxígeno, la FBN pasó a ser un mecanismo alternativo para suplir la deficiencia de NH_4^+ en el ambiente. Además, con la aparición del O_2 atmosférico, las bacterias diazótrofes tuvieron que adaptarse y desarrollar mecanismos para proteger a la nitrogenasa del oxígeno. Por ejemplo, las *cianobacterias* desarrollaron células especiales, denominadas *heterocistos*, capaces de albergar y aislar a la nitrogenasa (la maquinaria para fijar nitrógeno), de forma que realizan la fotosíntesis y la fijación de nitrógeno en células separadas, con lo que el oxígeno nunca está en contacto con la nitrogenasa. Algunas cianobacterias que no desarrollaron *heterocistos* resolvieron el problema separando ambos procesos en el tiempo: la fotosíntesis la realizan durante el día, durante las horas de luz, y la fijación de nitrógeno solamente por la noche, cuando no hay producción de oxígeno.

Aminación y amonificación: bacterias nitrificantes

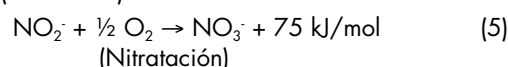
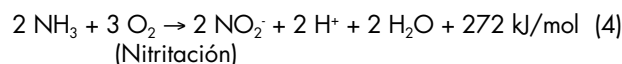
La materia nitrogenada que se deposita en el suelo de forma natural, como en la muerte de seres vivos, no puede ser aprovechada directamente por las plantas superiores, pero sí por una serie de microorganismos heterótrofos, los cuales realizan un proceso denominado *aminación* en el que dicho material lo transforman en compuestos más simples, principalmente aminas y aminoácidos (2). Seguidamente, mediante un proceso de *amonificación* (o mineralización), estos microorganismos metabolizan dichos compuestos y liberan el exceso de nitrógeno en forma de amoníaco o ion amonio (3).

Materia



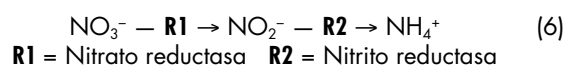
Este ion amonio ya puede ser asimilado por las plantas, aunque gran parte es oxidado a ion nitrato por una serie de

bacterias denominadas nitrificantes. Este proceso biológico, denominado nitrificación, fue descubierto en 1888 por el microbiólogo ruso Serguéi Nikoláievich Vinogradski (1856–1953), quien observó que implicaba a dos procesos distintos, separados y consecutivos, realizados por diferentes bacterias aeróbicas: (a) Proceso de *Nitrificación*, donde el amoníaco es oxidado a ion nitrito por las bacterias nitrificantes (*Nitrosomonas* y *Nitrosococcus*) (4) y (b) Proceso de *Nitratación*, en el que las bacterias nitrificantes del género *Nitrobacter* oxidan al ion nitrito a nitrato (5). En ambas etapas se produce energía que se destina a la síntesis de adenosín trifosfato, ATP.



Como ejemplo, se puede citar el caso bien conocido de la aparición de incrustaciones de nitrato de calcio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, en las paredes de los establos de ganado. Éste se genera a partir de la descomposición de la urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, resultante de la orina de los animales, la cual se transforma microbiológicamente, por la bacteria nitrificadora *nitrobacter*, en ácido nítrico que reacciona con la cal de las paredes para formar la sal de calcio. Este nitrato de calcio era conocido y usado, desde hace siglos, para la conservación de la carne y, muy especialmente para la preparación de pólvora. En muchos países existían los “salitreros”, encargados por el gobierno en ir por todas las granjas a recoger el salitre. Además, existían normativas gubernamentales que obligaban a los granjeros a preparar los suelos y establos de forma que se maximizase la formación de salitre.⁶

Aquellas especies vegetales que no son capaces de establecer simbiosis con bacterias diazótrofes, su única fuente de nitrógeno es la que pueden absorber del suelo. Normalmente absorben nitratos, los cuales pueden ser utilizados directamente o acumularse en vacuolas para usos posteriores. Para su uso, el nitrato debe reducirse hasta ion amonio. En un primer paso el nitrato se reduce a nitrito, reacción catalizada por la enzima *nitrato reductasa* (6). En un segundo paso, el nitrito se convierte en amonio mediante la catálisis del enzima *nitrito reductasa* (6).⁷



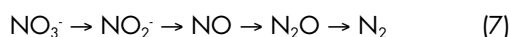
La mayor parte del nitrato de la planta se encuentra almacenado en las vacuolas. Muchos vegetales tales como lechugas, espinacas, acelgas, rúcula, remolacha roja, rábanos, etc., especialmente aquellos de hojas verdes, pueden llegar a contener grandes depósitos de nitratos; incluso superior al 5 % en peso (más de 5000 mg de nitratos por kg de vegetal calculado como anión NO_3^-). La reducción del nitrato a amonio en las plantas y su posterior incorporación a las proteínas requiere energía solar. En ese sentido, los vegetales que crecen a la sombra (o en invernaderos) o durante el invierno o en países poco soleados, contienen una cantidad de nitrato notablemente mayor que los que crecen a pleno sol

o en verano o en países soleados. Por lo general, el uso de invernaderos dobla o triplica la acumulación de nitratos. El contenido de nitratos no solo es afectado por la época de cultivo, sino también por la hora del día en que se cosechan. Así, cosechas efectuadas por la mañana temprano (la planta ha estado toda la noche en ausencia de luz) presentan un mayor contenido de nitratos con respecto a aquellas cosechadas por la tarde. Los cultivos en los países del norte de Europa presentan niveles superiores a los que tienen lugar regiones del sur. Por eso, la regulación sobre el contenido máximo de nitratos en los vegetales por parte de la Organización Mundial de la Salud, OMS, tiene en cuenta todos estos factores.⁸

Retorno a la atmósfera: las bacterias desnitrificantes

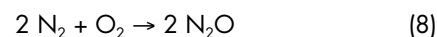
Finalmente, existe otro proceso bacteriano anaeróbico fundamental que cierra el ciclo del nitrógeno mediante la reducción de los iones nitrato a nitrógeno molecular, N₂, devolviéndolo a la atmósfera. De ello se encargan las llamadas bacterias desnitrificantes, tales como *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Micrococcus* y *Achromobacter*. Puesto que los iones amonio y nitrato son muy solubles en agua, aquellos iones que no son absorbidos por las plantas, son arrastrados al mar y a los acuíferos subterráneos por las lluvias, es por eso que la acción desnitrificadora es fundamental para que el nitrógeno vuelva a la atmósfera, la única manera de que no termine disuelto íntegramente en los mares, dejando sin nutrientes a la vida continental. Sin estas bacterias desnitrificantes la fijación de nitrógeno terminaría por provocar la depleción del N₂ atmosférico. La entrada de nitrógeno fijo al suelo es equilibrada por el flujo de nitrógeno gaseoso a la atmósfera.

La desnitrificación es un proceso metabólico que usa nitrato como receptor de electrones en condiciones anaeróbicas (ausencia de oxígeno), conduciendo en último extremo a N₂. Este proceso de reducción de nitratos hasta nitrógeno molecular tiene lugar en etapas sucesivas, catalizadas por diferentes enzimas, en donde aparecen nitritos, óxido nítrico y óxido nitroso como productos intermedios (7).



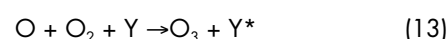
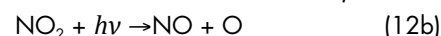
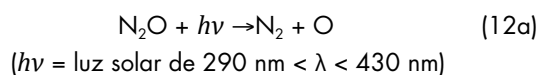
Una pequeña parte de los óxidos nítrico, NO, y nitroso, N₂O, como gases que son escapados a la atmósfera en el momento de su formación, convirtiéndose en contaminantes nocivos del aire. La presencia de estos gases en el aire, no sólo se debe a la acción desnitrificante de las bacterias, sino que también se forman durante las tormentas eléctricas (relámpagos), erupciones volcánicas, altas temperaturas en incendios, motores de combustión (automóviles, centrales eléctricas, ...), entre otros. Una elevada energía térmica o eléctrica puede producir la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno del aire (8 y 9). Cuando el NO se expone al aire, rápidamente se forma el dióxido de nitrógeno, NO₂, un gas de color marrón rojizo muy tóxico (10) que puede dañar las vías respiratorias, causar edema pulmonar o asfixia. Con la lluvia, cae al suelo como lluvia ácida (ácido nítrico, HNO₃) y oxidante (11). Además, todos estos óxidos de nitrógeno

potencian el efecto invernadero junto al dióxido de carbono, CO₂, y metano, CH₄, así como participan en la destrucción de la capa de ozono, O₃.

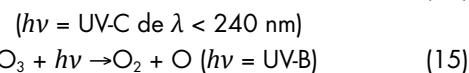


Óxidos de nitrógeno y ozono

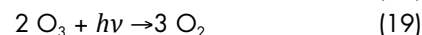
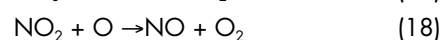
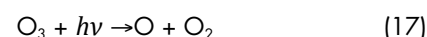
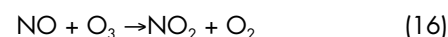
El ozono, una variedad alotrópica del oxígeno constituida por tres átomos de oxígeno, O₃, es una molécula bastante inestable y muy oxidante. Si bien, el ozono juega un papel protector trascendental en la estratosfera (la capa de ozono u ozono estratosférico), en las zonas bajas de la troposfera (ozono troposférico) su fuerte carácter oxidante lo convierte en un nocivo contaminante. Éste se forma de manera natural y en pequeñas cantidades durante las descargas eléctricas producidas en las tormentas. Sin embargo, los óxidos de nitrógeno pueden generarlo fácilmente, según las reacciones (12) – (13), donde Y es cualquier molécula que pueda absorber la energía irradiada (generalmente Y = N₂ o O₂). Dado el actual incremento de NO₂ en el aire, el ozono se ha convertido en uno de los contaminantes más habituales de las zonas urbanas, con efectos claramente perjudiciales para la salud y la vida vegetal.



En las capas altas, en la estratosfera, el ozono se forma mediante la disociación de las moléculas de dióxido de nitrógeno, NO₂, (14) por la acción de los rayos ultravioleta-c (UV-C) de alta energía ($\lambda < 240 \text{ nm}$) y su recombinación según (13). El papel vital del ozono estratosférico es absorber la radiación ultravioleta-b (UV-B) según (15) evitando que llegue hasta nosotros.



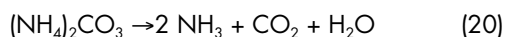
Sin embargo, cuando el NO llega a la estratosfera inicia una destrucción catalítica del ozono a través de las reacciones (16) - (18), siendo la suma total de ellas su descomposición (19).



Actualmente, la concentración de óxidos de nitrógeno en la atmósfera se está incrementado enormemente. Como hemos visto, estos se forman de manera natural en los procesos de desnitrificación bacteriana de los nitratos (18). Sin embargo, el exceso de abonado en suelos agrícolas, así como su formación en los motores de combustión de automóviles u otras maquinarias (reacciones 8 y 9), está contribuyendo a este acelerado crecimiento.

La fijación sintética del nitrógeno: el mineral, los fertilizantes y los explosivos

Para fabricar fertilizantes se requiere amoníaco. El nombre amoníaco deriva del dios egipcio Amón. Al noroeste de Egipto había unas salinas donde se recogían unas piedras que contenían sales amoniacaes, formadas principalmente por carbonato amónico, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Los habitantes del antiguo Egipto consideraban que estas piedras eran sagradas puesto que las había creado el dios Amón-Ra. Se consideraban divinas porque devolvían la vida a personas que habían perdido el conocimiento y, por lo tanto, habían perdido el alma. La inhalación de vapores amoniacaes provoca una irritación al entrar en contacto con las mucosas nasales y las membranas pulmonares, y esto a su vez estimula la respiración e incrementa la frecuencia cardíaca devolviéndoles el conocimiento. El amoníaco aparece durante la lenta descomposición del carbonato amónico (20). Los sacerdotes de los templos de Amón-Ra, los cuales eran conocidos como *amoniones*, usaban activamente las sales amoniacaes en numerosos rituales, inhalando sus vapores para alcanzar un estado de éxtasis y establecer contacto con su dios, aunque la inhalación prolongada podía causar la muerte.



Las sales amoniacaes aromatizadas se pusieron muy de moda entre las damas de la época romántica del siglo XIX, ya que los desmayos, mareos o vértigos ocurrían con bastante frecuencia y la inhalación del amoníaco las volvía en sí. Estos inhaladores amoniacaes eran de uso tradicional y común en el boxeo de épocas pasadas para recuperar la conciencia del boxeador cuando éste quedaba inconsciente. Incluso hoy en día es muy común observar a deportistas inhalar un bote de sales amoniacaes con el objetivo de mejorar el rendimiento, la potencia y fuerza muscular, así como para la mentalización y concentración ante un sobre esfuerzo o una competición.

También se conocía, desde la antigüedad, su propiedad de revitalizar a las plantas cuando se usaban como fertilizantes. La búsqueda de las sales amoniacaes para la agricultura fue un tema fundamental durante miles de años. Una de las fuentes más ricas en nitrógeno se produce de forma natural por la concentración de excrementos de aves en islas costeras de Perú (las islas Chincha), lo que se conoce como *guano*, palabra que viene de "wanu" que, en quechua, idioma andino peruano, significa precisamente excremento. Este *guano* lo

habían usado los incas y otros pueblos andinos durante cientos de años para fertilizar sus plantaciones. En 1802, durante su expedición por las Américas, el naturalista y geógrafo alemán Alexander von Humbolt (1769–1859) descubrió el guano y se dio cuenta de su gran poder fertilizante. Humbolt publicó su hallazgo y grandes flotas de barcos empezaron a introducir el guano sudamericano en Europa. Esto conllevó importantes altercados entre España y Perú. En 1865, España se apropió de las islas Chincha lo cual tuvo como respuesta una declaración de guerra por parte de la alianza Bolivia, Chile, Ecuador y Perú.

El mineral

Poco a poco, el guano fue siendo reemplazado por una roca sedimentaria llamada *salitre*, una mezcla de diferentes minerales ricos en nitrato: *Nitratina*: NaNO_3 ; *Niter*: KNO_3 ; *Daraskita*: $\text{Na}_3(\text{SO}_4)(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$; *Humberstonita*: $\text{K}_3\text{Na}_3\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_6(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; los cuales se encuentran en abundancia en el desierto de Atacama. Este es un lugar inhóspito, de aridez extrema, el lugar del planeta donde menos llueve (una llovizna cada 40 años) y a una altura de unos 5000 metros sobre el nivel del mar.⁹

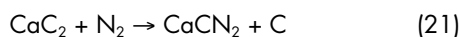
Geográficamente es zona limítrofe entre Bolivia, Chile y Perú lo que generaba continuamente disputas vecinales por el control del nitrato; hasta que, el 14 de febrero de 1879, se desencadenó un conflicto bélico entre Chile y la alianza de Bolivia y Perú: la *Guerra del Salitre* o *Guerra del Pacífico* (1879-1883). Con la ayuda británica, Chile logró el control marítimo y se anexionó las Regiones de Tarapacá y Antofagasta, con los extensos recursos de nitratos existentes en ellas (el llamado "oro blanco") lo cual le llevó a un gran esplendor económico.⁶ El salitre o también denominado nitrato de Chile, además de ser fundamental para la producción de fertilizantes, también lo era para la fabricación de explosivos, por lo que este recurso tenía un gran valor económico, tanto agrícola como militar. Sin embargo, las reservas de salitre no eran ilimitadas. En 1898 el famoso químico inglés sir William Crookes (1832–1919) expuso claramente el problema, vaticinando que si no se encontraba un sustituto al salitre habría millones de muertes por inanición en todo el mundo en un plazo no mayor a 30 años. Crookes animó a la comunidad científica a investigar la posibilidad de fijar el nitrógeno del aire, aseverando que esta fijación se podía hacer y que sería uno de los más grandes descubrimientos.

Todo el mundo era consciente de que existía una fuente gratuita y abundante de nitrógeno en el aire. Científicos de todo el mundo intentaron hacerlo reaccionar sin éxito; la gran estabilidad de la molécula N_2 lo hacía enormemente difícil.

La síntesis

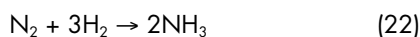
Alemania promovió proyectos de investigación en sus universidades con el objetivo de fijar nitrógeno atmosférico. Los primeros en conseguir un proceso sintético fueron los alemanes Adolph Frank (1834–1916) y Nikodem Caro (1871–1935).

El método Frank-Caro, patentado en 1895, obtenía la cianamida de calcio, CaCN_2 , haciendo reaccionar el nitrógeno del aire con el carburo de calcio, CaC_2 (21). Puesto que esta reacción requería un colosal consumo de energía eléctrica, las fábricas se construían en Noruega que contaba con una importante industria hidroeléctrica y una electricidad relativamente barata para alimentar los potentes hornos eléctricos.



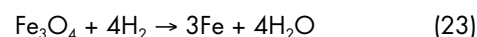
La primera producción de nitrato sintético, con el nombre "Nitrato de Noruega" (nitrato de calcio), se hizo en una fábrica experimental en Notodden (Noruega) en 1905. La tecnología aplicada fue el proceso Birkeland-Eyde (arco eléctrico), del industrial Sam Eyde (1866–1940) y el científico Kristian Birkeland (1867–1917), el cual hace reaccionar al nitrógeno y el oxígeno del aire aplicando grandes cantidades de energía eléctrica en un arco eléctrico que producía chispas de enormes temperaturas (unos 3000 °C). En estas condiciones extremas, el N_2 del aire reaccionaba con el O_2 para producir óxido nítrico, NO (9). A su vez, el NO se dejaba enfriar y se combinaba de nuevo con oxígeno atmosférico para producir dióxido de nitrógeno (10), el cual se disolvía en agua para producir ácido nítrico (11). El gran consumo de energía eléctrica era un problema incluso para Noruega, pero mucho más para el resto del mundo, donde no existía esa ventaja eléctrica.

BASF era la compañía química más grande de Alemania y tenía una planta experimental en Noruega. La compañía le encargó al químico e ingeniero alemán Carl Bosch, pionero y experto en el uso de gases a alta presión, realizar una serie de experimentos para reducir el uso de electricidad. Después de cinco años de fracasos y una enorme inversión financiera, sus experimentos terminaron solo produciendo ínfimas cantidades de amoníaco a un coste elevado. Mientras, en la Universidad Técnica de Karlsruhe, el químico Fritz Haber (1868–1934), en 1903, estaba experimentando con mezclas de hidrógeno, H_2 , y aire a altas temperaturas y presiones con el fin de romper la molécula de nitrógeno y que ésta se uniese al hidrógeno formando amoníaco (22). Para acelerar la velocidad de formación de NH_3 respecto a la de su descomposición, Haber incluyó un catalizador de osmio metálico, un metal raro y muy costoso. Con estos elementos, en marzo de 1909, aseguró su lugar en la historia de la ciencia cuando logró sintetizar casi 1 gramo de amoníaco a partir del nitrógeno atmosférico. En su primer reactor obtenía amoníaco gota a gota, a una velocidad de aproximadamente 125 mL por hora.



Ese mismo año, Haber patentó su método y llevó sus instrumentos hasta la sede central de BASF, en Ludwigshafen, para hacer una demostración. Carl Bosch estaba presente y no podía ocultar su entusiasmo ante las innovaciones introducidas por Haber. Sin embargo, los ejecutivos de la compañía no estaban tan impresionados, ¡solo un gramo de amoníaco! Aunque ningún otro método había podido produ-

cir amoníaco, el uso de costosos elementos como el osmio, así como el poder mantener el control bajo condiciones de alta presión y temperatura, hacían dudar la posibilidad de escalarlo y permitir su producción industrial. No obstante, Bosch logró convencer a los ejecutivos de que el método de Haber, aunque rudimentario, era la única esperanza de fabricar amoníaco en cantidades necesarias para su producción comercial. BASF compró los derechos del método de Haber y puso a Bosch a cargo del proyecto. Su primer objetivo fue buscar un reemplazo para el catalizador; el osmio era muy costoso para usarse a gran escala. Tras cientos de pruebas lograron un catalizador de óxido de hierro mejor y más barato que el osmio. En septiembre de 1913, la primera planta productora de amoníaco, construida en Oppau, comenzó a operar produciendo varias toneladas de amoníaco al día. Este proceso tenía lugar a una temperatura de 350–550 °C y a 140–320 atmósferas de presión utilizando ferrita, Fe_3O_4 , como catalizador. Realmente, el verdadero catalizador era hierro metálico muy poroso, el cual se obtenía *in situ* por reducción de la ferrita con el hidrógeno en el reactor de síntesis (23).



Lamentablemente, la primera planta Haber-Bosch no se destinó a fertilizantes, sino que proporcionó a Alemania los explosivos que necesitó para dos guerras mundiales. El amoníaco que producía se utilizó para hacer ácido nítrico y de ahí explosivos.

En agosto de 1914 estalló la Primera Guerra Mundial y los británicos, que controlaban el salitre de Atacama, bloquearon su importación a Alemania. Ante la imperiosa necesidad de seguir fabricando explosivos, Bosch implementó un proceso capaz de obtener nitrato sintético a partir del amoníaco que su planta producía. En cuestión de meses se construyó una nueva planta y a finales de 1914 ya estaba produciendo toneladas diarias de nitrato amónico. El amoníaco obtenido se convertía en ácido nítrico mediante el método propuesto y patentado en 1902 por el químico alemán Wilhelm Ostwald (1853–1932). En dicho proceso se hacen pasar vapores de amoníaco y aire previamente calentados por una malla de platino a 1000 °C produciéndose la oxidación del amoníaco a NO (24). El NO se convertía en ácido nítrico según las reacciones (10) y (11). Finalmente, el nitrato amónico se obtenía neutralizando el ácido nítrico con amoníaco (25).



Solo con la llegada de la paz, después de la Segunda Guerra Mundial (1945), la producción de dichas plantas se pudo usar para fabricar el nitrato amónico (NH_4NO_3) como fertilizante. Este compuesto ha sido uno de los principales productos de la industria química durante los últimos 70 años.

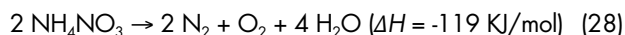
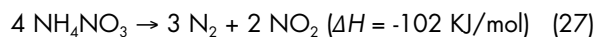
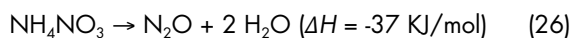
Otra consecuencia de la producción de amoníaco, a partir del abundante y gratuito nitrógeno del aire, fue el colapso

de la economía en aquellos países que dependían de la exportación de salitre de Atacama. Hoy, aquellas poblaciones mineras aparecen como pueblos fantasmas recordándonos la sangre derramada por la frenética explotación de un recurso natural y la lúgubre y funesta historia de la vida en las minas.¹⁰

Tal como predijo Crookes en 1898, el proceso Haber-Bosch puede considerarse como una de las más importantes invenciones de la historia. Además de fertilizantes, la síntesis de amoníaco llevó al desarrollo de muchos otros materiales incluyendo colorantes, textiles, plásticos, fibras sintéticas revolucionarias como el Nylon y explosivos usados en minería.

El óxido nitroso: El gas hilarante o de la risa

Una parte de la producción del nitrato amónico se dedica a la producción del N_2O , *gas hilarante* o *gas de la risa*, mediante su termólisis controlada, $T \approx 200\text{ }^\circ\text{C}$ (26). Por encima de $230\text{ }^\circ\text{C}$ se descompone en N_2 y NO_2 (27) y a más alta temperatura puede detonar muy violentamente produciendo N_2 y O_2 (28).



El uso principal del N_2O es como analgésico inhalable en medicina y odontología, mezclado con oxígeno. Por su inercia química y naturaleza no tóxica, se usa en el envasado a presión de productos alimenticios y como propelente en aerosoles y productos lácteos en aerosol. En la industria alimentaria se utiliza para preparar los alimentos más espumosos (natas, yogures, etc.).

Este gas fue descubierto en 1775 por el químico inglés Joseph Priestley (1733 -1804) y unos años más tarde, en 1796, Humphrey Davy (1778 - 1829) con sólo 18 años probó el gas y tras inhalar unos 4 litros de monóxido de dinitrógeno, dijo haber sentido un hormigueo muy placentero, en especial, en su pecho y extremidades, descubriendo así su efecto anestésico y disociativo. Davy escribía: "...Los objetos a mi alrededor se volvieron resplandecientes y mi oído más agudo...", "...este gas me subió el pulso, me hizo bailar por el laboratorio como un loco y ha mantenido mi ánimo resplandeciente desde entonces...". Davy lo popularizó entre sus conocidos y dada su capacidad euforizante, alcanzó una enorme popularidad como "gas hilarante" o "gas de la risa" en reuniones de la alta sociedad y, posteriormente, en el ámbito circense. Su uso como anestésico en odontología no se produciría hasta casi 50 años más tarde, cuando el norteamericano odontólogo Horace Wells (1815–1848) lo introdujo para anestesiar a sus pacientes durante las extracciones dentales. Desde hace algunos años, el óxido nitroso ha empezado a volverse a poner de moda como una droga recreativa, moderadamente popular, en algunos países.

Es un gas que contribuye al efecto invernadero. Las moléculas de óxido nitroso permanecen en la atmósfera durante

un promedio de 114 años antes de ser destruidas por medio de reacciones químicas. El impacto de 1 kilogramo de N_2O sobre el calentamiento de la atmósfera es casi 300 veces el de 1 kilogramo de dióxido de carbono. La combinación de este fuerte potencial de calentamiento y su largo período de permanencia en la atmósfera hacen que el óxido nitroso sea el tercer gas de efecto invernadero más importante después del dióxido de carbono y el metano. Actualmente, representa un 6 % aproximadamente de todas las emisiones de gases de efecto invernadero.

Explosiones del nitrato amónico

El nitrato de amonio fue preparado por primera vez en 1654 por el químico alemán Johann Rudolf Glauber (1604–1670) y lo bautizó con el nombre de "*nitrum flammans*", debido a la facilidad en que podía explotar al calentarse.

Al finalizar la I Guerra Mundial, comenzó la exportación del llamado nitrato de amonio de grado fertilizante (FGAN), que consistía en nitrato de amonio granulado recubierto con aproximadamente 0,75% de cera y acondicionado con aproximadamente 3,5% de arcilla. Curiosamente, este material no se consideraba un explosivo peligroso y, por tanto, no se tomaban precauciones especiales tanto en su manipulación como en su transporte y almacenamiento; incluso los trabajadores fumaban durante la carga del material. Todo ello, a pesar de que se habían producido algunos incendios y explosiones con nitrato de amonio en varias fábricas y almacenes, incluso produciendo varias víctimas.

La primera gran explosión se produjo el 21 de septiembre de 1921 en la ciudad alemana Oppau (Alemania), sede del grupo químico BASF y la primera planta Haber-Bosch que producía explosivos durante la I Guerra Mundial. Las 4.000 toneladas de nitrato que había almacenado desde el final del conflicto estallaron (equivalente a 2 kilotonnes de TNT), matando a 430 trabajadores y habitantes de la localidad. Un total de 600 muertos y más de 2000 heridos. Formó un cráter de 90 m por 125 m de ancho y 19 m de profundidad. El 80% de todos los edificios de Oppau fueron destruidos, dejando a 6.500 personas sin hogar. Unos 25 años más tarde, el 16 de abril de 1947, se produjo una terrible explosión en el puerto de Texas City (EE. UU.) al iniciarse un incendio en el mercante francés SS Grandchamp cargado con 2200 toneladas de nitrato amónico (FGAN) y amarrado al puerto. Cuando el nitrato amónico alcanzó un punto crítico, debido al calor y a la presión, el barco saltó por los aires en una explosión descomunal. El brutal estallido arrasó cerca de un millar de edificios en tierra, entre ellos la planta química de la empresa Monsanto (donde murieron más de 200 personas), incendiando depósitos de combustible y de productos químicos de otras industrias. El estallido se sintió incluso en Louisiana, a 400 kilómetros. Miles de toneladas de metal, convertidas en una letal metralla, cayeron sobre la ciudad. Otro buque anclado a unos cientos de metros del *Grandchamp*, el *SS High Flyer*, cargado a su vez con 800 toneladas de nitrato amónico se incendió e hizo explosión quince horas después, provocando más muertos y nuevos daños. Las cifras

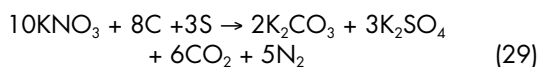
oficiales hablan de 581 muertos y más de 5000 heridos. Cientos de edificios resultaron destruidos, dejando a más de 2000 personas sin hogar.

El llamado desastre de Texas City sigue siendo la catástrofe industrial más mortífera de la historia de Estados Unidos, y también se la considera una de las mayores explosiones no nucleares provocadas por el hombre. Estos desastres pusieron de manifiesto que el nitrato de amonio es mucho más peligroso de lo que se pensaba y se establecieron regulaciones más rígidas para su almacenamiento, carga y transporte. Sin embargo, los accidentes y explosiones del nitrato amónico han seguido produciéndose. Desde el desastre de Texas hasta hoy se han producido más de 20 grandes explosiones, con más 2000 víctimas, en diferentes países, desde el Reino Unido, Francia, Polonia, México y Australia hasta Estados Unidos. Incluso se han incrementado, ya que la mitad de estos accidentes se han producido en el siglo XXI. El desastre más reciente se produjo el 5 de agosto de 2020, en el puerto de Beirut (Líbano). Explotaron 2.750 toneladas de nitrato amónico, resultando 204 muertos, unos 6.500 heridos y más de 300.000 personas se quedaron sin hogar. Se sintió hasta Chipre, a más de 250 kilómetros de distancia.

La pólvora negra, la nitroglicerina y la dinamita: Alfred Nobel

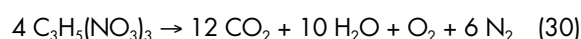
Probablemente la primera composición explosiva conocida fuese la pólvora negra, una mezcla de nitrato potásico (75 %), carbón vegetal (15 %) y azufre (10 %). Aunque se puede usar el nitrato sódico, NaNO_3 , este es higroscópico y hace que condense humedad ambiental sobre la mezcla.

El descubrimiento de este compuesto se atribuye a un alquimista chino, allá por el 220 a. C., pasando de los chinos a los árabes. La pólvora negra no se introdujo en Europa hasta el siglo XIII, cuando un monje inglés llamado Roger Bacon (1214-1294), en 1249, reprodujo la pólvora negra china. En 1320, un monje alemán llamado Berthold Schwartz (principios del XIV-1384) estudió los escritos de Bacon y comenzó a preparar la pólvora negra y a usarla. A finales del siglo XIV muchos países estaban utilizando la pólvora negra como ayuda militar para romper los muros de castillos y ciudades. El primer registro de pólvora negra utilizada en voladuras de ingeniería civil data de mediados del XVI, mientras que su uso en minería comenzaría en el siglo XVII. La combustión de la pólvora se podría describir mediante (29).

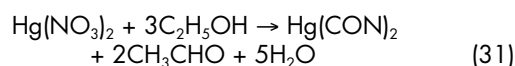


A mediados del siglo XIX las limitaciones de la pólvora negra como explosivo se estaban haciendo evidentes. Las difíciles operaciones de minería y construcción de túneles requerían un explosivo más potente. En 1846 el químico italiano Ascanio Sobrero (1812-1888) descubrió la nitroglicerina (1,2,3-trinitroxipropano) haciendo reaccionar ácido nítrico concentrado con ácido sulfúrico y glicerina.

El resultado fue un compuesto altamente explosivo. Es un líquido a temperatura ambiente, lo cual lo hace altamente sensible a cualquier movimiento o golpe, haciendo muy difícil su manipulación y transporte. Sobrero pronto se dio cuenta de su peligrosidad y suspendió sus investigaciones. Unos años más tarde, en 1859, el inventor sueco, Immanuel Nobel (1801-1872), buscando incrementar la potencia de los explosivos, rescató el trabajo de Sobrero y perfeccionó el proceso de fabricación de nitroglicerina haciéndolo más seguro y viable. En 1863 erigió una pequeña planta de fabricación en Helenborg, cerca de Estocolmo con su hijo, Alfred. Usualmente se transportaba en cajas acolchadas a baja temperatura para disminuir el riesgo de explosión, ya que si sobrepasaba los 41 °C se producía una reacción muy violenta (30).



La familia Nobel sufrió muchos contratiempos en la comercialización de nitroglicerina por los múltiples y graves accidentes. Una de las explosiones destruyó la fábrica de Nobel en 1864, mató al hermano de Alfred, Emil, y dejó parálítico a su padre. Nobel comenzó a autorizar la construcción de plantas de nitroglicerina que generalmente se construían muy cerca del sitio previsto para su uso, ya que su transporte era demasiado peligroso. En 1864, Alfred Bernhard Nobel (1833-1896) introdujo el detonador fulminato de mercurio, $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, como iniciador de detonación de la nitroglicerina. Éste se preparaba disolviendo mercurio en ácido nítrico, con lo que se obtenía el nitrato de mercurio, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, y luego añadiendo etanol (31).



Después de otra gran explosión, en 1866, que demolió por completo la fábrica, Alfred dirigió su atención a los problemas de seguridad del almacenamiento y transporte de la nitroglicerina. Para reducir la sensibilidad de ésta, Alfred la mezcló con una arcilla absorbente tal como sílice, polvo de ladrillo, arcilla seca, yeso, carbón, etc.. Esta mezcla se conoció como dinamita y fue patentada en 1867. La dinamita es un explosivo muy potente compuesto por nitroglicerina absorbida en un medio sólido (inicialmente, diatomita, roca formada por caparazones silíceos de diatomeas), que la convierte en un explosivo más manejable. La dinamita sustituyó rápidamente a la nitroglicerina pura. En 1867, introdujo el nitrato amónico en la composición de la dinamita al observar que incrementaba la potencia de la explosión. La gran demanda de dinamita durante las guerras europeas que se sucedieron en los siguientes años, convirtieron a Alfred Nobel en un hombre muy rico.

A lo largo de su vida Alfred Nobel registró hasta 355 patentes. Nunca se casó y tampoco tuvo hijos. Por ese motivo, decidió que parte de su fortuna se usara para crear unos premios que galardonaran a grandes pensadores y científicos en el campo de la física, química, medicina, literatura y paz.

Fábricas en España

Las numerosas explotaciones mineras, su cercanía a Francia y el puerto comercial de Bilbao llevaron en 1872 a Alfred Nobel a instalar su primera fábrica española en Vizcaya. Nobel y un grupo de empresarios franceses y belgas pusieron en marcha la Sociedad Anónima Española de la “Pólvora Dinamítica”, en el monte Santa Marina. La fábrica, más conocida como “La Dinamita”, fue el origen de la Unión Española de Explosivos, UEE. A finales del siglo XIX, la sociedad se trasladó al barrio de Zuazo, en Galdakao. Esta factoría fue la primera que incorporó a las mujeres, llamadas cartucheras, las cuales envolvían la masa explosiva en papel de parafina. Durante la guerra civil española, la fábrica tenía una alarma, llamada “el cuerno”, que avisaba a la población de la aproximación de la aviación franquista.

En 1896 se hizo una fusión empresarial que originó la UEE. “La Dinamita”, alma mater del grupo, comercializaba su producción en la península en el barco de vapor Nemrod y a través de la ría de Gernika. En 1911, la UEE comenzó a fabricar explosivos militares, produciendo pólvora, trilita, tetralita y cargas moldeadas para el Ministerio de Defensa. La clara vocación de encabezar el sector llevó en 1970 a la absorción de la Compañía Española de Minas de Río Tinto. El grupo se convirtió en la mayor empresa química española, que se rebautizó con el nombre de Unión Explosivos Río Tinto (ERT) y, a partir de 2006 se denominó Maxam, un emporio de los explosivos, que ahora, eufemísticamente, se denominan “materiales energéticos”. En la tarde del martes 2 de julio de 1974, una explosión en la fábrica “La Dinamita” de

Galdakao provocó la muerte de 18 trabajadores y numerosos heridos.

Bibliografía

- [1] F. Lloret, *An. Quím.* **2019**, 115(3), 218-226.
- [2] Y. Liu, L. Wu, J. A. Baddeley, C. A. Watson, *Agron. Sustain. Dev.* **2011**, 31, 155-172
- [3] Y. Hu, M.W. Ribbe, *Biochim. Biophys. Acta* **2013**, 1827, 1112-1122
- [4] Y. Hu, M. W. Ribbe, *J Biol Inorg Chem.* **2015**, 20, 435-445
- [5] G. C. Cenzo, M. Zamani, A. Checucci, M. Fondi, J. S. Griffiths, T. M. Finan, Alessio Mengoni, *Can. J. Microbiol.* **2019**, 65, 1-33 (2019)
- [6] D. W. Barnum, *J. Chem. Educ.* **2012**, 80, 1393-1396
- [7] P. J. González, C. Correia, I. Moura, C. D. Brondino, J. J. G. Moura, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, 100, 1015-1023
- [8] Reglamento (UE) nº 1258/2011 de la Comisión de 2 de diciembre de 2011. *Diario Oficial de la Unión Europea* L320/15 (3.12.2011).
- [9] La enorme sequedad y altura de Atacama, así como una total ausencia de contaminación lumínica, ha hecho que se convierta en uno de los mejores observatorios astronómicos del mundo, *Atacama Large Millimeter/submillimeter Array (ALMA)*.
- [10] Los trabajos de extracción se realizaban de manera infrahumana, por lo que las precarias condiciones laborales desataron las revueltas de más 11.000 obreros que iniciaron una gran huelga. El gobierno chileno mandó al ejército resultando asesinadas más de 3000 personas que fueron enterradas en una fosa común.

