

# ANALES DE QUÍMICA

Revista de la Real Sociedad Española de Química

Segunda época

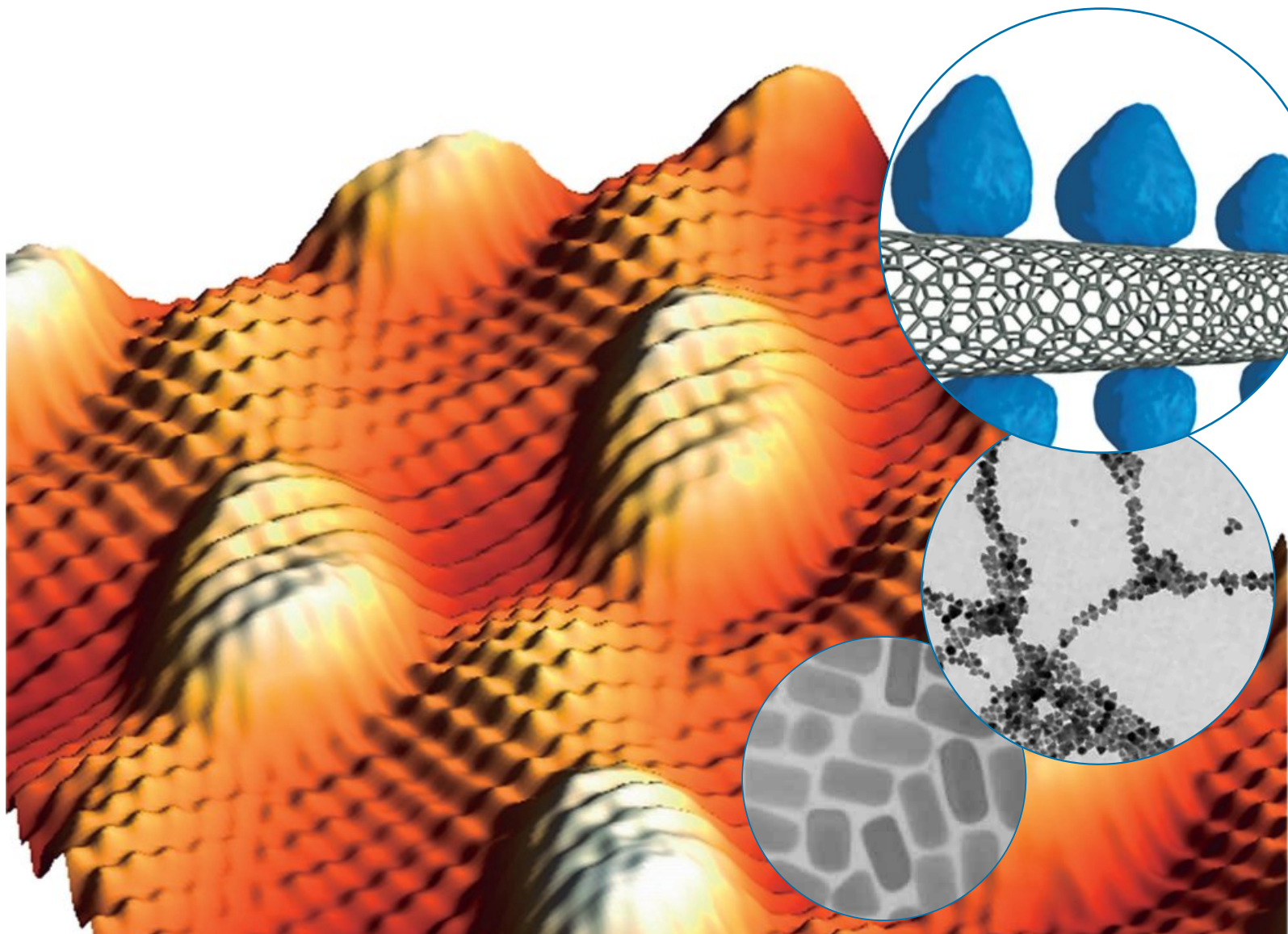
www.rseq.org/anales

Volumen 107

Número 3

Julio-Septiembre 2011

Páginas 209-292



ISSN 1575-3417



#### INVESTIGACIÓN

Luis M. Liz Marzán y col.  
Nanoplasmónica  
basada en Química  
Coloidal

#### AULA y LABORATORIO

Fernando I. de Prada Pérez  
de Azpeitia  
El Museo Nacional del Prado como  
recurso didáctico en Química

#### HISTORIA DE LA QUÍMICA

Gabriel Pinto Cañón y col.  
La Conferencia Solvay de  
1911: un hito en el desarrollo  
de la Física Cuántica



Año Internacional de la  
**QUÍMICA**  
2011

## Entidades colaboradoras



## Socios Corporativos

- Aldrich Química
- Bruker
- Cepsa
- Feique
- Janssen Cilag
- Lilly España
- Sugelabor

## Real Sociedad Española de Química ♦ Junta de Gobierno

### Presidente

Nazario Martín León

### Vicepresidentes

Miquel A. Pericàs Brondo

Pilar Goya Laza

### Secretario General

Jesús Jiménez Barbero

### Tesorera

Paloma Yáñez-Sedeño Orive

### Editor General

Manuel Yáñez Montero

### Vocales

Ana Carmen Albéniz Jiménez

Bernardo Herradón García

Miguel Ángel Miranda Alonso

M<sup>a</sup> Ángeles Monge Bravo

Pedro J. Pérez Romero

José Manuel Pingarrón Carrazón

Miguel Ángel Sierra Rodríguez

### Ex-Presidente

Luis Antonio Oro Giral

### Presidentes de Secciones

#### Territoriales

##### Alicante

Miguel Yus Astiz

##### Aragón

Concepción Gimeno Floría

##### Asturias

Marta Elena Díaz García

##### Cataluña

Juan Bertrán Rusca

##### Castilla-La Mancha

Julián Rodríguez López

##### Extremadura

Vacante

##### Galicia

Carlos Saa Rodríguez

##### Granada

Juan Manuel Salas Peregrín

##### Islas Baleares

Vacante

##### Islas Canarias

Fernando García Tellado

##### La Rioja

Pedro J. Campos García

##### Madrid

Juan José Vaquero López

##### Málaga

Juan Teodomiro López Navarrete

##### Navarra

Vacante

##### País Vasco

M<sup>a</sup> Dolores Badía Urrestarazu

##### Salamanca

Miguel Ángel Bañares Muñoz

##### Sevilla

Manuel Gómez Guillén

##### Valencia

Gregorio Asensio Aguilar

##### Valladolid

Juan A. Casares González

### Presidentes de Grupos Especializados

Adsorción Julián José Garrido Segovia

Calorimetría Francisco Fraga López

Coloides e Interfases Luis M. Liz Marzán

Cristalografía y Crecimiento Cristalino Fernando J. Lahoz

Didáctica e Historia Manuela Martín Sánchez

Electroquímica Manuel Blázquez Ruiz

Física Atómica y Molecular Luis Bañares Morcillo

Física del Estado Sólido Jesús María González Fernández

Fotoquímica José M<sup>a</sup> Álvarez Pez

Hidratos de Carbono Francisco Santoyo González

Historia de la Ciencia Pascual Román Polo

Jóvenes Investigadores Químicos Juan L. Delgado de la Cruz

Nanociencia y Materiales Moleculares Fernando Langa de la Puente

Polímeros Julio San Román Del Barrio

Química Agrícola M<sup>a</sup> Luisa González San José

Química Biológica José Luis Mascareñas Cid

Química del Estado Sólido Regino Sáez Puche

Química Inorgánica Jaime Casabó Gisbert

Química Orgánica Joan Bosch Cartes

Química Organometálica Pedro J. Pérez Romero

Química Productos Naturales Isidro González Collado

Reología Antonio Santa María Ibarburu

Resonancia Magnética Nuclear Marta Bruix Bayés

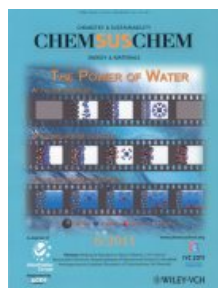
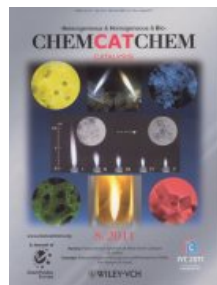
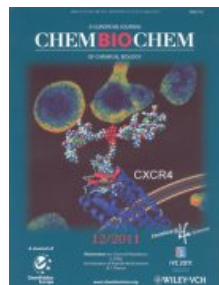
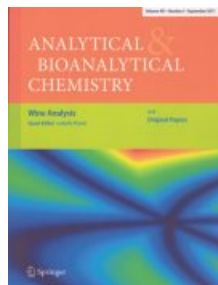
Termodinámica Jaime Amorós Arnau

### Representantes

ANQUE Carlos Negro Álvarez

RSEF M<sup>a</sup> Victoria Fonseca González

## Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química





La modificación química de materiales de reciente generación como grafenos, nanopartículas metálicas y semiconductoras, o vidrios bioactivos, permite acceder a todo un nuevo elenco de propiedades y aplicaciones.

## ANALES de la Real Sociedad Española de Química

### Editor General

Manuel Yáñez  
Universidad Autónoma de Madrid  
manuel.yanez@uam.es

### Editora Adjunta

M<sup>a</sup> Angeles Herranz  
Universidad Complutense de Madrid  
maherran@quim.ucm.es

### Comité Editorial

Luis Bañares  
Universidad Complutense de Madrid  
M<sup>a</sup> Luisa Blázquez  
Universidad Complutense de Madrid  
Pedro José Campos  
Universidad de La Rioja  
José Antonio Casas  
Universidad Autónoma de Madrid  
Inés Corral  
Universidad Autónoma de Madrid  
Sonsoles Martín-Santamaría  
Universidad San Pablo CEU  
Gabriel Pinto  
Universidad Politécnica de Madrid  
Pascual Román  
Universidad del País Vasco  
Paloma Yáñez-Sedeño  
Universidad Complutense de Madrid

### Secretaría Administrativa

Patricia Yáñez-Sedeño  
Real Sociedad Española de Química

### Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Complutense  
Ciudad Universitaria  
28040 Madrid  
Tel (+34) 913 944 356  
Fax (+34) 915 433 879  
www.rseq.org

### Diseño, Realización y Publicidad



http://www.auladoc.com

Depósito Legal: M-232-1958  
ISSN: 1575-3417

# Anales de la Real Sociedad de Química

Volumen 107 ♦ Número 3 ♦ Segunda época  
Julio-Septiembre 2011

## Sumario

<b>Editorial</b> .....	212
<i>Manuel Yáñez</i>	
<b>Investigación Química</b>	
Ha nacido una estrella. El grafeno .....	213
<i>Amadeo L. Vázquez de Parga</i>	
Nanoplasmónica basada en Química Coloidal .....	221
<i>Luis M. Liz Marzán, Andrés Guerrero Martínez, Ramón A. Álvarez Puebla</i>	
Nanopartículas semiconductoras coloidales y aplicaciones .....	229
<i>Beatriz H. Juárez</i>	
Los vidrios bioactivos en el mundo de los biomateriales .....	237
<i>Helio Aguiar, Julia Serra, Pío González</i>	
<b>Química y Medio Ambiente</b>	
Sinergia en surfactantes para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos ..	243
<i>Héctor Riojas González, Pablo Gortáres Moroyoqui, Iram Mondaca Fernández, José de Jesús Balderas Cortés</i>	
COV: ¿Rebelión contra el cambio climático? .....	250
<i>José Antonio Bustelo Lutzardo</i>	
<b>Aula y Laboratorio de Química</b>	
El Museo Nacional del Prado como recurso didáctico en Química .....	253
<i>Fernando Ignacio de Prada Pérez de Azpeitia</i>	
La marcha de los elementos químicos .....	262
<i>Pascual Román Polo</i>	
<b>Historia de la Química</b>	
La Conferencia Solvay de 1911: un hito en el desarrollo de la Física Cuántica .....	266
<i>Gabriel Pinto Cañón, María Teresa Martín Sánchez, Manuela Martín Sánchez</i>	
<b>Noticias de la RSEQ</b>	
Fallo del I concurso de carteles para alumnos de bachillerato “La Química mejora tu vida” • Concesión de las Medallas del Grupo Especializado de Química Orgánica de la RSEQ “Felix Serratos” e “Ignacio Ribas” en su primera edición • Entrega del Premio Salvador Senent del Grupo Especializado de Didáctica e Historia de la Física y la Química (Valencia, 25 de julio) • Jornadas sobre “Química y Deporte”. Sección Territorial de Castilla-La Mancha (Ciudad Real, 6 de junio) • <i>International Workshop on Nanoplasmonics for Energy and the Environment</i> (Sanxenxo, Pontevedra, 8-10 de junio) • Jornada sobre “Aspectos didácticos de la Química: contribuciones en el Año Internacional de esta Ciencia” (Madrid, 22 de julio) • Primera Reunión de la Red Europea de Doctorado de Química Médica “Paul Ehrlich” (Madrid, 13-15 de julio) • <i>World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2011</i> (Santiago de Compostela, La Coruña, 17-22 de julio) • XXXIII Reunión Bienal de la RSEQ (Valencia, 25-28 de julio) • <i>46<sup>th</sup> IUPAC General Assembly and IUPAC World Chemistry Congress</i> (San Juan, Puerto Rico, 30 de julio-5 de agosto) .....	274
<b>Acciones del Año Internacional de la Química</b> .....	283
<b>Noticias Científicas Relevantes</b> .....	286



## Editorial

En este Año Internacional de la Química, y en los dos Editoriales que han precedido a éste me he tomado la libertad de hacer un análisis, obviamente muy personal, de los retos a los que la Química, como ciencia central, se enfrenta en el futuro a corto y a medio plazo, ya que mi osadía no me permitía ir más allá. En este tercer número del año, un interesante semimonográfico dedicado a la nanociencia y los nanomateriales, con cuatro magníficas contribuciones sobre grafeno, nanoplasmódica, nanopartículas semiconductoras y vidrios bioactivos, no me resisto a hablar otra vez del futuro, simplemente porque es el futuro lo que realmente importa y lo que merece toda nuestra atención. No cabe duda de que, el cómo se construya el futuro depende esencialmente de los actores encargados de su elaboración, y éstos actores harán una labor mejor o peor en función de su real cualificación, por un lado, de su entusiasmo por otro y esencialmente de su creatividad y del amor a la labor bien hecha. Parece pues lógico pensar que la sociedad debe preocuparse de seleccionar adecuadamente a sus mejores activos para asegurar que ese futuro sea lo más esplendoroso posible. Que duda cabe también, de que esa selección es necesaria en todos los ámbitos y no sólo en el de la Química, pero obviamente yo sólo voy a hablar de aquello que conozco un poquito, y ¡oh! Dios, ¡que poquito!

Sería descabellado por mi parte ponerme ahora a darle al lector un recetario de cómo se debe hacer esta selección. En primer lugar porque sería un atrevimiento insensato, y en segundo lugar porque el recetario perfecto no existe, así que me voy a limitar a plantearme las cuestiones que creo que deberíamos hacernos para llegar a establecer el mejor mecanismo de selección, aún a sabiendas de que no hay mecanismo perfecto. Creo, sin duda, que todos los lectores sí estarían de acuerdo conmigo en que dicha selección debe guiarse exclusivamente por criterios de excelencia. En lo que a lo mejor el acuerdo ya no es tan unánime es en cuáles deben ser los índices que permitan medir esa excelencia. La ciencia española ha experimentado un desarrollo vertiginoso en cantidad y en calidad desde nuestra tardía incorporación a la democracia, lo que indica que la generación de científicos que tuvo en ese momento la responsabilidad de la investigación científica en España, había sufrido un proceso de selección no del todo malo. Hoy en día a nivel mundial, el desarrollo científico ha obligado a establecer un número cada vez más elevado de indicadores que tratan de objetivar la evaluación de la excelencia. ¿creemos que ese debe ser el fundamental medio de selección? Uno de los indicadores más de moda es el famoso índice *h*. ¿alguien se ha parado a pensar si es tan objetivo como creemos? Un índice que necesariamente crece con la edad del individuo ¿es realmente lo deseable? ¿es realmente todo lo discriminatorio que creemos? Dos investigadores de edades análogas pueden tener el mismo índice *h* y uno tener una proyección internacional muchísimo mayor que la del otro, porque aunque ambos tengan el mismo número de publicaciones que superan un cierto número de citas, uno puede haber hecho

una contribución fundamental, de un impacto gigantesco que el tal mágico índice nunca reflejará. ¿Creemos que es correcto evaluar por bandas según el impacto de las revistas? El problema está en las interfases ¿qué hacer cuando dos revistas se diferencian en

dos décimas en su índice de impacto de modo que una cae en la banda superior y la otra en la inferior? ¿es realmente objetivo otorgar a una publicación en la primera banda el doble de puntos que a una publicación en la segunda? ¿creemos realmente que sólo o casi sólo debe contarse con factores bibliométricos para hacer la selección? Si la respuesta es no ¿qué otros factores deberían tenerse en cuenta? ¿Le parece al lector razonable que los contratos post-doctorales más prestigiosos de este país, *Juan de la Cierva* y *Ramón y Cajal*, se otorguen sin siquiera tener una entrevista con los candidatos? ¿Cómo medir la real ambición científica de un candidato accediendo sólo a su curriculum escrito? ¿Cómo medir su capacidad de iniciativa? ¿podemos acaso ignorar que el progreso científico no se basa en hacer más de lo mismo, aunque eso que se haga se haga bien? ¿qué el progreso es espectacular cuando abunda gente que tiene ideas, a veces arriesgadas y ambición para llevarlas a cabo? ¿Es nuestro sistema de selección capaz de detectar estas cualidades? ¿Es así como se selecciona a las élites investigadoras en los países punteros en ciencia? ¿Se ha parado el lector a reflexionar sobre algo aparentemente grotesco: Cuántos premios Nobel no serían seleccionados como *Ramón y Cajal*? Yo la he hecho y he encontrado bastantes más de uno. Ahora que nuestro país cuenta con una *Ley de la Ciencia, la Tecnología y la Innovación*, ¿No sería necesario revisar en profundidad y con urgencia nuestro sistema de selección?

Los “*Cajales*” han traído sin duda frescura a nuestra ciencia, pero ¿los acogemos adecuadamente? ¿los ponemos realmente en condiciones de dar lo mejor de sí mismos? Qué decir de la evaluación de nuestra investigación a través de la ANECA. ¿No le estamos dando a los sexenios una magnitud que no tienen? ¿No son realmente un indicador de mínimos? ¿Debe utilizarse un indicador de mínimos como medidor de excelencia? ¿nuestro sistema de acreditación no está dejando una vez más la selección real en un nivel estrictamente local y sin real y seria competencia?

Ya no me quedan más signos de interrogación con que agobiar al lector y sólo espero que al menos alguno haya sentido cierto acicate para empezar a reflexionar (muchos sin duda ya lo habrán hecho) sobre algo en lo que hay mucho en juego: nada menos que nuestro devenir.



**Manuel Yáñez**  
**Editor General**

# Ha nacido una estrella. El grafeno

Amadeo L. Vázquez de Parga

**Resumen:** El Premio Nobel de Física de 2010 fue otorgado a Andre Geim y Novoselov Konstantin por sus experimentos innovadores en relación con el material bidimensional llamado grafeno. Desde entonces, el grafeno ha despertado el interés de una amplia gama de disciplinas como la Química, Ciencia de Materiales, Física de Materia Condensada, o incluso la Física de Partículas. Casi de forma simultánea a la investigación básica se ha prestado mucha atención a la posibilidad de desarrollar aplicaciones basadas en el grafeno.

**Plabras clave:** Grafeno, materiales bidimensionales, fermiones sin masa, superficies, dispositivos.

**Abstract:** The 2010 Nobel Prize in Physics was awarded to Andre Geim and Konstantin Novoselov for their groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene. Since then graphene has attracted the interest of a broad range of disciplines like chemistry, materials science, condensed matter physics or even particle physics. Almost simultaneously to the fundamental research a lot of attention is given to developing graphene applications.

**Keywords:** Graphene, bidimensional materials, massless fermions, surfaces, devices.

En el año 2010 el premio Nobel de Física fue concedido a Andre K. Geim y Konstantin Novoselov por sus experimentos



**Figura 1.** A la izquierda K. Novoselov y a la derecha A. K. Geim. Fotografía tomada de la referencia 1.

pioneros en el material bidimensional llamado grafeno.<sup>1</sup> Con su trabajo respondieron a la pregunta de si ¿pueden existir cristales bidimensionales de tamaño macroscópico en nuestro mundo tridimensional? Desde el punto de vista teórico esta pregunta fue respondida en los años 30 del siglo XX por Pierls y Landau. Ambos concluyeron que no podía existir orden cristalino de largo alcance en cristales unidimensionales y bidimensionales.<sup>2</sup> Desafiando estas predicciones teóricas

diversos grupos de investigación intentaron a lo largo de los años 80 y 90 del siglo pasado crear capas individuales de grafito rompiendo mecánicamente los cristales tridimensionales a lo largo de la dirección paralela a las capas cristalinas que lo forman. Este sistema funcionaba hasta producir cristales de unas 100 capas de espesor. Para superar este límite se buscaron nuevos enfoques, tales como intercalar químicamente átomos entre las capas de grafito para posteriormente intentar extraer una sola capa, o usar la punta de un microscopio de fuerza atómica para arrastrar un fragmento de grafito sobre una superficie con la esperanza de separar y dejar atrás una sola capa de grafito.

El avance definitivo tuvo lugar en 2004, cuando Geim y Novoselov de la Universidad de Manchester, junto con colegas del Instituto de Microelectrónica y Tecnología de Materiales de Chernogolovka, Rusia, informaron que habían encontrado una forma sencilla de obtener una sola capa de grafito. La técnica, que por su extrema sencillez dejó a la gente atónita, consiste en poner un trozo de grafito entre dos capas de cinta adhesiva de celofán. Cuando se separan las cintas se queda pegado en cada una de ellas un fragmento más delgado de grafito. Repitiendo el proceso varias veces, al final se termina teniendo fragmentos de una sola capa atómica de espesor, que posteriormente, son transferidos a una superficie de óxido de silicio para medir sus propiedades electrónicas. Este método fue descrito por primera vez en un artículo publicado en la revista Science el 22 de octubre de 2004.<sup>3</sup>

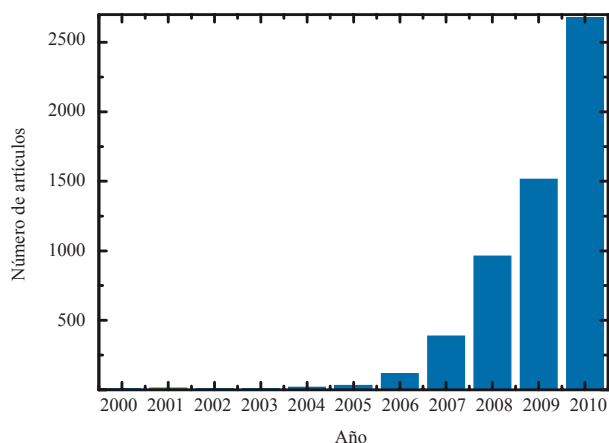
Una vez que se aisló el grafeno comenzó una carrera para estudiar sus nuevas y sorprendentes propiedades. En la gráfica de la Figura 2 se muestra la evolución del número de artículos con la palabra grafeno en el título en función del año de publicación. Hasta el año 2004 se publicaban en todo el mundo una media de 9 artículos al año tratando sobre el grafeno, a partir de 2004 se produce una auténtica explosión en el número de artículos publicados llegando a los 2679 en el año 2010. En su primer artículo en Science,<sup>2</sup> Geim y sus colegas atisbaron algunas de las sorprendentes propiedades del grafeno. Fueron capaces de poner dos contactos en el copo de grafeno y utilizando el sustrato de silicio como tercer electrodo crearon



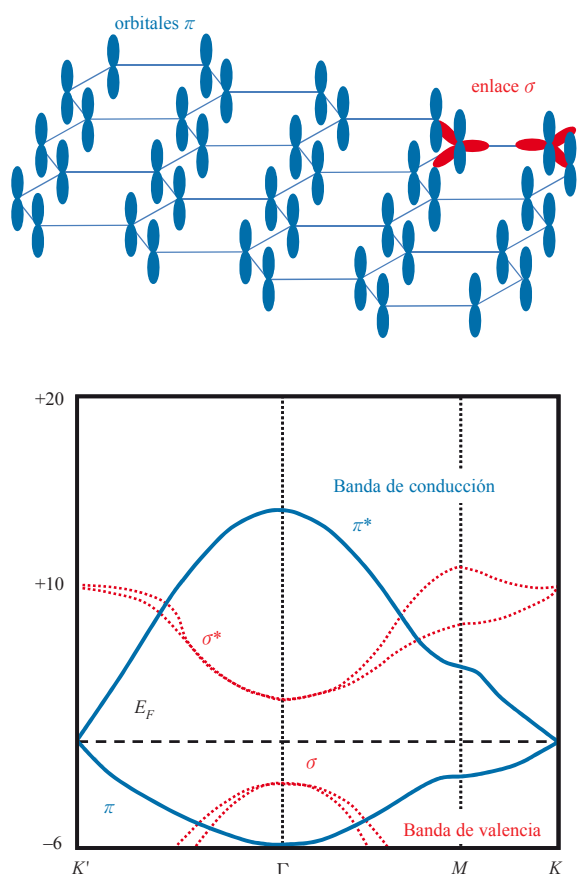
A. L. Vázquez de Parga

Dep. Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco 28049, Madrid, España.  
Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Nanociencia. (IMDEA-Nanociencia), Cantoblanco, 28049, Madrid, España.

**Recibido: 25/04/2011. Aceptado: 08/07/2011.**



**Figura 2.** Evolución del número de artículos publicados con la palabra grafeno en el título desde el año 2000. Fuente ISI Web of Knowledge, Ed. Thompson and Reuters.



**Figura 3.** Panel superior: estructura del grafeno, los átomos de carbono ocupan los vértices de los hexágonos y sus orbitales presentan una hibridación  $sp^2$ . Tres orbitales ( $\sigma$ ) están en el plano de los átomos de carbono y forman parte de los enlaces entre los mismos (en rojo). El cuarto orbital ( $\pi$ ) está fuera del plano por arriba y por abajo (en azul). Panel inferior: los orbitales híbridos dan lugar a bandas. Las bandas  $\sigma$  (en rojo) se encuentran lejos del nivel de Fermi, sólo la banda  $\pi$  (en azul) lo cruza y en sus alrededores presenta una dispersión lineal.

un transistor demostrando que es posible controlar tanto el número como el tipo de portadores de carga (electrones o huecos). Fue la primera vez que el efecto campo había sido medido en un conductor de una sola capa atómica de espesor. También descubrieron que los electrones poseían una movilidad extremadamente alta ( $10^4$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) en comparación con la movilidad en silicio ( $1500$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) o en GaAs de alta calidad ( $8500$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ), la cifra más alta de movilidad alcanzada hasta ahora es de  $250000$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>4</sup> Este valor de la movilidad ha sido medido en una muestra de varias capas de grafeno con un acoplamiento muy débil entre ellas y producidas mediante la descomposición de un cristal de carburo de silicio.

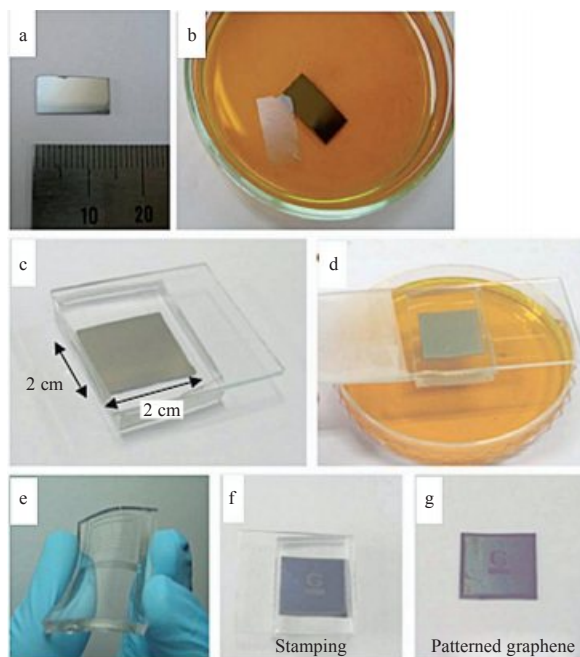
El aspecto que más se ha estudiado en el grafeno hasta el momento es su estructura electrónica y las consecuencias que de ella se derivan. Lo que hace al grafeno distinto a cualquier otro material estudiado en la Física de Estado Sólido, es que los portadores se comportan como fermiones de masa cero. En general los electrones en un sólido cristalino se comportan como si su masa fuese distinta a la masa en reposo. Esto es debido a la interacción de los electrones con la periodicidad atómica del cristal. Esta masa aparente se llama masa efectiva y puede ser mayor o menor que la masa del electrón en reposo. El grafeno es una red hexagonal en forma de panel de abeja (ver panel superior en Figura 3) donde los orbitales híbridos de los átomos de carbono están en una configuración  $sp^2$ . Tres de los orbitales resultantes ( $\sigma$ ) están en el plano de los átomos y participan en el enlace covalente entre cada átomo de carbono y tres vecinos. El cuarto electrón se encuentra distribuido por encima y por debajo del plano del grafeno. Los electrones en estos orbitales híbridos forman las bandas  $\pi$ . Dichas bandas, debido a la ausencia de más capas atómicas por encima y por debajo y a la simetría de la red de átomos de carbono, presentan una relación de dispersión que es lineal alrededor del nivel de Fermi y por lo tanto su masa efectiva es cero, tal y como se muestra en el panel inferior de la Figura 3. Esto los convierte en cuasi partículas que se describen mediante la ecuación de Dirac en lugar de la ecuación de Schrödinger. Esta peculiaridad hizo que muchos de los primeros estudios realizados en grafeno se centraran en ver que nueva Física se podría aprender usando la ecuación de Dirac en un sistema de Física de la Materia Condensada. La aplicación de la electrodinámica cuántica al caso del grafeno ha posibilitado la comprensión de fenómenos como el efecto Hall cuántico anómalo,<sup>5</sup> la demostración práctica de la paradoja de Klein,<sup>6</sup> la existencia de campos gauge al curvar el grafeno que hacen que los electrones del grafeno se comporten como si estuviesen sometidos a altísimos campos magnéticos,<sup>7</sup> o la propuesta de realizar experimentos que muestren el colapso atómico supercrítico<sup>8</sup> o las interacciones tipo Casimir entre adsorbatos en el grafeno.<sup>9</sup>

Aparte de estos aspectos de investigación fundamental, desde su aparición, el grafeno ha llamado la atención a grupos de investigación centrados en el desarrollo de dispositivos electrónicos. En electrónica, los dispositivos se pueden dividir en lógicos digitales y de radiofrecuencia, que son los utilizados por ejemplo en los teléfonos móviles. En la actualidad los circuitos de radiofrecuencias se construyen con semiconductores como el AsGa o el InP, ambos bastante caros de producir. La alta movilidad de los electrones o huecos en el grafeno, muy superior a la que presentan en GaAs o InP, y

el ser un material puramente bi-dimensional hacen del grafeno un material especialmente prometedor para su aplicación en este tipo de dispositivos.

Por el contrario, para el desarrollo de dispositivos lógicos digitales el grafeno presenta el problema de que es demasiado buen conductor de la electricidad y por lo tanto a través de los dispositivos seguirá circulando corriente eléctrica en la configuración “off”, aumentando de esta forma el consumo del dispositivo y haciendo más difícil distinguir entre la configuración “on” y la configuración “off”. A pesar de este inconveniente, en la actualidad hay diversos grupos de investigación capaces de diseñar y fabricar transistores basados en grafeno.<sup>10</sup> En el informe del año 2010 de la *International Technology Roadmap for Semiconductors* se considera el grafeno entre los materiales candidatos para sustituir a la tecnología del silicio.<sup>11</sup> Una de las ventajas que presenta el grafeno es la posibilidad de hacer dispositivos con canales de conducción que son extremadamente delgados, lo que permitirá reducir el tamaño y aumentar la velocidad. Sin embargo, existen varios problemas que hay que resolver para poder utilizar el grafeno para fabricar dispositivos lógicos digitales. Uno de ellos es convertir el grafeno en un semiconductor mediante la apertura de un “gap” suficientemente grande y bien definido. Para ello se está intentando fabricar cintas de grafeno de anchuras bien definidas del orden del nanómetro con unos bordes químicamente limpios y atómicamente bien ordenados. Otro problema a resolver es que para cualquier aplicación industrial es necesario crecer de forma reproducible copos de grafeno con dimensiones laterales del orden del centímetro al menos. Pese a los problemas descritos anteriormente, y que han sido sólo parcialmente resueltos, Avouris y sus colaboradores, de los laboratorios de investigación I.B.M. en Yorktown Heights en Nueva York, utilizando las técnicas de litografía que se utilizan para la fabricación de dispositivos de silicio han conseguido fabricar un transistor de grafeno que funciona a una frecuencia de 100GHz, superando todos los intentos anteriores.<sup>12</sup>

El método descrito por Geim y Novoselov en su primer artículo<sup>3</sup> no es adecuado para fabricar copos de grafeno utilizables en la industria ya que no se tiene ningún control sobre la forma y tamaño de los mismos. La primera idea que se exploró para producir grafeno útil para aplicaciones prácticas fue la de crecer capas de grafeno en la superficie de cristales de carburo de silicio (SiC). El SiC es aislante y por lo tanto al final del proceso el grafeno crecido ya está depositado sobre un aislante y esto permite, en principio, un procesado posterior del grafeno más sencillo. Desgraciadamente, esta aproximación se encontró con el problema de que la interacción de las capas de grafeno con el substrato de SiC es bastante compleja. El método utilizado para crecer películas de grafeno en la superficie de SiC se basa en calentar el cristal para sublimar el silicio de las capas superficiales. De esta manera se consigue que las capas superficiales sean ricas en carbono. Un problema a tener en cuenta es la existencia de dos posibles terminaciones para los cristales de SiC. Una de las terminaciones es rica en silicio y en esta superficie el grafeno puede crecer como capa simple o doble. En estas películas de grafeno el número de defectos es demasiado elevado y su posición es aleatoria en la red de grafeno, lo que no les hace utilizables en aplicaciones industriales. La otra terminación de los cristales de carburo de silicio es en una superficie rica en carbono. En esta superficie, el grafeno

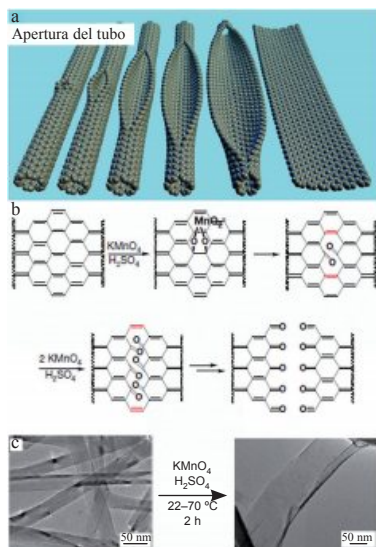


**Figura 4.** Procesos de transferencia para películas grandes de grafeno. (a) Película de grafeno de 1 cm de lado crecido en una película de níquel de 300 nm a su vez sobre óxido de silicio de 300 nm de espesor. (b) Película de grafeno flotando después de disolver la película de níquel en una disolución acuosa 1M de  $\text{FeCl}_3$ . Esta película de grafeno puede ser transferida por contacto directo a cualquier substrato. (c) y (d) Método de transferencia seca utilizando un sello de polidimetilsiloxano (PDMS). Después de pegar el PDMS al grafeno (c), la capa de níquel se quita mediante un ataque químico usando de nuevo una disolución de  $\text{FeCl}_3$  (d). (e) Las películas de grafeno pegadas al PDMS son transparentes y flexibles. (f) y (g) Se comprime el sello de PDMS con el grafeno contra una superficie de óxido de silicio y posteriormente se arranca el PDMS. Adaptado de la referencia 14.

que se crece es de varias capas de espesor, que están débilmente acopladas entre sí debido a que presentan un desorden rotacional entre ellas, en lo que se conoce como grafeno turbo estrático.<sup>4</sup> Estas capas mantienen la estructura electrónica del grafeno alrededor del punto de neutralidad de carga, pero la interacción con el substrato induce un fuerte dopaje ( $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ). La presencia de este nivel de dopaje de forma permanente limita severamente las posibles aplicaciones de estas películas de grafeno en la construcción de dispositivos electrónicos.

La ruta alternativa que se está explorando en estos momentos es la de crecer capas grafiticas epitaxialmente sobre superficies metálicas. El crecimiento se realiza exponiendo la superficie metálica caliente a una presión de, por ejemplo, etileno. La superficie metálica caliente actúa como catalizador para la ruptura de las moléculas, quedándose el carbono en la superficie y desorbiéndose el hidrógeno. Una vez que la película se ha enfriado se deposita un polímero sobre el grafeno y el substrato metálico se puede disolver mediante un ataque químico y posteriormente se puede transferir el grafeno a una superficie aislante, tal y como se puede ver en la Figura 4. Con este método se han producido copos de grafeno con tamaños laterales del orden de centímetros. Como discutiremos más adelante, el crecimiento de películas

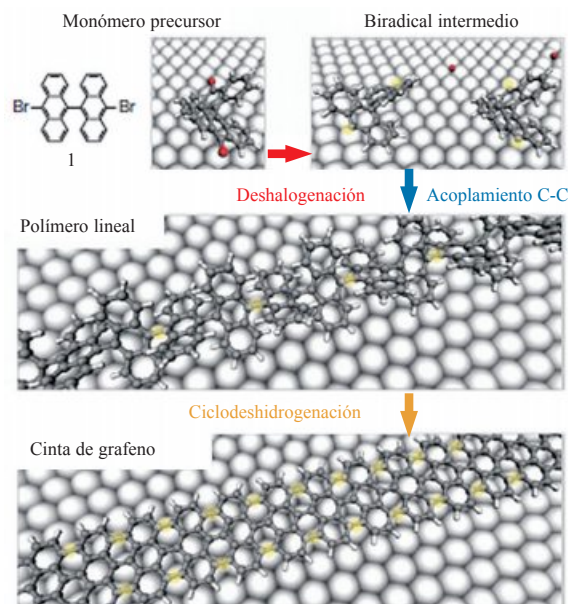




**Figura 5.** (a) Representación de la apertura gradual de un nanotubo de carbono para formar una cinta de grafeno. Los sitios con oxígeno no se muestran. (b) Mecanismo químico propuesto para la apertura de un nanotubo. (c) Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostrando la transformación de nanotubos de pared múltiple en cintas oxidadas de grafeno. Adaptado de la referencia 18.

de grafeno en superficies metálicas bien definidas presenta un interés fundamental por sí mismo.<sup>13,14,15</sup>

Como se ha mencionado anteriormente, para poder utilizar el grafeno para la fabricación de dispositivos de lógica digital es necesario abrir un “gap” bien definido. Incluso antes de que se aislase el grafeno, los estudios teóricos predijeron que si el grafeno era cortado en tiras de 10 a 20 nanómetros de anchura, el confinamiento de los electrones en una dirección convertiría el material en un semiconductor. En 2007, el grupo de Philip Kim en la Universidad de Columbia y el de Phaedon Avouris en los laboratorios de investigación de IBM en Yorktown Heights informaron que mediante litografía habían sido capaces de cortar cintas de grafeno y conectarlas para hacer un dispositivo electrónico. Sin embargo, estos dispositivos tenían el problema de que la diferencia de conductividad entre los dos estados lógicos no era muy grande. El origen de este problema es, tal y como se ha mencionado anteriormente, que las cintas deben tener una anchura bien definida a nivel atómico y los bordes de las mismas deben ser rectos y libres de defectos. Esto es extremadamente difícil de conseguir mediante litografía. Un equipo de la Universidad de Stanford en Palo Alto, California dirigido por el químico Hongjie Dai, mejoró sustancialmente el rendimiento del dispositivo produciendo las cintas mediante un ataque químico.<sup>16</sup> También se vio que estos dispositivos presentaban un dopaje de tipo *p*, por lo tanto, la conducción era realizada por cargas positivas. Para que estos dispositivos se puedan utilizar en aplicaciones prácticas es necesario producir transistores que funcionen tanto con cargas positivas como negativas. Para conseguir esto último, el grupo de Dai demostró que añadiendo grupos amino en los bordes de las cintas de grafeno podían conseguir un dopado de tipo *n* y fabricar dispositivos donde los portadores de carga son electrones.<sup>17</sup> Recientemente, se han explorado otros mecanismos para la producción de cintas de grafeno abriendo nanotubos de



**Figura 6.** Pasos básicos para la creación de cintas utilizando un monómero de 10,10'-dibromo-9,9'-biantrileno. El modelo de bolas y varillas representa con gris los átomos de carbono, blanco el hidrógeno, rojo el bromo. Los átomos metálicos de la superficie se representan como esferas grandes blancas. Primero se produce una pérdida de los átomos de bromo del precursor funcionalizado. Después, tiene lugar la formación de polímeros lineales mediante enlace covalente entre los monómeros. Por último, tiene lugar la formación de una cinta de grafeno mediante una ciclodeshidrogenación. Adaptado de la referencia 20.

carbono mediante ataque químico<sup>18,19</sup> tal y como se muestra en la Figura 5. Otra alternativa es depositar en una superficie metálica moléculas precursoras que tras ser calentadas en contacto con la superficie metálica reaccionan y producen cintas de grafeno con la anchura y la estructura atómica del borde bien definidas,<sup>20</sup> tal y como se describe en la Figura 6.

Como se muestra en los ejemplos anteriores, la Química tiene una importante contribución que realizar en la investigación de las propiedades del grafeno. Los conocimientos acumulados sobre la química del grafito y de los nanotubos de carbono son un excelente punto de partida para explorar la química del grafeno. A finales del siglo XIX y principios del XX se realizaron experimentos sometiendo al grafito al ataque de ácidos fuertes combinados con ciclos de calentamiento y oxidación.<sup>21,22,23,24</sup> El resultado fue la formación de óxido de grafito que consiste en láminas de grafeno decoradas con numerosos grupos funcionales que contienen oxígeno. Cuando este material es calentado a  $1000^\circ\text{C}$  se producen compuestos volátiles producto de la descarboxilación térmica del óxido de grafito que quedan atrapados entre las placas de grafeno y reducen la interacción entre las mismas. Para eliminar completamente los grupos funcionales que contienen oxígeno es necesario un tratamiento con agentes reductores como la hidracina o el  $\text{NaBH}_4$ . Siguiendo esta ruta no se ha conseguido, hasta la fecha, recuperar completamente la forma original de la red hexagonal del grafeno y por lo tanto las propiedades electrónicas que hacen del grafeno un material único.

En la búsqueda de un método para preparar copos de grafeno se ha explorado la utilización de ultrasonidos aplicados a las muestras de grafito. Estos tratamientos permiten la sepa-



ración de las láminas de grafeno y antes de que se produzca la reagrupación de las mismas se procede a una funcionalización de las láminas de grafeno utilizando agentes como radicales,<sup>25,26</sup> flúor,<sup>27,28</sup> sales de diazonio<sup>29,30,31</sup> y nitrenos.<sup>32</sup> Todas las aproximaciones que se basan en una funcionalización covalente del grafeno tienen en común la necesidad de cambiar los orbitales híbridos de la configuración  $sp^2$  a la  $sp^3$ . Esto induce alteraciones en la simetría de la red cristalina del grafeno que a su vez modifica la estructura electrónica. El resultado es que este método permite, en teoría, modificar las propiedades electrónicas del grafeno pero a su vez hace más difícil su utilización como método para crecer muestras de tamaño macroscópico de grafeno ya que es difícil recuperar completamente la perfección de la red de grafeno.

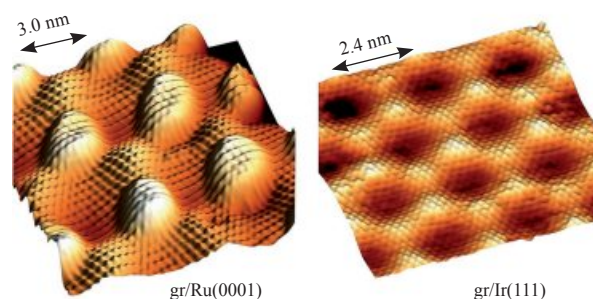
Una ruta alternativa para estabilizar láminas de grafeno en solución es hacer un tratamiento con ultrasonidos en solventes orgánicos. Solvente orgánico como NMP o GBL son altamente eficientes estabilizando láminas que contienen unas pocas capas de grafeno y evitando su agregación de nuevo para formar grafito.<sup>33</sup> También se han suspendido en solución acuosa láminas de grafeno utilizando surfactantes anfifílicos. Este es un proceso que está gobernado por efectos hidrofóbicos.<sup>34</sup> Como se puede ver hay diversas estrategias basadas en procesos químicos para la obtención de láminas de grafeno dispersas en diversos medios empezando con un cristal de grafito. En cualquier caso las técnicas usadas deben tener el grado justo de agresividad que permite el grafito y simultáneamente preservar la estructura intacta de las capas de grafeno.

En la superficie del grafeno, de forma similar a la superficie del grafito, puede adsorberse diversos átomos, iones y moléculas (por ejemplo,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{K}^+$ , y  $\text{OH}^-$ ). Estas especies se adsorben débilmente en el grafeno pero actúan como donantes o aceptores de electrones. Esto produce en el grafeno un cambio en el tipo y en la concentración de los portadores de carga. Estas modificaciones inducen cambios en la conductividad del grafeno y permiten detectar la adsorción de una sola molécula.<sup>35</sup> Otras especies como el  $\text{H}^+$  inducen una modificación en los orbitales híbridos de los átomos de carbono, pasando de ser  $sp^2$  a ser  $sp^3$ . Una de las consecuencias es que la red de grafeno se ve distorsionada, con los átomos de carbono enlazados al hidrógeno saliendo fuera del plano. Esta distorsión hace que el grafeno pase de ser un semimetal a ser un aislante que ha sido bautizado como “grafano”. La transformación es reversible, ya que al calentar la muestra los átomos de hidrógeno se desprenden y el grafeno vuelve a ser un semimetal.<sup>36</sup>

El grafeno adsorbido en superficies metálicas es un problema antiguo en la industria de la catálisis heterogénea donde, para reacciones que involucran hidrocarburos, la deposición de películas de carbono en la superficie del catalizador metálico suponía el envenenamiento del mismo y el fin de la reacción.<sup>37</sup> Actualmente el estudio del grafeno es un campo que presenta una gran actividad dentro de la Física de Superficies. Las películas ultra delgadas de grafito han sido conocidas y estudiadas por la comunidad de la Física de Superficies desde los años 70 del siglo pasado.<sup>38</sup> Incluso el crecimiento de una sola capa de grafito en diversos sustratos metálicos fue descrito hace más de 30 años. En aquel entonces, las técnicas experimentales existentes limitaron bastante los estudios experimentales que se podían realizar en estas muestras. En condiciones de ultra alto vacío las capas de gra-

feno se han preparado por segregación del carbono disuelto en el volumen de los cristales metálicos o bien por la descomposición de moléculas que contienen carbono utilizando las propiedades catalíticas de la superficie metálica. El segundo método tiene la ventaja de que una vez que la capa de grafeno se ha formado, la superficie no cataliza la ruptura de más moléculas y el proceso finaliza automáticamente una vez que la capa de grafeno está completa. Esta es la razón por la que se produce la desactivación de los catalizadores metálicos en los procesos de catálisis heterogénea.<sup>37</sup> Desde el punto de vista de la Física de Superficies el grafeno crecido en superficies metálicas cristalinas es un problema muy interesante.

En los tres últimos años diversos grupos han utilizado las técnicas de barrido de sonda local como el microscopio de efecto túnel o el microscopio atómico de fuerzas para estudiar la geometría y la estructura electrónica de grafeno crecido epitaxialmente en diferentes sustratos metálicos tales como Ir(111), Pt(111), Ni(111) y Ru(0001).<sup>39</sup> Como se ha descrito anteriormente, el grafeno crecido en sustratos metálicos es importante como método de producir muestras de grafeno de gran tamaño lateral después de disolver el metal. Pero además, el grafeno crecido en sustratos metálicos es también importante desde el punto de vista de la Física Fundamental ya que dependiendo del sustrato, la interacción con el grafeno es muy diferente y esto produce películas de grafeno con estructuras electrónicas muy diferentes.<sup>40</sup> Para sistemas como el Ir(111), la estructura electrónica del grafeno permanece básicamente inalterada ya que la interacción entre el grafeno y el iridio es muy débil.<sup>41</sup> Por el contrario para el caso del grafeno crecido sobre Ru(0001) la interacción con el metal está periódicamente modulada y modifica la estructura electrónica del grafeno.<sup>42</sup> En ambos casos las películas de grafeno se crecen en condiciones de ultra alto vacío mediante la descomposición térmica a 1200 K de moléculas de etileno. La formación de la capa de grafeno en ambos sustratos se reconoce fácilmente por la presencia de un patrón de moaré debido a la diferencia de parámetro de red entre la película de grafeno y el sustrato metálico. En rutenio la capa de grafeno presenta un arreglo triangular de protuberancias separadas unos 3 nm. En el panel izquierdo de la Figura 7 se muestra una imagen de alta resolución medida en ultra alto vacío con un microscopio túnel de barrido en la que se ven simultáneamente la estruc-

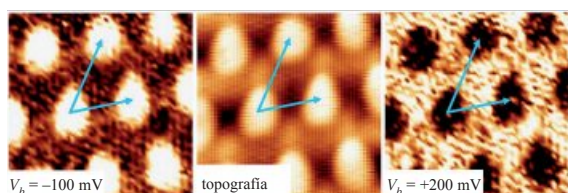


**Figura 7.** Panel de la derecha: imagen de topografía de  $8 \times 8 \text{ nm}^2$  de la superficie de grafeno/Ru(0001) mostrando la modulación debida al patrón de moaré con la corrugación de la estructura atómica superpuesta. Panel de la izquierda: imagen de topografía  $7 \times 7 \text{ nm}^2$  de la superficie de grafeno/Ir(111) mostrando la modulación debida al patrón de moaré con la corrugación atómica de los átomos de carbono superpuesta.

tura atómica superpuesta en la superestructura del patrón de moaré. La altura aparente del patrón de moaré presenta una variación muy fuerte de la altura aparente en función del voltaje utilizado para medir la imagen lo que indica una fuerte modulación de la estructura electrónica de la capa de grafeno.

El grafeno crecido en Ir(111) presenta diversas estructuras de moaré dependiendo de la rotación entre la red atómica del carbono y la del Ir(111). El panel de la derecha en la Figura 7 se muestra una imagen de alta resolución medida en ultra alto vacío con un microscopio túnel de barrido en la que se ven simultáneamente la estructura atómica superpuesta en la superestructura del patrón de moaré. En el caso del patrón de moaré del grafeno en Ir(111) la altura aparente del moaré no cambia con el voltaje utilizado para medir las imágenes. La interacción entre el sustrato metálico y el irido es muy débil y por lo tanto la estructura electrónica de grafeno es espacialmente homogénea.

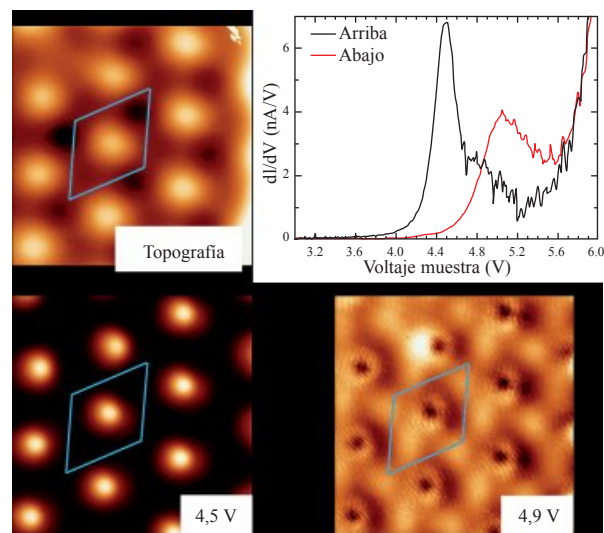
Para grafeno crecido en Ru(0001) hay variaciones periódicas en la geometría y la estructura electrónica porque la intensidad de la interacción química entre los átomos de carbono y los de rutenio está modulada con la periodicidad del patrón de moaré. Mediante espectroscopia túnel de barrido resuelta espacialmente se puede observar estas inhomogeneidades (ver Figura 8) que consisten en un aumento del número de electrones cerca del nivel de Fermi en las partes altas del patrón de moaré mientras que hay un aumento de la estructura electrónica vacía en las partes bajas del patrón de moaré. La modulación en la interacción química produce no sólo un cambio en la estructura electrónica del grafeno cerca del nivel de Fermi si no que también produce una modulación en el potencial electrostático de la superficie. En las zonas en las que el grafeno está enlazado químicamente con el rutenio hay una acumulación de carga entre el grafeno y el rutenio, esta acumulación de carga modifica el dipolo superficial y esto, a su vez, tiene influencia en el valor del potencial electrostático de la superficie. En las zonas donde el grafeno no está enlazado químicamente con el rutenio no existe dicha acumulación de carga entre el grafeno y el rutenio y el dipolo superficial tiene un valor diferente y lo mismo ocurre con el potencial superficial. Dichas variaciones del potencial superficial han sido medidas mediante la adsorción de átomos de xenón en la superficie de grafeno y la medida mediante espectroscopia de rayos X de la posición en energía de los electrones situados en los niveles profundos del xenón.<sup>43</sup> Dichas medidas dan una variación en el potencial de superficies de unos 0,25 eV al ir desde la parte de abajo del



**Figura 8.** Las imágenes de la izquierda y la derecha son mapas de conductancia diferencial, que está íntimamente relacionada con la densidad de estados electrónicos a las energía indicadas, medidas por encima y por debajo del nivel de Fermi para una película de grafeno crecida sobre Ru(0001). La imagen central muestra la topografía medida simultáneamente. Imagen adaptada de la referencia 42.

moaré a la parte de arriba, siendo el valor del potencial de superficies más alto en la parte de arriba del moaré.

La falta de homogeneidad en el potencial de superficie puede ser medida con una resolución espacial mejor que el nanómetro midiendo la posición en energía de los estados vacíos que aparecen entre la punta y la muestra en un microscopio de efecto túnel de barrido cuando el potencial aplicado entre la punta y la muestra es mayor que la función de trabajo de esta última. Estos estados vacíos se llaman resonancias de emisión de campo (*Field Emission Resonances* en inglés). El microscopio de efecto túnel se utiliza en el modo de corriente constante, de tal forma que la distancia entre la punta y la muestra cambia para mantener la corriente túnel constante mientras se varía el voltaje aplicado entre punta y muestra. En este caso el campo eléctrico existente entre la punta y la muestra es constante y la posición en energía de estas resonancias de emisión de campo viene dada por una expresión matemática encontrada por Gundlach en los años 60.<sup>44</sup> Lo más importante de esa expresión es que la posición en energía de las resonancias de emisión de campo está ligada al valor del potencial de superficie. Aplicando este método a las películas de grafeno crecidas en Ir(111) y Ru(0001) encontramos que en el caso del grafeno en Ir(111) no hay ninguna variación en la posición energética de las resonancias de emisión de campo en función de la posición en el patrón de moaré donde las midamos. Por el contrario cuando este experimento se realiza en una película de grafeno crecida sobre Ru(0001) se observa inmediatamente una fuerte modulación en la posición en energía de la primera resonancia de emisión de campo, tal como se puede ver en la Figura 9. Debido entre otras cosas a la modulación del potencial de superficie<sup>45</sup> la primera resonancia aparece a +4,5 V únicamente en la parte de arriba del moaré y por el contrario en la parte de abajo aparece a +4,9 V.

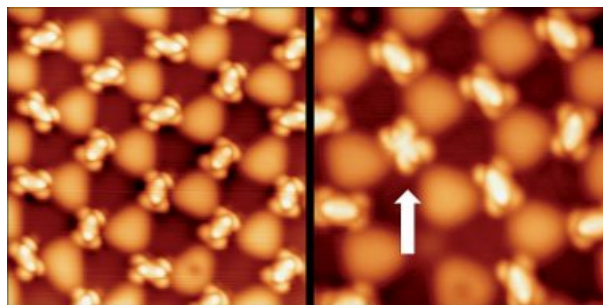


**Figura 9.** (a) Imagen de topografía  $8 \times 8 \text{ nm}^2$  del grafeno crecido en Ru(0001). La gráfica muestra la intensidad y posición en energía de la primera resonancia de emisión de campo cuando son medidas en la parte de arriba (curva negra) o en la parte de abajo (curva roja) del patrón de moaré. (b) y (c) mapas de conductancia diferencial medidos a las energías de la primera resonancia de emisión de campo. Se puede apreciar en el panel (b) como la resonancia aparece a +4,5 V únicamente en la parte de arriba del patrón de moaré.

Una vez caracterizadas las propiedades de las capas de grafeno crecidas sobre diferentes sustratos metálicos, podemos utilizar estas superficies para adsorber moléculas y estudiar su interacción sobre el grafeno estructurado por la influencia del metal. La absorción de moléculas en grafeno se está convirtiendo en un tema candente de investigación por diversas razones. La primera es que tal y como se discutió anteriormente se pueden usar las moléculas para dopar el grafeno y modificar su estructura electrónica.<sup>17,36</sup> Otro foco de interés es el desarrollo de la química del grafeno de la misma forma que se ha desarrollado la química de los nanotubos o los fullerenos<sup>46,47</sup> y, finalmente, porque debido a su peculiar estructura electrónica el grafeno se puede utilizar para desacoplar electrónicamente moléculas de los sustratos metálicos.

La adsorción de moléculas en superficies de cristales metálicos en condiciones de ultra alto vacío ha sido un campo de investigación muy activo en los últimos años. Las moléculas depositadas en sustratos metálicos habitualmente ven modificada su estructura electrónica y su geometría debido a la interacción con la superficie.<sup>48</sup> De hecho, los orbitales moleculares se ven fuertemente modificados debido a la interacción con los estados metálicos de la superficie. Para evitar esto, en los últimos años se han estado utilizando películas delgadas de haluros alcalinos o de óxidos metálicos crecidos sobre las superficies metálicas para aislar a estas últimas de las moléculas. La drástica reducción de la interacción entre las moléculas y el metal producida por estas películas delgadas ha permitido la manipulación y estudio de moléculas individuales con sus propiedades químicas inalteradas después de adsorberlas sobre los haluros alcalinos o los óxidos metálicos. De todas formas estos sustratos presentan algunos problemas tales como la dificultad de crecer películas delgadas de espesores uniformes y libres de defectos para el caso de los óxidos metálicos o el hecho de que la superficie es polar, en el caso de los haluros alcalinos.

Tanto el 7,7',8,8'-tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQ) como el 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetraciano-*p*-quinodimetano (F<sub>4</sub>-TCNQ), son dos moléculasceptoras de electrones<sup>49,50</sup> que han sido usadas para dopar el grafeno con huecos.<sup>51,52</sup> La estructura de ambas moléculas es muy similar. En el caso del TCNQ el anillo central está unido a cuatro átomos de hidrógeno que, en fase gas, presentan un potencial electrostático positivo en oposición a los cuatro grupos ciano en los extremos de las moléculas, que presentan un potencial electrostático negativo. En el caso del F<sub>4</sub>-TCNQ el anillo central está conectado a cuatro átomos de flúor, que hace que la molécula sea todavía mejor aceptor de electrones. Cuando estas moléculas son depositadas en el grafeno crecido en Ir(111) el ordenamiento en la superficie viene determinado fundamentalmente por las interacciones intermoleculares.<sup>53</sup> Por el contrario cuando estas moléculas son depositadas en grafeno crecido sobre Ru(0001) ambas son sensibles a la modulación del potencial de superficie y se absorben en la parte de abajo del patrón de moaré donde el potencial de superficie es más bajo y por lo tanto a ambas moléculas les es más fácil extraer carga de la superficie tal y como se muestra en el panel de la izquierda de la Figura 10 para el caso del F<sub>4</sub>-TCNQ. Debido a que el grafeno aísla las moléculas del sustrato metálico y que no hay una fuerte interacción química entre éstas y el grafeno puede-



**Figura 10.** Panel de la izquierda: Imagen túnel de barrido de  $12 \times 12 \text{ nm}^2$  de F<sub>4</sub>-TCNQ depositadas en grafeno/Ru(0001). Las moléculas ocupan la parte de abajo del patrón de moaré. Se puede apreciar que gracias a que el grafeno desacopla la molécula del sustrato metálico se obtiene resolución intramolecular. Panel de la derecha: Imagen túnel de barrido  $9 \times 9 \text{ nm}^2$  de TCNQ y F<sub>4</sub>-TCNQ coevaporadas sobre grafeno/Ru(0001) ambas moléculas ocupan la parte de abajo del patrón de moaré y son fácilmente distinguibles entre sí. La flecha blanca señala una molécula de TCNQ.

mos obtener resolución intramolecular y distinguir a simple vista en las imágenes de microscopía de efecto túnel ambas moléculas entre sí, tal y como se puede ver en el panel de la derecha de la Figura 10 donde una sola molécula de TCNQ (marcada con una flecha blanca) está rodeada de varias de F<sub>4</sub>-TCNQ y es fácilmente distinguible.

En conclusión se puede decir que el logro experimental de Geim y Novoselov aislando el grafeno por primera vez y siendo capaces de medir algunas de sus características electrónicas ha revolucionado diversos campos de la ciencia y la tecnología. El impacto de su trabajo en la investigación básica se ve claramente en el número de artículos en disciplinas muy dispares que se publican anualmente teniendo el grafeno como tema de estudio. Desde el punto de vista de la tecnología es muy posible que en un futuro cercano asistamos a la comercialización de los primeros dispositivos basados en grafeno.

## Bibliografía

1. *The Nobel Prize in Physics 2010*. Nobelprize.org. [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/)
2. L. Landau. *Phys. Z. Sowjetunion* **1937**, *11*, 26–35.
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
4. M. Orlita, C. Faugeras, P. Plochocka, P. Neugebauer, G. Martinez, D. K. Maude, A. -L. Barra, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. de Heer, M. Potemski, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 267601–1–4.
5. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **2005**, *438*, 197–200.
6. A. F. Young, P. Kim, *Nat. Phys.* **2009**, *5*, 222–226.
7. N. Levy, S. A. Burke, K. L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A. H. Castro Neto, M. F. Crommie, *Science* **2010**, *329*, 544–547.
8. A. Shytov, M. I. Katsnelson, L. S. Levitov, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 246802–1–4.
9. A. V. Shytov, D. A. Abanin, L. S. Levitov, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 016806–1–4.
10. F. Schwierz, *Nature Nanotech.* **2010**, *5*, 487–496.



11. [http://www.itrs.net/Links/2010ITRS/2010Update/ToPost/2010\\_Update\\_Overview.pdf](http://www.itrs.net/Links/2010ITRS/2010Update/ToPost/2010_Update_Overview.pdf)
12. X. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Y. Chiu, A. Grill, P. Avouris, *Science* **2010**, *327*, 662–665.
13. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. N. Ezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kon, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 30–35.
14. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. -H. Ahn, P. Kim, J. -Y. Choi, B. H. Hong, *Nature*, **2009**, *457*, 706–710.
15. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2009**, *324*, 1312–1314.
16. X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, *319*, 1229–1232.
17. X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo, H. Dai, *Science* **2009**, *324*, 768–771.
18. D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitzskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, *Nature* **2009**, *458*, 872–877.
19. L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* **2009**, *458*, 877–880.
20. J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, *466*, 470–473.
21. B. Brodie, *Ann. Chim. Phys.* **1860**, *59*, 466–471.
22. L. Satudenmaier, *Chem. Berich.* **1898**, *31*, 1481–1487.
23. V. Kohlenschütter, P. Haenni, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, **1918**, *105*, 121.
24. W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
25. H. Liu, S. Ryu, Z. Chen, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17099–17101.
26. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Kastnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Science* **2011**, *323*, 1215–1218.
27. R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Karvets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Kastnelson, H. M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Small*, **2010**, *6*, 2877–2884.
28. R. Zbořil, F. Karlický, A. B. Bourlinos, T. A. Steriotis, A. K. Stubos, V. Georgakilas, K. Šafařová, D. Jančík, C. Trapalis, M. Otyepka, *Small* **2010**, *6*, 2885–2891.
29. J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W. F. Hwang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16201–16206.
30. Y. Zhu, A. L. Higginbotham, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5284–5291.
31. R. Sharma, J. H. Baik, C. J. Perera, M. S. Strano, *Nano Letters* **2010**, *10*, 398–405.
32. L. -H. Liu, M. M. Lerner, M. Yan, *Nano Letters* **2010**, *10*, 3754–3756.
33. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchinson, V. Scardaci, A. C. Ferrari, N. J. Coleman, *Nature Nanotech.* **2008**, *3*, 563–568.
34. M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De, J. N. Coleman, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4238–4246.
35. F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 652–655.
36. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Science* **2009**, *323*, 610–613.
37. R. Sclögl en Handbook of Heterogenous Catalysis vol 1, p. 357 **2008** Editado por G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp.
38. Ch. Oshima, A. Nagashima, *J. Phys.: Condens. Matter.* **1997**, *9*, 1–12.
39. J. Wintterlin, M. -L. Bocquet, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1841–1852.
40. A. B. Preobrajenski, N. L. Ng, A. S. Vinogradov, N. Mårtensson, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 073401–1–6.
41. I. Pletikosić, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 056808–1–4.
42. A. L. Vázquez de Parga, F. Calleja, B. Borca, M. C. G. Passeggi, J. J. Hinarejos, F. Guinea, R. Miranda, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 106802–1–4.
43. T. Brugger, S. Günther, B. Wang, J. H. Dil, M. -L. Bocquet, J. Osterwalder, J. Wintterlin, T. Greber, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 045407–1–6.
44. K. H. Gundlach, *Solid State Electron.* **1966**, *9*, 949.
45. B. Borca, S. Barja, M. Garnica, D. Sánchez-Portal, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, C. F. Hermanns, J. J. Hinarejos, A. L. Vázquez de Parga, A. Arnau, P. M. Echenique, R. Miranda, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 036804–1–4.
46. L. Sánchez, R. Otero, J. M. Gallego, R. Miranda, N. Martín, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2081–2085.
47. D. Écija, R. Otero, L. Sánchez, J. M. Gallego, Y. Wang, M. Alcamí, F. Martín, N. Martín, R. Miranda, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 7874–7877.
48. T. -Ch. Tseng, C. Urban, Y. Wang, R. Otero, S. L. Tait, M. Alcamí, D. Écija, M. Trelka, J. M. Gallego, N. Lin, M. Konuma, U. Starke, A. Nefedov, A. Langner, C. Wolf, M. A. Herranz, F. Martín, N. Martín, K. Kern, R. Miranda, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 374–378.
49. H. Pinto, R. Jones, J. P. Goss, P. R. Briddom, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 402001–1–4.
50. B. Milián, R. Pou-Amérgo, R. Viruela, E. Ortí, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *391*, 148–151.
51. C. Coletti, C. Riedl, D. L. Lee, B. Krauss, K. von Klitzing, J. -H. Smet, U. Starke, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 235401–1–4.
52. J. T. Sun, Y. H. Lu, W. Chen, Y. P. Feng, A. T. S. Wee, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 155403–1–6.
53. S. Barja, M. Garnica, J.J. Hinarejos, A. L. Vázquez de Parga, N. Martín, R. Miranda, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 8198–8201.



# Nanoplasmonica basada en Química Coloidal

Andrés Guerrero Martínez, Ramón A. Álvarez Puebla, Luis M. Liz Marzán

**Resumen:** La nanoplasmonica se define como la ciencia que estudia la excitación de resonancias plasmónicas superficiales localizadas en nanoestructuras metálicas y sus posibles aplicaciones tecnológicas. Dichos plasmones superficiales localizados surgen de la interacción de la luz con los electrones de conducción confinados en una nanoestructura de metal, originando colores brillantes en nanopartículas metálicas dispersas. El color obtenido puede ser modificado a través de cambios en el tamaño, la forma o la composición de las partículas, así como de la naturaleza dieléctrica de su entorno. En el caso de partículas anisótropas, la respuesta óptica depende directamente de la polarización de la luz incidente, lo cual permite un grado adicional de manipulación. Dichos plasmones superficiales originan campos eléctricos de gran intensidad en la superficie metálica, que pueden ser controlados y amplificados a través de ensamblajes coloidales. Todos estos efectos abren un gran abanico de posibilidades para diseñar dispositivos con aplicaciones en campos muy diversos.

**Palabras clave:** Nanoplasmonica, resonancia de plasmón superficial localizado, nanoesfera, nanocilindro, polarización, autoensamblaje.

**Abstract:** Nanoplasmonics can be defined as the science that studies the excitation of surface plasmon resonances on metal nanostructures, and their potential technological applications. Such localized surface plasmons arise from the interaction between light and the conduction electrons in nanostructured metals, yielding bright colors in disperse metal nanoparticles. These colors can be tuned by changing different parameters such as the size, shape, and composition of the particles, but also the dielectric nature of the surroundings. In the case of anisotropic particles, the optical response directly depends on the polarization of the incident light, which allows an additional degree of manipulation. Moreover, these localized surface plasmons give rise to high electric fields at the metallic surface, which can be controlled and amplified from colloidal self-assembly. All these effects open new perspectives for designing new devices with applications in a wide variety of fields.

**Keywords:** Nanoplasmonics, localized surface plasmon resonance, nanosphere, nanorod, polarization, self-assembly.

## Introducción

La *nanoplasmonica* es un campo de investigación que ha sido impulsado con fuerza durante la última década, a raíz de la predicción de numerosas aplicaciones en una gran variedad de campos tecnológicos.<sup>1</sup> Este campo se ha enmarcado dentro de la *nanofotónica*, que se define como el estudio de la interacción y propagación de la luz en nanoestructuras. En el caso de la nanoplasmonica, el tipo de material se limita a los metales, en los que dicha interacción está directamente relacionada con la oscilación colectiva de los electrones de conducción (*plasmón*). Estas interacciones presentan grandes ventajas, como por ejemplo la capacidad para enfocar y guiar la luz en escalas inferiores a su longitud de onda, o la aparición de campos eléctricos intensos en la superficie de la nanoestructura, que pueden afectar dramáticamente a pro-

cesos físicos y químicos que tengan lugar en la interfase. El término *nano* se incluye porque estas propiedades están limitadas a metales con dimensiones del orden de los nanómetros, lo cual provoca que sus electrones estén confinados.

A pesar de la novedad de estos estudios, los cambios en las propiedades ópticas del oro, la plata y otros metales cuando se dividen en partículas de muy pequeñas dimensiones, fueron ya estudiados desde mucho antes de que surgiese la Nanotecnología, o incluso la Ciencia de Superficies y Coloides como tales. Probablemente, el primer estudio científico moderno sobre el tema sea el famoso tratado *Relaciones Experimentales del Oro (y otros Metales) con la Luz*, publicado por Michael Faraday en 1857.<sup>2</sup> Este tratado es, desde luego, de lectura obligada para aquellos que se interesen por el tema e incluso para cualquier químico o físico que quiera disfrutar con la descripción de fenómenos con carácter visionario. Sin embargo, incluso en épocas muy anteriores a Faraday, dichos fenómenos ópticos eran ya conocidos y habían sido explotados con la finalidad de proporcionar coloración en vidrios, por ejemplo en las vidrieras de iglesias y catedrales (Figura 1).<sup>3</sup> Sin embargo, estos estudios y aplicaciones tan antiguos tenían un carácter eminentemente empírico. Hoy en día, el nivel de comprensión es tal que permite seleccionar de forma sistemática la respuesta óptica de sistemas análogos a través de minúsculas variaciones en el tamaño y la morfología de las nanopartículas metálicas y su organización. Así, es posible predecir efectos que den lugar a aplicaciones tecnológicas. Esta es la gran diferencia que hace que la nanoplasmonica se haya desarrollado como campo de investigación en sí mismo. En este artículo se pretende presentar, de una forma intuitiva, las bases del fenómeno de la resonancia plasmónica, describir algunos métodos de síntesis de nanopartículas metálicas y sus procesos de organización, y discutir algunas de sus aplicaciones más relevantes.



L. M. Liz Marzán



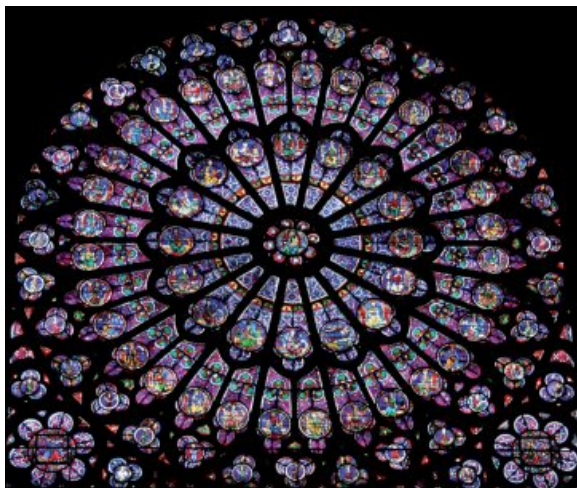
R. A. Álvarez Puebla



A. Guerrero Martínez

Grupo de Química Coloidal.  
Departamento de Química Física y Unidad Asociada CSIC –  
Universidade de Vigo, E-36310, Vigo, España.  
Teléfono: +34 986812298; Fax: +34 986812556.  
C-e: [lmazaran@uvigo.es](mailto:lmazaran@uvigo.es); <http://webs.uvigo.es/coloides/nano/>

Recibido: 06/10/10. Aceptado: 14/01/2011.



**Figura 1.** Vidriera de la catedral de Notre Dame en París.

## Nanopartículas metálicas y plasmones superficiales

Los coloides de algunos metales como oro, plata y cobre presentan colores muy característicos, que difieren enormemente del color de los mismos metales en estado macroscópico (color dorado o plateado, por ejemplo). Se suele decir que los coloides de oro tienen un color rojo rubí intenso, mientras que los de plata son amarillos y los de cobre presentan un tono rojo más oscuro; sin embargo, más adelante veremos que el color específico depende fuertemente de la morfología de cada nanopartícula. Esta respuesta óptica tan característica se encuentra directamente relacionada con las denominadas *resonancias plasmónicas* que experimentan los metales y que se corresponden con modos de oscilación coherente de los electrones de conducción acoplados a campos electromagnéticos incidentes.<sup>4</sup> En otras palabras, la radiación induce la formación de ondas de carga que se desplazan por el metal. Cuando las dimensiones de dicho metal se reducen hasta formar una lámina de grosor nanométrico, las ondas de carga se encuentran necesariamente confinadas en la interfase entre el metal y el dieléctrico que esté en contacto con él. Estas oscilaciones confinadas de carga no radiativa se denominan *plasmones superficiales* y pueden abarcar un amplio intervalo de frecuencias. En el caso extremo en el que las tres dimensiones del metal se reducen a la escala nanométrica, los efectos de confinamiento se hacen muy importantes, y los electrones de conducción solo pueden crear dipolos, que serán los que oscilen de forma colectiva, en resonancia con la radiación electromagnética incidente.<sup>5</sup> Dado que el término *plasmón* se suele asociar con ondas de densidad de carga que se desplazan por materiales o interfases metálicas, se ha acuñado el término *resonancia de plasmón superficial localizado* para designar el fenómeno físico radiativo que se produce en nanopartículas metálicas.

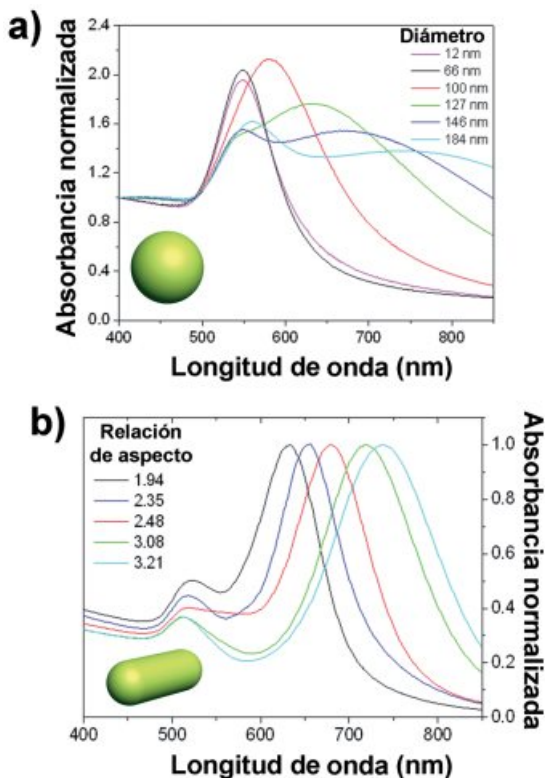
Los plasmones localizados se caracterizan por generar un gran incremento del campo eléctrico cercano en la interfase metálica, que decae exponencialmente con la distancia. Este efecto desaparece aproximadamente a una distancia de la superficie equivalente al radio de la nanopartícula.<sup>6</sup> En

términos sencillos, la formación de un plasmón localizado se puede visualizar de la siguiente manera: el campo eléctrico de la radiación incidente induce la formación de un dipolo en la nanopartícula, originando asimismo una fuerza que tiende a compensarlo y recuperar la situación de equilibrio, de tal forma que solamente existe una única frecuencia de resonancia (para partículas esféricas). Para nanopartículas de algunos metales (Au, Ag, Cu, y los metales alcalinos), dicha frecuencia de resonancia tiene lugar en la región visible del espectro electromagnético, dando así lugar a colores muy intensos, como son los que podemos contemplar en las hermosas vidrieras de numerosas iglesias y catedrales. La propiedad más importante a la hora de definir la frecuencia de resonancia es la función dieléctrica del metal, siendo necesario que sus partes real e imaginaria tengan valores de signo opuesto en la región de energías de interés.<sup>7</sup>

La respuesta óptica de estas nanopartículas también está fuertemente determinada por el tamaño y la forma de las mismas, sus interacciones mutuas (distancia de separación) e incluso su orientación relativa en el caso de partículas anisótropas. A su vez, aunque en menor medida, estas propiedades se ven afectadas por la naturaleza (constante dieléctrica) de su entorno inmediato. La síntesis de nanopartículas exige por tanto, un grado de control exquisito, ya que incluso pequeños grados de dispersión en la forma o el tamaño pueden dar lugar a ensanchamientos significativos de las bandas experimentales. A pesar de que existen otros métodos (por ejemplo métodos litográficos), el gran desarrollo que ha experimentado la Química de Coloides en los últimos años ha catapultado las capacidades sintéticas de los químicos para llevar a cabo la preparación de nanopartículas metálicas.<sup>8</sup> Como consecuencia de dicha capacidad sintética, se han publicado gran cantidad de artículos científicos y patentes acerca de la preparación de coloides metálicos con diversos tamaños y morfologías. Así, los efectos de los diferentes parámetros sobre las propiedades ópticas se pueden estudiar de forma independiente.<sup>9</sup> De especial relevancia pueden considerarse los métodos de síntesis basados en el crecimiento de nanopartículas a partir de semillas metálicas preparadas previamente. Esta estrategia permite separar los procesos de nucleación y crecimiento, reduciendo de forma significativa la dispersión de tamaños y permitiendo racionalizar la selección de la geometría final.<sup>10</sup> Estos procesos se basan en la reducción controlada de un precursor metálico (habitualmente en medio acuoso) sobre las semillas (puntos de nucleación), en presencia de un surfactante que actúa como agente estabilizante y/o director de la morfología del nanocristal.<sup>11</sup> Un aspecto clave es el papel catalizador de las semillas, de forma que la reducción solamente puede tener lugar en su superficie. Por otra parte, tanto la morfología final como la velocidad de crecimiento pueden ser controladas a través del uso de otros catalizadores y agentes dopantes.<sup>12</sup>

La influencia de la forma y el tamaño de las nanopartículas metálicas sobre sus respuestas ópticas puede observarse claramente en los espectros UV-visible de nanopartículas de oro con geometría esférica y (aproximadamente) cilíndrica de distintas dimensiones (Figura 2). Antes de abordar los distintos efectos, debemos tener presente que las bandas plasmónicas observadas surgen de la interacción de la luz con los electrones superficiales del metal, tanto en forma



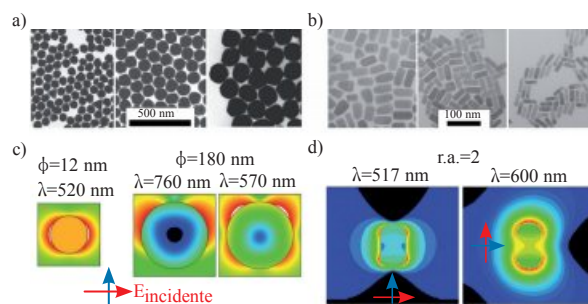


**Figura 2.** Espectros UV-visible de hidrosoles que contienen nanoesferas de oro de diversos tamaños (a) y nanocilindros de distintas relaciones de aspecto (b).

de absorción como de dispersión de luz, y son por tanto bandas plasmónicas de extinción.<sup>13</sup> Cuando las partículas metálicas son esféricas<sup>14</sup> y muy pequeñas en comparación con la longitud de onda de la radiación incidente, sólo es posible que se produzca una resonancia dipolar (espectro de color negro en la Figura 2a). Por tanto, para tamaños que oscilan entre 5 y 50 nm, la frecuencia de la resonancia plasmónica superficial de nanoesferas de oro es prácticamente constante (por debajo de 5 nm, surgen cambios debidos a la aparición de efectos cuánticos).<sup>15</sup> Sin embargo, las esferas de mayor tamaño presentan pérdidas, como consecuencia de un incremento del efecto de dispersión de luz superficial. Dichas pérdidas provocan una disminución en la eficiencia de la resonancia y, por tanto, un ensanchamiento y desplazamiento de la banda plasmónica hacia energías menores. A partir de un cierto tamaño, aproximadamente por encima de 100 nm, las partículas son capaces de acomodar resonancias plasmónicas cuadrupolares, que originan una segunda banda de extinción a mayores frecuencias, tal y como se puede apreciar en la Figura 2a.

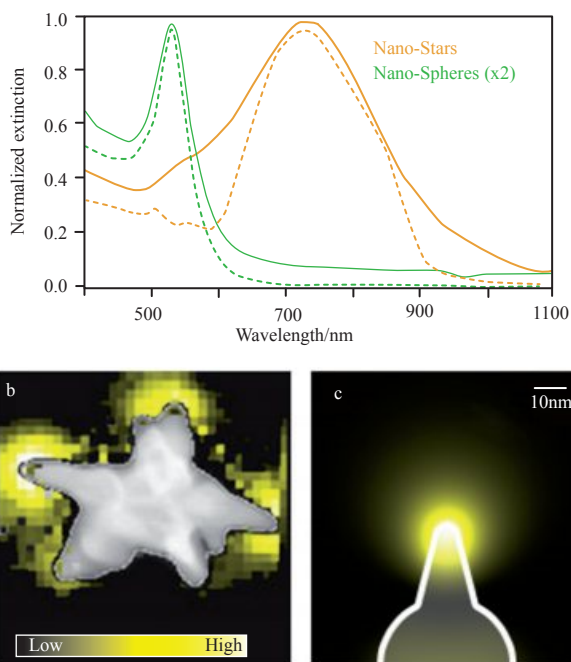
El caso de nanopartículas no esféricas, por ejemplo cilindros de oro (Figura 2b),<sup>16</sup> es más interesante, ya que los efectos derivados de la anisotropía del material cobran especial relevancia. Los espectros de nanocilindros de oro en dispersiones coloidales presentan dos bandas bien definidas debido a que son posibles dos modos de oscilación, dirigidos a lo largo y a lo ancho de los cilindros, que requieren distintas energías de excitación. Ambas bandas están presen-

tes en los espectros de dichos sistemas coloidales, debido a su orientación aleatoria derivada del movimiento browniano inherente a los coloides. Cuando se varía ligeramente la relación de aspecto (longitud dividida por anchura) de los nanocilindros, la banda plasmónica *longitudinal* (situada a longitudes de onda más altas) experimenta desplazamientos notables (Figura 2b), llegando hasta la zona del infrarrojo cercano (NIR). Sin embargo, la banda plasmónica *transversal* (situada a longitudes de onda más bajas) apenas se ve afectada. Mediante el ajuste fino de la morfología de las nanopartículas, es posible obtener prácticamente cualquier frecuencia de resonancia y, dado que la respuesta óptica depende de su orientación, se puede imaginar un amplio abanico de aplicaciones prácticas para estos sistemas.



**Figura 3.** Microfotografías electrónicas de transmisión de nanoesferas (a) y nanocilindros (b) de oro. Simulación de mapas del aumento del campo cercano para nanoesferas de oro (c) de distintos tamaños (12 y 180 nm de diámetro), y para nanocilindros de oro con relación de aspecto igual a 2 (d). Las flechas roja y azul indican la dirección de la luz incidente y la polarización en su dirección perpendicular, respectivamente. Se ha indicado la longitud de onda de la radiación incidente en cada simulación.

Ejemplos reales del control sobre la morfología y la dispersión de tamaños de nanoesferas y nanocilindros de oro se muestran en la Figura 3. En el caso de esferas, se pueden llegar a obtener coloides monodispersos con tamaños de partícula relativamente grandes (superiores a 200 nm).<sup>17</sup> Además del control de tamaño y monodispersidad, en el caso de los cilindros se pueden sintetizar nanocristales dentro de un amplio intervalo de relaciones de aspecto sin que esto implique aumentos significativos en el volumen de las partículas. En la misma figura se muestran mapas, obtenidos por simulación numérica, del aumento del campo cercano en torno a las nanopartículas, cuando éstas son iluminadas a cada frecuencia de resonancia.<sup>7</sup> La dirección de la radiación incidente viene indicada por las flechas azules, mientras que su polarización está representada por las flechas rojas. Obviamente, cuando la simetría es esférica, la frecuencia y simetría del modo de oscilación es independiente de la dirección de incidencia (Figura 3c), mientras que para cilindros se pueden identificar dos modos bien diferenciados (Figura 3d), que definen cada una de las bandas de extinción. Asimismo, podemos ver que para esferas se pueden obtener modos de oscilación tanto dipolar como cuadrupolar, cuando el tamaño es suficientemente grande (esto puede suceder también en cilindros, pero no es habitual por los tamaños que se suelen manejar). Estos mapas se pueden ver como representaciones de las superficies de las



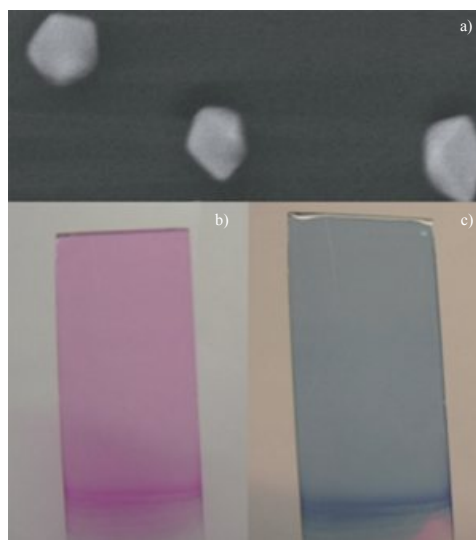
**Figura 4.** (a) Espectros de extinción experimentales (líneas continuas) y calculados (líneas de trazos) para coloides de oro esféricos (46 nm) y con forma de estrella (41 nm). (b) Imagen STEM en campo oscuro de una nanoestrella de oro con el mapa de intensidad de EELS superpuesto. (c) Mapa de intensidad de EELS calculado para la resonancia plasmónica en una punta. Ambos mapas muestran la alta localización en el vértice.

nanopartículas en las que se ve fuertemente aumentado el tamaño debido a las oscilaciones plasmónicas

En este sentido, se ha predicho (y observado) que las geometrías con aristas y vértices agudos dan lugar a la concentración de campo eléctrico en determinadas áreas de su superficie.<sup>18-20</sup> En este sentido, algunos grupos de investigación, incluyendo el nuestro, han dirigido su atención hacia nanopartículas que contienen gran cantidad de puntas afiladas, a las que se ha denominado “nanoestrellas”.<sup>21</sup> En la Figura 4 se muestra un ejemplo de las propiedades de nanoestrellas sintetizadas por reducción de  $\text{HAuCl}_4$  en dimetilformamida (DMF), en presencia de una concentración elevada del polímero poli(N-vinilpirrolidona) (PVP).<sup>22</sup> La alta intensidad del campo electromagnético generado en las puntas de dichas nanoestrellas se ha demostrado a través de medidas de espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) en un microscopio electrónico de transmisión y barrido (STEM). La intensidad de EELS se correlaciona directamente con la generación de modos plasmónicos<sup>23</sup> y permite identificar la concentración de campo eléctrico justo en las puntas de las nanoestrellas, de acuerdo con las predicciones teóricas realizadas para el mismo sistema.<sup>20</sup> Un análisis detallado de dicho sistema demuestra que el incremento es varios órdenes de magnitud mayor que el que se obtendría con esferas de tamaño equivalente. En la figura se puede observar asimismo que la presencia de puntas en las nanoestrellas provoca la aparición de una nueva frecuencia de resonancia, desplazada hacia el rojo en comparación con esferas de oro del mismo tamaño.

## Sensibilidad al entorno y efectos de orientación

La condición de resonancia plasmónica superficial es muy sensible a pequeños cambios en las propiedades dieléctricas del medio que rodea a las partículas. Para dispersiones coloidales diluidas, la influencia del entorno se encuentra directamente relacionada con su índice de refracción,<sup>24</sup> de forma que pequeñas variaciones en el mismo provocan desplazamientos de la resonancia plasmónica. Un ejemplo claro de la sensibilidad a cambios en el índice de refracción del entorno se muestra en la Figura 5 para el caso concreto de nanodecaedros de oro.<sup>25</sup> Dichos decaedros son interesantes en este sentido porque contienen numerosos vértices y aristas bien definidos, tal como se muestra en la imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM, Figura 5a). Cuando estas partículas se depositan sobre un sustrato de vidrio, el proceso de evaporación del disolvente se refleja en un cambio de color (de azul a rojo), mientras que el color azul se recupera cuando se mojan de nuevo con un líquido (Figura 5).<sup>26</sup> Este cambio es debido a que el índice de refracción local en torno a las partículas aumenta considerablemente en presencia del líquido. Esta propiedad ha abierto excitantes oportunidades de cara al diseño de nuevos biosensores,<sup>27</sup> ya que la adsorción de (bio)moléculas dirigida por bioreceptores anclados en la superficie metálica se puede detectar de forma análoga a través del cambio de color debido al desplazamiento de la frecuencia de la resonancia plasmónica.

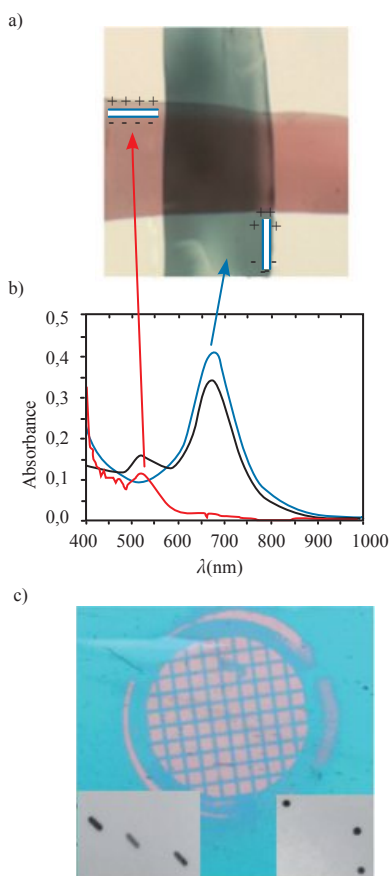


**Figura 5.** Imagen de SEM de decaedros de Au (~70 nm de lado) sobre un sustrato de vidrio (a), y fotografías del mismo sustrato en aire (b) y tras sumergirlo en isopropanol (c).

La variación de la respuesta plasmónica es especialmente notoria cuando varias nanopartículas se encuentran próximas entre sí, dado que esto provoca el acoplamiento entre sus respectivos campos cercanos, generando un nuevo modo plasmónico.<sup>18,28</sup> Esta propiedad se ha explotado desde hace más de una década para la detección de ADN mediante una sencilla técnica basada en la agregación de nanopartículas de oro unidas a cadenas de ADN complementarias a la que se intenta reconocer.<sup>29</sup> Este proceso origina un cambio de color fácilmente identificable (de rojo a azul) debido al acoplamiento

mutuo de los modos plasmónicos de las nanopartículas situadas a distancias muy cortas en el interior del agregado, que se usa como indicador de la presencia de una secuencia específica.

Regresemos ahora a la respuesta óptica anisótropa de los nanocilindros de oro. Dicha anisotropía supone que, si fuésemos capaces de fabricar materiales que contengan nanocilindros alineados en una dirección determinada sobre distancias macroscópicas, deberíamos observar colores diferentes al cambiar la polarización de la luz incidente. Esto efectivamente sucede, tal como se muestra en la Figura 6. La imagen de la Figura 6a corresponde a dos películas poliméricas transparentes que contienen nanocilindros de oro que se han alineado al estirar el polímero y se ha obtenido iluminando con luz polarizada en la dirección paralela a la película de color azul (excitando el modo plasmónico longitudinal de los nanocilindros) y perpendicular a la película de color rojo (excitando el modo transversal).<sup>30</sup> Los espectros de extinción correspondientes a ambas situaciones confirman la correlación entre cada banda de extinción de los nanocilindros y el respectivo modo de oscilación de los electrones (Figura 6b).



**Figura 6.** Fotografía (a) y espectros de absorbancia (b) de películas poliméricas que contienen nanocilindros orientados en la misma dirección, iluminadas sin polarización (línea negra), y con polarización paralela (azul) y perpendicular (roja). (c) Imagen óptica de una película polimérica que contiene nanocilindros orientados, tras irradiación con un láser de nanosegundos, utilizando una rejilla de cobre como máscara. Las imágenes de TEM muestran la diferente morfología de las partículas en las zonas que no han sido irradiadas (cilindros) y en las zonas irradiadas (esferas).

Otra propiedad interesante de los nanocilindros de oro se encuentra relacionada con su deformación a temperaturas moderadas.<sup>31</sup> Aunque la disminución del punto de fusión del oro (1064 °C) con el tamaño de partícula fue uno de los primeros ejemplos del cambio de las propiedades físicas de los materiales en la escala nanométrica, dicha variación solo se ha observado para tamaños inferiores a 10 nm. Sin embargo, los nanocilindros pueden transformarse en esferas a temperaturas incluso por debajo de 200 °C. Esta deformación térmica parece estar relacionada con una mayor estabilidad termodinámica de la geometría esférica en comparación con la cilíndrica, probablemente debido a la existencia de altos índices cristalográficos en las caras laterales del nanocrystal.<sup>32</sup> Dado que los coeficientes de extinción relacionados con los modos plasmónicos son extremadamente altos, la deformación térmica se puede producir también como consecuencia del calentamiento localizado de los nanocilindros mediante su irradiación con láseres de alta intensidad.<sup>30</sup> En la Figura 6c se muestra el efecto de irradiar una película polimérica que contenía nanocilindros alineados, con un único pulso de un láser de nanosegundos de muy alta intensidad, usando una rejilla de cobre (soporte habitual para TEM) como máscara. Como se puede observar, la transformación de cilindros en esferas ocurre únicamente en aquellas zonas que han sido alcanzadas por el láser (a través de los huecos de la rejilla), de forma que la imagen de la rejilla se reproduce perfectamente sobre el polímero, con un contraste de colores debido a la diferente respuesta óptica de los cilindros y las esferas. Además, dado que la frecuencia del plasmón transversal de los cilindros coincide aproximadamente con el único modo de las esferas (independiente de la dirección de polarización), simplemente variando la polarización de la luz incidente, el contraste entre zonas irradiadas y no irradiadas puede variarse drásticamente. Recientemente se ha demostrado que este efecto puede tener aplicación en tecnologías de almacenamiento de información o en técnicas de codificación.<sup>33</sup>

### Autoensamblaje de nanopartículas metálicas

La fabricación de ensamblajes ordenados de nanopartículas mediante el control de sus propiedades coloidales es una de las etapas fundamentales para que la Nanotecnología pueda aprovechar los avances en la síntesis de nanopartículas. Solamente cuando el ensamblaje sea realmente controlado y se pueda dirigir la organización de las nanopartículas hacia supracristales con dimensiones suficientes, podrán fabricarse dispositivos que lleguen a la sociedad. En este sentido, existen ya ejemplos en los que el autoensamblaje se ha utilizado, por ejemplo, para la preparación de materiales nanoestructurados con índices de refracción negativos, o para aumentar la densidad de información en sistemas de almacenamiento magnético u óptico.<sup>34</sup> Para el caso concreto de nanopartículas metálicas, se ha estudiado fundamentalmente la organización de nanoesferas debido al carácter isótropo de sus interacciones coloidales, lo cual ha permitido obtener ensamblajes con una amplia gama de topologías, y propiedades ópticas y eléctricas de interés.<sup>35</sup> A pesar de ello, el uso de nanopartículas esféricas limita enormemente las aplicaciones potenciales de dichos sistemas, que podrían mejorarse a través del autoensamblaje de nanopartículas anisótropas con propiedades ópticas direccionales, tales como los nanocilindros de oro. Una de las principales



estrategias en esta dirección se basa en el uso de agentes estabilizantes en la superficie de los nanocilindros que presenten tendencia a formar asociaciones con fuerzas de atracción intensas de carácter no covalente.<sup>36</sup> Un ejemplo reciente de estos autoensamblajes consiste en el uso de surfactantes diméricos o tipo *gemini*, como estabilizantes de nanocilindros de oro en agua. Estos tensioactivos han demostrado tener excelentes propiedades anfífilas de agregación, que pueden llegar a ser comparables a las de los fosfolípidos.

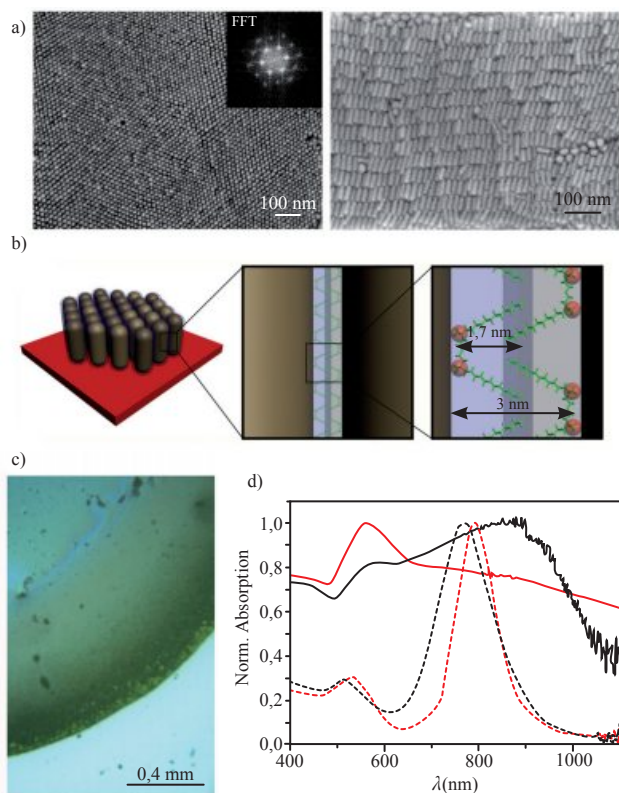
En la Figura 7a se muestran imágenes de SEM de nanocilindros de oro autoensamblados en forma de redes cristalinas tridimensionales (supracristales) con extensiones de hasta cientos de micras, donde las partículas presentan un empaquetamiento hexagonal compacto en cada monocapa.<sup>37</sup> A partir de las distancias obtenidas entre los nanocilindros de dicha estructura, se ha propuesto un mecanismo de interacción en el que las asociaciones coloidales se producirían a causa de la formación de bicapas de surfactante *gemini* mediante fuertes interacciones hidrófobas generadas entre las cadenas alquílicas del tensioactivo (Figura 7b). Dado que las resonancias plasmónicas longitudinal y transversal son independientes entre sí y que todos los nanocilindros se encuentran orientados

en la dirección perpendicular al sustrato, el modo colectivo transversal de dicha red ordenada de nanocilindros puede excitarse de forma selectiva. Para observar este fenómeno se han ensamblado los nanocilindros de oro sobre un sustrato transparente (Figura 7c), de forma que se pueden medir los espectros de extinción UV-visible-NIR (línea sólida de color rojo en Figura 7d), con iluminación perpendicular al sustrato. La comparación de estos espectros con los de nanocilindros estabilizados con surfactantes convencionales y depositados sobre sustratos idénticos en las mismas condiciones (línea sólida de color negro en la Figura 7d) permite observar claras diferencias. Mientras que los espectros de ambos sistemas en disoluciones diluidas (líneas discontinuas) presentan claramente las dos bandas, longitudinal y transversal, en el caso de los ensamblajes de nanocilindros estabilizados con surfactante *gemini* únicamente se observa el plasmón superficial transversal, poniendo de manifiesto su alto grado de anisotropía óptica a nivel macroscópico. Por el contrario, en el caso de surfactantes convencionales, se excitan ambos modos, dado que la orientación de las nanovarillas sobre el sustrato es completamente aleatoria, sin una orientación preferente.

### Aplicaciones de las nanopartículas plasmónicas

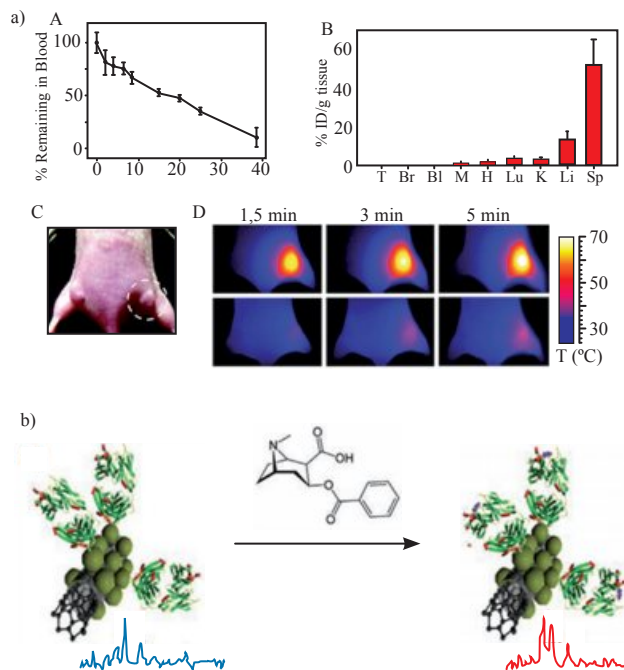
La nanoplasmónica es una ciencia multidisciplinar que ha encontrado aplicaciones en campos muy diversos, como catálisis, fotónica, electrónica, biología, medicina o medio ambiente. Como ya se ha discutido anteriormente, la sensibilidad de la energía del plasmón localizado en función del acoplamiento del campo electromagnético de una nanopartícula con el de su entorno y/o con el de otras partículas tiene aplicabilidad en sí misma. Esta dependencia con el entorno puede emplearse tanto para la detección e identificación de líquidos y vapores potencialmente tóxicos como para la detección de algunos iones metálicos con alta afinidad por el oro, como es el caso del mercurio.<sup>38</sup> En los últimos años, esta propiedad se ha extendido a la fabricación de biosensores (sensores que usan una interfase biológica para la detección de analitos tanto biológicos como de otro tipo, incluyendo marcadores de enfermedades, drogas, pesticidas, etc.).<sup>27,39</sup> Asimismo, tanto la selectividad como la sensibilidad pueden aumentarse mediante el uso de ensamblajes controlados de nanopartículas. En ellos, el agente de unión puede actuar como sensor cuando se expone a un determinado medio, ya que es susceptible de encogerse o expandirse en función de parámetros externos, con la consiguiente variación en la posición del plasmón localizado cuando las nanopartículas se acercan o se alejan entre sí. Estos sensores se denominan “reglas plasmónicas”<sup>40</sup> y han encontrado aplicación, a su vez, en la medición de distancias moleculares y en el estudio de procesos de interacción de biomoléculas como proteínas o ácidos nucleicos.<sup>41,42</sup>

Por otra parte, la excitación de un plasmón localizado lleva consigo dos efectos inherentes: la generación de un campo electromagnético intenso y el calentamiento selectivo de la nanopartícula excitada. Ambos efectos tienen su origen en el movimiento de electrones en el volumen confinado de la nanopartícula y pueden emplearse de forma conjunta o individualmente. La aplicación más importante de este efecto es la denominada “terapia fototérmica” (Figura 8a), basada en la funcionalización de nanocilindros de oro (u otra nanoes-



**Figura 7.** (a) Imágenes SEM de un supracristal de nanocilindros de oro que forman una red tridimensional con empaquetamiento hexagonal compacto. Se muestra también la transformada de Fourier correspondiente, que indica un alto grado de ordenación. (b) Modelo de interacción nanocilindro-*gemini*-nanocilindro. (c) Imagen parcial de la deposición de una gota de nanocilindros sobre vidrio, adquirida en modo de reflexión bajo iluminación con luz blanca. (d) Espectros UV-vis-NIR de nanocilindros en disolución (líneas discontinuas) y sobre vidrio (líneas continuas), estabilizados con surfactante *gemini* (rojo) y surfactantes convencionales (negro).

estructura capaz de absorber en la región de transparencia de los tejidos, en el infrarrojo cercano en torno a 830 nm) con una capa biocompatible con el organismo y un anticuerpo específico de algún receptor de membrana presente en la célula diana. Estos anticuerpos hacen que las nanopartículas se retengan selectivamente en determinadas zonas del organismo (por ejemplo, células tumorales). Tras la eliminación del exceso de nanopartículas en el torrente sanguíneo, el área en la que se encuentra el tumor es irradiada con un láser infrarrojo que provoca el calentamiento local de las nanopartículas ancladas a las células tumorales y, por consiguiente, la destrucción selectiva de dichas células por hipertermia.<sup>43</sup>



**Figura 8.** (a) A, Disminución de la concentración de nanocilindros de oro funcionalizados con un receptor selectivo para un tumor (MDA-MB-435) en el torrente sanguíneo de un ratón vivo; B, distribución de las nanopartículas en el organismo del ratón 40 horas después de su inyección. Las nanopartículas se concentran en la zona del tumor (Sp); C, imagen óptica de los tumores del ratón; D, imagen térmica de un ratón al que se le han inyectado nanopartículas (arriba) y de otro al que no se han inyectado (abajo) tras irradiar la zona tumoral con un láser de 810 nm. (b) Detección del consumo de cocaína mediante SERS, a través de los cambios estructurales provocados en un anticuerpo selectivo del metabolito benzoil-ecgonina (metabolito expresado en sangre, saliva, sudor y orina tras el consumo) cuando se produce el acoplamiento antígeno-anticuerpo. Como la respuesta del sensor es selectiva, el análisis puede realizarse directamente sobre cualquiera de los fluidos biológicos mencionados.

La generación de intensos campos electromagnéticos en la superficie de las nanopartículas es el fenómeno físico más estudiado y el que más aplicaciones ha generado. Este efecto se ha empleado para el desarrollo de guías de onda plasmónicas,<sup>44</sup> diodos y conmutadores ópticos,<sup>45</sup> así como circuitos ópticos capaces de transmitir información a una velocidad ilimitada y con un desgaste mínimo en sus componentes.<sup>46</sup> Asimismo, la óptica no lineal de plasmones ha dado lugar a la generación de diferentes dispositivos ópticos tales como

los llamados “SPASERS” (surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation), que serían equivalentes a láseres ultrapotentes y miniaturizados, basados en el acoplamiento de segundos armónicos plasmónicos.<sup>47</sup> Asimismo, se pueden obtener materiales con propiedades ópticas tales que poseen índices de refracción negativos y que, a priori, hacen posible la fabricación de dispositivos tan inverosímiles hasta hace unos años como la famosa capa de invisibilidad, que permitiría ocultar un objeto a través de la manipulación de la radiación incidente.<sup>48</sup>

Otro de los campos que se ha visto profundamente afectado por la nanoplasmónica es la Química Analítica. Desde el descubrimiento en 1974 de la espectroscopia de dispersión Raman aumentada por superficies (SERS)<sup>49</sup> y la explicación del mecanismo como un fenómeno electromagnético de interacción del plasmón localizado de la nanopartícula con los modos vibracionales del analito,<sup>50,51</sup> nanoplasmónica, nanofabricación y espectroscopia cooperan en la generación de nuevos sensores ultra-rápidos y ultrasensibles. SERS no solo ha hecho posible la detección de moléculas individuales,<sup>52</sup> sino que también permite el estudio de la dinámica molecular, la reactividad o cambios conformacionales de moléculas importantes en biomedicina tales como proteínas, enzimas, ácidos nucleicos, etc. (Figura 8b).<sup>53-55</sup> Especialmente durante los últimos 10 años, el análisis basado en SERS ha adquirido asimismo una relevancia fundamental en control medioambiental<sup>56</sup> y en biomedicina.<sup>57,58</sup> El hecho de que las medidas puedan ser realizadas prácticamente sin preparación previa de la muestra y en las condiciones naturales del analito, siendo el único requisito para su adquisición que la celda que contiene la muestra disponga de una ventana transparente a la radiación, hace que pueda ser fácilmente acoplada a otras técnicas, como la cromatografía, la citometría de flujo o la microfluídica.<sup>59,60</sup> Estas combinaciones permiten actualmente la fabricación de sistemas multiplex de exploración de alto rendimiento<sup>61</sup> para la determinación simultánea de múltiples parámetros en muestras complejas.<sup>62</sup>

## Conclusión

Las oscilaciones de plasmones superficiales localizados en nanopartículas metálicas se pueden modular a través de cambios en el tamaño, la forma y el entorno de las mismas. Todos estos parámetros se pueden modificar mediante procedimientos sencillos basados en Química Coloidal en disolución, lo cual ha permitido llevar a cabo gran cantidad de estudios fundamentales, así como diseñar aplicaciones prácticas. Los avances en las técnicas de síntesis, ensamblaje y caracterización hacen prever el desarrollo de muchas más aplicaciones en un futuro cercano.

## Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado gracias a la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación, FEDER, la Xunta de Galicia, la Unión Europea (FP6, FP7) y la Universidad de Vigo. Aparte de los autores, muchos investigadores del Grupo de Química Coloidal de la Universidad de Vigo y de otras instituciones han participado en el trabajo aquí incluido.

## Bibliografía

- H. Atwater, *Sci. Amer.*, April **2007**.
- M. Faraday, *Philos. Trans. Royal Soc. London* **1857**, *147*, 145–181.
- W. A. Weyl, *Coloured Glasses*, Society of Glass Technology, Sheffield, U.K., **1951**.
- R. Collin, *Field Theory of Guided Waves*, Wiley, New York, ed. 2, **1990**.
- U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin, **1996**.
- H. Raether, *Surface Plasmons*, Springer-Verlag, Berlin, **1988**.
- V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1792–1805.
- Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60–103.
- L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **2006**, *22*, 32–41.
- T. K. Sau, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8648–8649.
- M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 183–1791.
- Y. G. Sun, Y. N. Xia, *Science* **2002**, *298*, 2176–2179.
- P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7238–7248.
- S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8410–8426.
- J. A. A. J. Perenboom, P. Wyder, P. Meier, *Phys. Rep.* **1981**, *78*, 173–292.
- J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870–1901.
- J. Rodríguez-Fernández, J. Pérez-Juste, F. J. García de Abajo, L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **2006**, *22*, 7007–7010.
- R. Álvarez-Puebla, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2428–2434.
- J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, F. J. García de Abajo, M. Tencé, L. Henrard, D. Taverna, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, C. Colliex, *Nature Phys.* **2007**, *3*, 348–353.
- L. Rodríguez-Lorenzo, R. A. Álvarez-Puebla, I. Pastoriza-Santos, S. Mazzucco, O. Stéphan, M. Kociak, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4616–4618.
- A. Guerrero-Martínez, S. Barbosa, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, *Curr. Op. Colloid Interface Sci.*, **2011**, *16*, 118–127.
- P. S. Kumar, I. Pastoriza-Santos, B. González-Rodríguez, F. J. García de Abajo, L. M. Liz-Marzán, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 015606(1–5).
- J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, N. Geuquet, L. Henrard, F. J. García de Abajo, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, C. Colliex, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 402–407.
- P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, *12*, 788–800.
- A. Sánchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, B. Rodríguez-González, J. García de Abajo, L. M. Liz-Marzán, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2529–2534.
- I. Pastoriza-Santos, A. Sánchez-Iglesias, F. J. García de Abajo, L. M. Liz-Marzán, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1443–1450.
- B. Sepúlveda, P. A. Angelomé, L. M. Lechuga, L. M. Liz-Marzán, *Nano Today* **2009**, *4*, 244–251.
- A. Guerrero-Martínez, J. Pérez-Juste, L. M. Liz Marzán, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1182–1195.
- C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, *Nature* **1996**, *382*, 607–609.
- J. Pérez-Juste, B. Rodríguez-González, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1065–1071.
- S. Link, Z. L. Wang, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7867–7870.
- E. Carbó-Argibay, B. Rodríguez-González, S. Gómez-Graña, A. Guerrero-Martínez, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9985–9989.
- P. Zijlstra, J. W. M. Chon, M. Gu, *Nature* **2009**, *459*, 410–413.
- E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, C. B. Murray, *Nature* **2006**, *439*, 55–59.
- S. W. Boettcher, N. C. Strandwitz, M. Schierhorn, N. Lock, M. C. Lonergan, G. D. Stucky, *Nature Mater.* **2007**, *6*, 592–596.
- C. J. Orendorff, T. M. Alam, D. Y. Sasaki, B. C. Bunker, J. A. Voigt, *ACS Nano* **2009**, *3*, 971–983.
- A. Guerrero-Martínez, J. Pérez-Juste, E. Carbó-Argibay, G. Tardajos, L. M. Liz-Marzán, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9484–9488.
- C.-Y. Lin, C.-J. Yu, Y.-H. Lin, W.-L. Tseng, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 6830–6837.
- P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1578–1586.
- C. Sönnichsen, B. M. Reinhard, J. Liphardt, A. P. Alivisatos, *Nature Biotech.* **2005**, *23*, 741–745.
- G. L. Liu, Y. Yin, S. Kunchakarra, B. Mukherjee, D. Gerion, S. D. Jett, D. G. Bear, J. W. Gray, A. P. Alivisatos, L. P. Lee, F. F. Chen, *Nature Nanotech.* **2006**, *1*, 47–52.
- B. M. Reinhard, S. Sheikholeslami, A. Mastroianni, A. P. Alivisatos, J. Liphardt, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 2667–2672.
- M. Ferrari, *Nature Rev. Cancer* **2005**, *5*, 161–171.
- S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, J.-Y. Laluet, T. W. Ebbesen, *Nature* **2006**, *440*, 508–511.
- D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389–458.
- E. Ozbay, *Science* **2006**, *311*, 189–193.
- D. J. Bergman, M. I. Stockman, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 027402 (1–4).
- T. Ergin, N. Stenger, P. Brenner, J. B. Pendry, M. Wegener, *Science* **2010**, *328*, 337–339.
- M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163–167.
- D. L. Jeanmaire, R. P., van Duyne, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *84*, 1–20.
- M. Albrecht, J. Grant, A. Creighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5215–5219.
- K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2957–2975.
- M. Sanles-Sobrido, L. Rodríguez-Lorenzo, S. Lorenzo-Abalde, A. González-Fernández, M. A. Correa-Duarte, R. A. Álvarez-Puebla, L. M. Liz-Marzán, *Nanoscale* **2009**, *1*, 153–158.
- B. D. Moore, L. Stevenson, A. Watt, A. Flitsch, N. J. Turner, C. Cassidy, D. Graham, *Nature Biotechnol.* **2004**, *22*, 1133–1138.
- A. Barhoumi, N. J. Halas, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12792–12793.
- R. A. Álvarez-Puebla, L. M. Liz-Marzán, *Ener. Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1011–1017.
- R. A. Álvarez-Puebla, L. M. Liz-Marzán, *Small* **2010**, *6*, 604–610.
- M. De, P. S. Ghosh, V. M. Rotello, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4225–4241.
- G. Goddard, L. O. Brown, R. Habbersett, C. I. Brady, J. C. Martin, S. W. Graves, J. P. Freyer, S. K. Doorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6081–6090.
- B. D. Piorek, J. L. Seung, J. G. Santiago, M. Moskovits, S. Banerjee, S. D. Meinhart, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 18898–18901.
- H. Fenniri, R. A. Álvarez-Puebla, *Nature Chem. Biol.* **2007**, *3*, 247–249.
- R. A. Potyrailo, V. M. Mirsky, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 770–813.



# Nanopartículas semiconductoras coloidales y aplicaciones

Beatriz H. Juárez

**Resumen:** La investigación en nanocristales semiconductores o también llamados puntos cuánticos semiconductores ha experimentado un rápido desarrollo en las últimas décadas. El trabajo profuso realizado en la síntesis coloidal de estos sistemas permite hoy en día controlar su tamaño, su forma, su composición, así como su funcionalidad química superficial. El presente artículo pretende mostrar el desarrollo de estas fascinantes estructuras en las últimas décadas, junto con sus perspectivas de aplicación.

**Palabras clave:** Nanopartículas semiconductoras, puntos cuánticos coloidales, fusión orientada, nanotubos de carbono, sistemas híbridos.

**Abstract:** Research on semiconductor nanocrystals, also called quantum dots has experienced a fast development in the last decades. The extensive work carried out in colloidal synthetic activities allows controlling their size, shape, composition and surface chemistry. The present article aims at showing a short overview of these fascinating materials and some of the present applications in which they are involved.

**Keywords:** Semiconductor nanoparticles, colloidal quantum dots, oriented attachment, carbon nanotubes, hybrid systems.

## Introducción

En la actualidad nanopartículas de diferente naturaleza son utilizadas en muy diversas disciplinas, desde la medicina a la óptica, la física, la biología, o, la química debido a sus excelentes propiedades y las cada vez más numerosas aplicaciones que de ellas se derivan. Una nanopartícula se define como un material con propiedades definidas de tamaño inferior a 100 nm. En función de la naturaleza del material estructurado hablamos de nanopartículas de naturaleza semiconductora,<sup>1</sup> metálica,<sup>2</sup> magnética,<sup>3</sup> etc... La estructuración de materiales en este intervalo de tamaños permite, en muchos casos, el control de sus propiedades ópticas, su conducción eléctrica, sus propiedades térmicas, su comportamiento magnético así como su reactividad o actividad catalítica. En materiales semiconductores, el control de sus propiedades ópticas y electrónicas es resultado del confinamiento del par electrón-hueco (excitón) en los espacios nanométricos que suponen los cristales semiconductores de entre  $10^3$  y  $10^5$  átomos. La descripción de estos sistemas y la evolución de sus propiedades electrónicas son consistentes con el modelo de la partícula en una caja. Resolviendo la ecuación de Schrödinger donde las funciones de onda aceptables satisfacen las condiciones de contorno

impuestas por las dimensiones del cristal, el resultado es una expresión que describe el desplazamiento espectral de la banda de energía del semiconductor con el tamaño:

$$E = E_g + \frac{h^2}{8R^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon R}$$

donde,  $E_g$  es la energía correspondiente a la banda de energía prohibida del semiconductor en volumen. El segundo término corresponde a la corrección por confinamiento donde  $h$  es la constante de Planck,  $m_e$  y  $m_h$  las masas efectivas de electrón y hueco respectivamente y  $R$  el radio de la nanopartícula. El tercer término describe la corrección por interacción entre el electrón y el hueco que forman el excitón.<sup>4</sup> En esta expresión vemos claramente que la energía para crear portadores de carga depende del tamaño del cristal y que esa energía disminuye según aumentamos el tamaño de la partícula. La cuantización de la energía tiene importantes consecuencias ya que a medida que el tamaño de la partícula varía, también lo hace su color como resultado de la absorción y sus propiedades de emisión como resultado de la recombinación del excitón. Esto se observa claramente en la Figura 1a, donde se muestra la emisión de luz por dispersiones coloidales de nanopartículas de tamaño creciente de izquierda a derecha cubriendo el espectro visible. Debido al control de sus propiedades ópticas mediante el control de su tamaño, los científicos tratan de encontrar metodologías y procedimientos sintéticos cada vez más sencillos, baratos, seguros y eficientes capaces de generar nanopartículas monodispersas de alta calidad en cantidades razonables. Aunque pueda parecer un problema trivial, lo cierto es que a la hora de producir nano-materiales, no sólo el tamaño, sino la distribución de tamaños, la calidad cristalina, la composición, la distribución espacial de esa composición, la forma y las propiedades superficiales juegan un papel relevante en sus propiedades finales. Por tanto, la combinación de todos estos parámetros hace que la síntesis de estos materiales sea, en algunos casos, una tarea nada fácil de abordar. Los primeros trabajos relacionados con los efectos de confinamiento cuántico en nanopartículas coloidales los encontramos en trabajos de 1982. A. Henglein<sup>5</sup> reportó reacciones fotoelectroquímicas en coloides de CdS y efectos de aniquilación de la fluores-



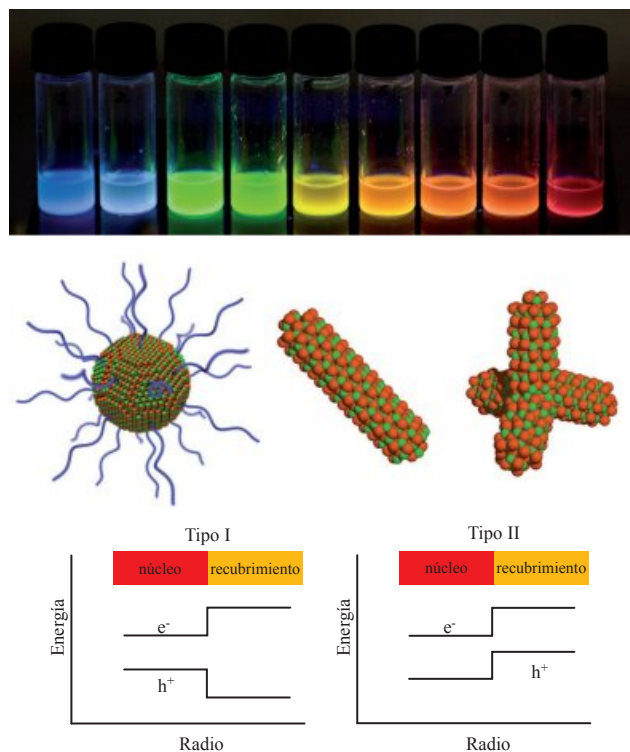
Beatriz H. Juárez

IMDEA Nanociencia.  
Francisco Tomás y Valiente 7. Facultad de Ciencias.  
Universidad Autónoma de Madrid. Campus de Cantoblanco.  
28049. Madrid.  
C-e: [beatriz.hernandez@imdea.org](mailto:beatriz.hernandez@imdea.org)

**Recibido: 10/11/2010. Aceptado: 29/03/2011.**

encia. También en 1982 R. Rossetti y L. Brus, dieron a conocer los efectos de recombinación en coloides de CdS y en 1983 reportaron la dependencia de la banda de energía prohibida con el tamaño del cristal.<sup>6</sup> A. Efros y colaboradores estudiaron los efectos de confinamiento en cristales crecidos en matrices dieléctricas.<sup>7</sup> Algunos años después se observaron efectos similares en nanopartículas de ZnS,<sup>8</sup> Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub><sup>9</sup> y ZnO.<sup>10</sup> Estos artículos dieron el pistoletazo de salida para la optimización de estas estructuras. Uno de los métodos más conocidos para la generación de nanopartículas semiconductoras de alta calidad cristalina es el conocido como “método de inyección caliente” (del inglés, “hot injection method”) desarrollado en 1993 por C.B Murray y colaboradores.<sup>11</sup> Esta metodología, basada en la pirólisis de compuestos organometálicos, sigue la separación temporal de nucleación y crecimiento<sup>12</sup> propuesta por La Mer,<sup>13</sup> en cuyo mecanismo la sobresaturación de precursores permite la generación espontánea de núcleos y su posterior crecimiento por difusión de monómeros (en régimen constante de concentración), evitando la formación de nuevos núcleos y por tanto una alta polidispersidad. La idea de la separación entre nucleación y crecimiento se ha empleado y desarrollado extensamente desde 1993 para la síntesis de nanopartículas de materiales semiconductores II-VI (CdSe, CdS, CdTe, ZnSe, ZnS, ZnO<sup>14</sup>), III-V (InP, AsGa, InAs), IV-VI (PbS, PbSe, PbTe)<sup>15</sup> de forma esférica, alargada, en forma de tetrápodo con cuatro brazos (ver Figura 1b), así como combinaciones de esos materiales en configuraciones concéntricas, en forma de dímero con unidades separadas, o en distribuciones espaciales jerárquicas más complicadas. Pero no sólo la síntesis de materiales semiconductores sino también la de materiales magnéticos como Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>16</sup> o aleaciones principalmente de Fe<sup>17</sup> han experimentado un perfeccionamiento considerable en la última década. En la mayoría de los casos, las metodologías sintéticas coloidales hacen uso de surfactantes que perfilan una forma determinada de partícula “anclándose”<sup>18</sup> selectivamente a determinadas caras cristalinas en función de su composición y su potencial químico. Podemos decir, por tanto, que los surfactantes son capaces de dirigir la dirección cristalográfica de crecimiento. La naturaleza, longitud y concentración de esas moléculas permiten en muchos casos el modelado de la estructura final, a partir de un núcleo inicial que podemos considerar esférico. Una descripción esquemática de los productos generados por métodos coloidales se expone en la Figura 1b. Las nanopartículas constan de un núcleo inorgánico y un recubrimiento de naturaleza orgánica que cumple varias funciones. Por una parte les confiere estabilidad química en medio líquido. Mediante el método de inyección en caliente se producen generalmente nanopartículas rodeadas de moléculas orgánicas (ligandos) de naturaleza apolar que las estabiliza en medios no acuosos. Por otra parte, estos ligandos, aportan la carga necesaria para neutralizar trampas de superficie, es decir, estados localizados resultado de imperfecciones cristalinas o defectos de carga de la superficie del cristal (aunque también pueden ser resultado de impurezas o especies adsorbidas). La naturaleza de la unión entre la superficie del cristal y el ligando ha sido entendida, desde hace años, como un enlace coordinado dativo, donde la molécula orgánica aporta la densidad electrónica necesaria para el enlace. Sin embargo, estudios más recientes apuntan a una naturaleza más iónica del enlace ligando-partícula, lo que aporta un paso más al entendimiento de la reactividad de estos materiales.<sup>19</sup> Ya se ha comentado que en función del tamaño (a escala

nanométrica) podemos sintonizar las propiedades ópticas de un material semiconductor estructurado. El efecto de las variaciones de tamaño de una partícula semiconductoras en los niveles electrónicos y en el comportamiento de la partícula tras una excitación óptica es tremendamente sensible. Como ya se ha apuntado, la superficie del nanocristal contiene átomos que no están completamente coordinados (defectos), muy reactivos, que permiten el recubrimiento con otro material semiconductor que pasive la superficie, aumentando considerablemente su eficiencia cuántica (porcentaje de portadores de carga generados por fotón incidente) al suprimir recombinaciones no radiativas. Un caso sencillo lo encontramos en partículas de tamaños comprendidos entre aproximadamente 3 y 7 nm compuestas de un núcleo de CdSe y de un recubrimiento de CdS (CdSe@CdS). La modelización de estos sistemas<sup>20</sup> tiene en cuenta el alineamiento de las bandas de energía para los dos tipos de materiales, tal y como se muestra en la Figura 1c. En concreto, para CdSe@CdS, de forma esférica concéntrica los portadores quedan confinados en el núcleo de la estructura, lo que asegura que la recombinación se produzca exclusivamente en dicho núcleo. Esta configuración (denominada de tipo I)<sup>21</sup> no sólo mejora la calidad de la partícula como emisor sino que además aumenta la resistencia de la estructura frente a la foto-oxidación, proceso que requiere huecos atrapados en la superficie del cristal. Sin embargo, recubriendo ese mismo núcleo inicial de CdSe con un material con mayor banda de energía prohibida como el ZnTe<sup>22</sup> conseguimos separar el hueco del electrón, que quedan atrapados en núcleo y recubrimiento respectivamente (estructuras denominadas de tipo II).<sup>14</sup> Así, conseguimos entorpecer la recombinación de portadores,<sup>23</sup> favoreciendo la separación de cargas que pueden ser capturadas por otros materiales que se encuentren en contacto. Por tanto, eligiendo adecuadamente la combinación de materiales podemos sintonizar la emisión de los nanocristales y aumentar su resistencia frente a procesos que aniquilan su emisión así como evitar esa emisión, separando las cargas. Esto tiene una especial relevancia en el desarrollo de dispositivos como diodos emisores de luz (como los que componen la pantalla plana de un televisor LED) o de células solares, donde la excitación del material por la luz del espectro solar pueda ser transformada en corriente eléctrica.<sup>24</sup> Pero además del tamaño, las variaciones en la forma del cristal y su superficie así como el grosor del material más externo en casos de recubrimientos,<sup>25</sup> modifican las propiedades electrónicas y ópticas del material generado y por tanto, permiten su utilización para fines específicos. Como ejemplos representativos consideramos las partículas de CdTe en forma de tetrápodo donde en función del grosor de los brazos podemos confinar los portadores en el núcleo de la estructura o en los propios brazos a modo de antenas o las nanopartículas denominadas “gigantes”<sup>20</sup> donde un recubrimiento grueso del núcleo de CdSe (de hasta 19 capas atómicas de CdS) permite evitar procesos no radiativos que repercuten en la eficiencia del cristal como emisor. Por otra parte, desde el punto de vista sintético el dopaje de estos nanocristales con átomos como el Mn o Cr se aborda para lograr los llamados semiconductores magnéticos diluidos, en los que se presentan dos perspectivas muy interesantes. Por una parte, el poder controlar el estado magnético por un campo eléctrico y por otra parte generar un campo magnético ópticamente<sup>26</sup> lo que constituye uno de los retos de la espintrónica, disciplina relacionada con el control del espín del electrón en fenómenos de transporte.

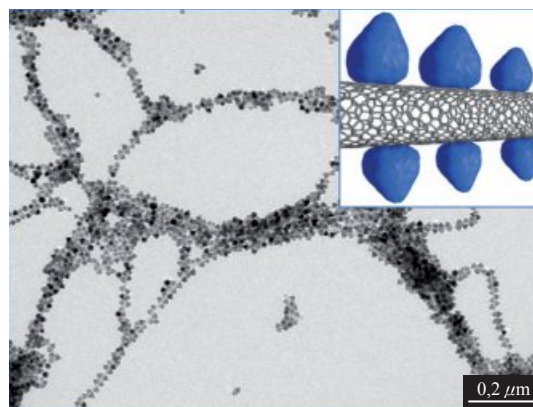


**Figura 1.** (a) Fotografía de coloides de nanopartículas semiconductoras de CdSe con tamaños comprendidos entre aproximadamente 2 y 7 nm bajo excitación UV (el tamaño de la partícula aumenta de izquierda a derecha). (b) Esquema de una nanopartícula de núcleo inorgánico y recubrimiento orgánico (izquierda). Partícula alargada (centro) y en forma de tetrápodo con cuatro brazos (derecha) (en estas dos últimas los ligandos orgánicos se han omitido por claridad). (c) Esquema del alineamiento de las bandas de energía en nanopartículas formadas de núcleo y recubrimiento tipo I y tipo II con respecto al radio de la nanopartícula. La mayor banda de energía prohibida del recubrimiento asegura el confinamiento de electrones y huecos en el núcleo para estructuras tipo I. En sistemas tipo II, el alineamiento de las bandas es tal, que tras la excitación electrones y huecos quedan separados espacialmente en los dos materiales.

## Sistemas híbridos basados en nanopartículas

En ciencia de materiales, el control sobre la combinación de nanoestructuras puede dar lugar a funcionalidades muy interesantes. En particular, los nanocristales semiconductoros pueden combinarse con otros materiales para aprovechar dentro de lo posible las propiedades de ambos. Un ejemplo de esta sinergia lo constituyen estructuras combinadas de nanopartículas semiconductoras y nanotubos de carbono (Figura 2).<sup>27</sup> El alto coeficiente de extinción (absorción) de las nanopartículas junto con las propiedades de transporte balístico (sin resistividad eléctrica) de los nanotubos de carbono los perfilan como buenos candidatos en la búsqueda de materiales para el desarrollo de células solares más eficientes.<sup>28</sup> La generación de fotocorriente en estos materiales se basa en la separación del excitón creado al iluminar el sistema, de igual manera que en la configuración tipo II descrita anteriormente. Debido a una interacción íntima entre ambos materiales, la inyección de una clase de portadores en el nano-

tubo de carbono hace posible la separación de cargas y el consiguiente incremento de la corriente que viaja por el nanotubo. Uno de los retos del desarrollo de estos materiales para su uso en el ámbito fotovoltaico es la generación y separación de portadores que puedan viajar eficientemente hasta los electrodos. Para comprender en profundidad los mecanismos de interacción entre componentes de un sistema híbrido de nanopartículas, los cambios en los niveles energéticos de las nanopartículas a lo largo de las estructuras, así como la simetría de los niveles discretos, la espectroscopía túnel es una herramienta muy poderosa que puede arrojar resultados muy interesantes al ser capaz de resolver la relación entre la estructura electrónica y las propiedades macroscópicas medidas por espectroscopía óptica de un conjunto de partículas. En los últimos años se han estudiado por microscopía y espectroscopía túnel nanopartículas de diferente naturaleza,<sup>29</sup> así como sistemas híbridos compuestos de partículas semiconductoras y metálicas.<sup>30</sup> En estos sistemas, mediante espectroscopía túnel es posible observar estados electrónicos localizados en la interfase resultante. También es posible entender la localización de electrones en agregados de partículas<sup>31</sup> y un largo etc, lo que sin duda aporta la información necesaria, a nivel de una única partícula, para el entendimiento completo de la interacción en sistemas a escala nanométrica.

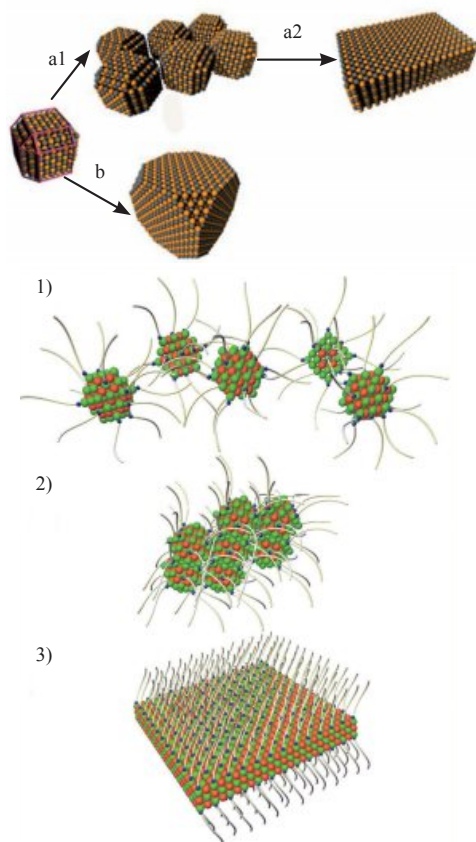


**Figura 2.** Imagen de microscopía electrónica de transmisión de nanotubos de carbono de pared simple recubiertos de nanopartículas de CdSe. El método de inyección en caliente combinada con la inyección de nanotubos en disolventes clorados permite un recubrimiento óptimo de la superficie del nanotubo, así como una íntima interacción entre los dos sistemas.<sup>27</sup> La imagen superior derecha muestra el esquema de la estructura.

También son de interés sistemas similares que combinan partículas compuestas de materiales como el Fe o el Co con nanotubos de carbono<sup>32</sup> en el desarrollo de memorias magnéticas para el almacenamiento masivo de información y en procesos catalíticos relacionados con células de combustible. Otro ejemplo representativo de estructuras híbridas o combinadas se encuentra en los nanocristales que mezclan una parte inorgánica y una parte metálica como las nanopartículas en forma alargada con un nanocristal de oro en uno o en sus dos extremos.<sup>33</sup> Estos sistemas permiten no solo la conjugación de moléculas sobre la superficie del Au para aplicaciones biológicas sino la formación de contactos eléctricos en la nanoescala.



Una comparación interesante resulta de la combinación de estas mismas nanopartículas variando la distancia entre ellas. El caso de una partícula de Au en contacto íntimo con la red cristalina del semiconductor, implica la aniquilación de la luminiscencia del semiconductor. Sin embargo,



**Figura 3.** Imagen superior: Nanopartículas de PbS mostrando las caras cristalográficas (111), (100) y (110). Estas nanopartículas pueden evolucionar siguiendo el mecanismo por el que las caras (110) más reactivas desaparecen en los primeros instantes de la reacción produciendo cubooctaedros truncados (mecanismo b) que evolucionan hasta cubos en su crecimiento. El mecanismo (a) genera láminas por fusión de nanocristales. Imagen inferior: mecanismo de interacción de las nanopartículas iniciales para obtener láminas bidimensionales. Inicialmente (1) las nanopartículas se rodean de ligandos orgánicos desordenados. La interacción entre partículas en una determinada dirección cristalográfica genera agregados (2). La agregación produce láminas micrométricas bidimensionales de tan solo 2 nm de espesor (el tamaño inicial de las nanopartículas). Los ligandos se ordenan densa- y compactamente a los dos lados del cristal, lo que ayuda a la formación y estabilización de la nueva estructura.

separando esas dos partículas por moléculas de longitud controlada podemos sintonizar las propiedades ópticas del material semiconductor para incluso aumentar la eficiencia cuántica.<sup>34</sup> Estos fenómenos han hecho posible el reconocimiento selectivo de moléculas de distinta longitud en el desarrollo de biosensores.<sup>35</sup> Las propiedades ópticas de los nanocristales semiconductores no sólo pueden controlarse modificando sus niveles electrónicos sino que pueden ser

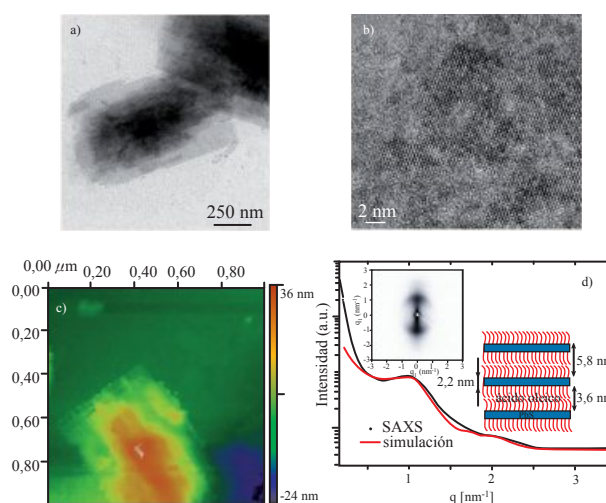
modificadas y controladas según el entorno en el que estén. Un cristal fotónico<sup>36</sup> nos permite controlar o potenciar las propiedades ópticas de un emisor incluido en su interior, lo que tiene importantes implicaciones en el ámbito fotovoltaico,<sup>37</sup> así como en la construcción de láseres de bajo umbral para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.<sup>38</sup> Las aplicaciones emergentes para las nanopartículas semiconductoras se centran en campos diversos como son la conversión de energía o la catálisis. Estudios recientes demuestran como sistemas híbridos combinados de partículas semiconductoras alargadas con una partícula metálica de Pt en un extremo son capaces de generar H<sub>2</sub>. Sorprendentemente, el tamaño de las nanopartículas utilizadas y la combinación de materiales resulta ser clave para obtener altos rendimientos en la generación del preciado producto.<sup>39</sup> Este resultado tiene importantes implicaciones en el desarrollo de formas de energía limpias. De igual manera se han utilizado nanopartículas de naturaleza metálica para la oxidación de metanol en el desarrollo de pilas de combustible donde la oxidación del metanol en la superficie de un catalizador desencadena la generación de corriente en varios procesos.<sup>40</sup> Los últimos estudios apuntan a que no solo la composición, sino también la forma de la nanopartícula y la terminación cristalina de la superficie con caras concretas influyen enormemente en la actividad catalítica del proceso. De los últimos ejemplos se deduce que la combinación de materiales en la escala nanométrica y el control sobre su forma y tamaño puede dar lugar a funcionalidades muy interesantes.

### Autoensamblado de nanopartículas

Enumerando algunos de los retos de la nanotecnología se puede decir que es necesario no solo poder controlar los materiales a la escala nanométrica en tamaño, forma, composición y superficie sino además poder ensamblarlos y generar estructuras jerárquicas más complejas. Es necesario desarrollar métodos que permitan unir objetos de tamaño nanométrico hasta formar el material de funcionalidad determinada. Para ello necesitamos alcanzar un mejor entendimiento de los mecanismos de reacción como base para el desarrollo de las estrategias basadas en nanopartículas. De ahí que el control de las interacciones, bien entre ellas o con el medio, cobre una especial relevancia a la hora de buscar mecanismos de combinación y auto-organización en la escala nanométrica. El ensamblado de nanocristales a gran escala, el control de los espacios entre partículas, así como la química de superficie son pasos claves para obtener materiales en estado sólido con propiedades optoelectrónicas sintonizables que estimulen la integración de las nanopartículas en dispositivos. En la búsqueda de mecanismos de autoensamblado nos encontramos casos donde las unidades individuales son isotropas, es decir, la uniformidad en el valor de una propiedad es independiente de la dirección de medida. Cuando hablamos de nanopartículas, hablamos de isotropía referente a la forma esférica o quasi-esférica de la nanoestructura. Pues bien, comparado con el ensamblado de nanopartículas isotropas donde la orientación de la nanopartícula no juega un papel relevante, el control sobre las estructuras anisótropas es un reto en muchos sentidos. Estamos acos-

tumbrados a escuchar que muchos desarrollos científicos se basan en la naturaleza. Algunos ejemplos los componen los materiales que se adhieren a superficies sin pegamentos químicos como resultado de la micro- y nano-estructuración de una superficie (de igual manera que los ojos de una mosca están estructurados en forma de panel de abejas) o la capacidad “auto-limpiante” de diversos materiales debido a la super-hidrofobia que presentan, un efecto encontrado en las hojas de la planta de loto.<sup>41</sup> Otros ejemplos de estructuración los encontramos en la capa interna del caparazón de muchos moluscos donde cristales inorgánicos laminados compuestos de calcio se apilan y separan por matrices orgánicas (proteínas).<sup>42</sup> En 2000, el grupo de J. F. Banfield<sup>43</sup> estudió los sedimentos de lodos procedentes de minas mediante técnicas de microscopía avanzadas. Observaron como productos derivados de la oxidación del Fe por bacterias que viven en estos medios, se componen de nanopartículas que se agregan siguiendo una dirección cristalina preferente. Esta agregación inteligente y no al azar supone la configuración más estable para la formación del cristal final, resultante de la coalescencia de pequeños cristales de 2-3 nm. De todas las maneras en las que las partículas pueden unirse formando agregados amorfos, ellas prefieren buscar una orientación determinada para después fusionarse. ¿No es esto realmente increíble? Este mecanismo, conocido como de unión orientada o fusión orientada, del inglés “oriented attachment”, es una de las estrategias más favorables y más buscadas en los laboratorios de nanopartículas para obtener autoensamblado en la escala nanométrica. Mediante síntesis coloidal se han obtenido nanoestructuras complejas lineales debido a la fusión preferente (en una dirección) de partículas en puntos selectivos y particulares. Estos puntos suelen ser caras cristalográficas reactivas o superficies débilmente estabilizadas, superficies con defectos o momentos dipolares netos en direcciones cristalográficas definidas, etc... La reactividad de las caras cristalográficas durante el crecimiento de un cristal responde a su potencial químico en el medio de reacción. Un profuso trabajo en la síntesis de cristales de PbS en medios conteniendo iones cloruro ha permitido generar en el laboratorio un sistema bidimensional generado por fusión orientada de cristales de menos de 3 nm de diámetro.<sup>44</sup> El mecanismo de fusión se describe en la Figura 3. En este trabajo se ha podido comprobar por técnicas de microscopía y dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) cómo cristales de esos tamaños coalescen siguiendo una dirección cristalográfica definida en el plano (Figura 4). Las láminas aparecen apiladas, tal y como muestra la imagen 4a. Mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM (imagen 4b) observamos que los cristales, de estructura cúbica de NaCl fusionan sus caras cristalográficas (110) en un instante concreto de su crecimiento. La caracterización por microscopía de fuerza atómica (imagen 4c) desvela valores cercanos a 2.5 nm de espesor en concordancia con los valores obtenidos por SAXS. Pero además SAXS confirma la existencia de moléculas de ácido oleico que rodean estos cristales y que se empaquetan a ambos lados de la nueva estructura, estabilizando el cristal bidimensional y evitando la fusión en la dirección vertical, lo que daría lugar a un cristal tridimensional. Los cristales se apilan de la forma mostrada en la Figura 4d. Los resul-

tados obtenidos por SAXS de estos apilamientos arrojan un ajuste perfecto para láminas separadas por monocapas de ácido oleico a ambos lados de la superficie de los cristales pero no interpenetradas. Este resultado tiene especial relevancia para entender modelos de nucleación, crecimiento y formación de estructuras autoorganizadas, clave para el desarrollo de dispositivos a partir de nanopartículas. Estas láminas bidimensionales han sido integradas en fotodetectores. Desde 2000, existen trabajos pioneros en los que monocapas o capas múltiples de nanopartículas de PbSe esféricas, se utilizan para desarrollar detectores de luz de distintas energías rápidos y robustos<sup>45</sup> así como transistores de efecto campo (FETs).<sup>46</sup> El principal inconveniente de estos dispositivos es el limitado paso de corriente a través de las nanopartículas debido a su capa de ligandos aislante lo que implica bajas movilidades de los portadores de carga. Los experimentos más recientes solucionan el problema eliminando la capa de ligandos bien por métodos químicos o físicos, lo que repercute en el orden y la compactación de la monocapa, generando (en algunos casos) distancias entre nanopartículas imposibles para la conducción de portadores. La posibilidad de integrar las láminas continuas de PbS en estos dispositivos sin duda soluciona este inconveniente a través de la conducción en un monocristal. Las primeras medidas al respecto son ciertamente prometedoras. Los dispositivos basados en nanopartículas se perfilan de momento como sistemas alternativos a los dispositivos actuales, pero con importantes ventajas como su bajo coste y la capacidad de generar áreas grandes para aplicaciones electrónicas, optoelectrónicas, termoelectrónicas o sensores.

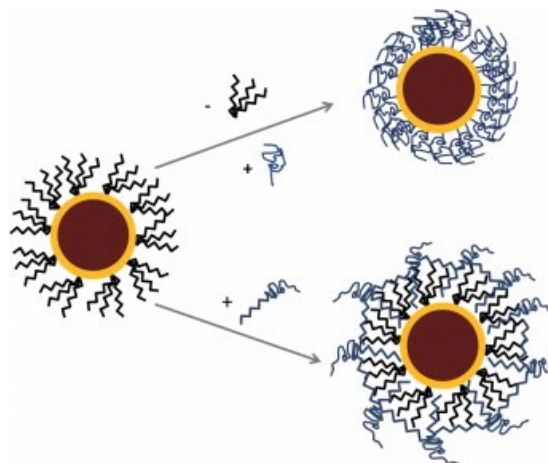


**Figura 4.** (a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de láminas de PbS apiladas en la dirección vertical. (b) Imagen de alta resolución de una lámina no compacta obtenida durante el proceso de fusión orientada donde se distinguen varios nanocristales fusionados a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$ . (c) Imagen de AFM de las láminas apiladas donde el espesor obtenido es de unos 2,5 nm. (d) Sección transversal de dispersión a lo largo del eje de apilamiento (línea negra) y difracción simulada (rojo) para discos de 2,2 nm de espesor espaciados con ligandos de 3,6 nm (correspondiente a 2 monocapas de moléculas de ácido oleico no intercaladas), tal y como se representa en la Figura d). La imagen de dispersión se muestra en la parte superior izquierda.

## Las nanopartículas en biotecnología

Los primeros trabajos en los que se demostró que nanopartículas semiconductoras compatibles con agua podían conjugarse con moléculas biológicas<sup>47</sup> abrieron este campo en 1998, hasta entonces campo restringido a los colorantes orgánicos. Gracias a los avances en microscopía (fluorescencia, confocal) y espectroscopía es posible detectar nanopartículas en una célula y seguir su trayectoria. Debido a sus propiedades ópticas, capacidad de emisión sintonizable y resistencia a procesos de aniquilación de la fluorescencia (fotoblanqueo), las nanopartículas semiconductoras se utilizan en la actualidad para el estudio de procesos intracelulares a nivel de emisor individual, en adquisición de imágenes en la superficie o interior de las células, para la diagnosis médica y especialmente para el seguimiento de la trayectoria de moléculas o fármacos.<sup>48</sup> El control y el entendimiento de las interacciones con la célula y su internalización es la clave en el desarrollo de la monitorización celular, aspecto de gran relevancia para las aplicaciones de imagen.<sup>49</sup> Además, las nanopartículas semiconductoras permiten mecanismos de transferencia de energía con otras moléculas fluorescentes y pueden generar fluorescencia polarizada. Las nanopartículas convenientemente funcionalizadas pueden unirse específica o no específicamente a la membrana celular y pueden ser literalmente ingeridas por las células. De este hecho deriva su interés en el diagnóstico médico, así como en el reparto inteligente de fármacos o material genético en el interior de las células. Hasta la fecha, se han estudiado varios mecanismos de internalización de nanopartículas, bien de manera natural (endocitosis)<sup>50</sup> o de manera “forzada” utilizando receptores que median en el proceso de traspaso de la membrana celular.<sup>51</sup> Tan importante como transportar las nanopartículas en el interior de la célula es conocer lo que allí ocurre, desde el punto de vista biológico y médico. El principal problema que surge de las aplicaciones biomédicas es la toxicidad de las nanopartículas semiconductoras.<sup>52</sup> Aunque el tema es siempre centro de amplio debate por parte de muchos grupos dedicados al tema, lo cierto es que las nanopartículas semiconductoras más estudiadas están basadas en cadmio lo que bloquea claramente su uso *in vivo* y lo limita *in vitro*. La dificultad principal es su aislamiento del medio biológico que puede, potencialmente, disolverlas en el interior del organismo, generando la apoptosis celular. De este problema surgen diversas metodologías de recubrimiento eficaz de la superficie de nanopartículas y un amplio abanico de problemas y preguntas acerca de la interacción partícula-recubrimiento en función del medio así como el estudio y la síntesis de moléculas con las propiedades adecuadas, que sean capaces de aislar las nanopartículas manteniéndolas intactas en medios biológicos, preservando sus propiedades ópticas. Algunas de las estrategias desarrolladas para estos fines incluyen el recubrimiento con ZnS y/o el intercambio de ligandos,<sup>53</sup> sustituyendo los ligandos hidrófobos iniciales por moléculas anfifílicas, dendrímeros o péptidos, así como su encapsulación con moléculas susceptibles de entrecruzamiento, en copolímeros de bloque, en matrices de sílice, en micelas fosfolipídicas, polisacáridos etc...Algunas de estos procedimientos se muestran en la Figura 5. Normalmente el intercambio de ligandos viene acompañado de una reducción de la eficiencia cuántica del nanocrystal como emisor, lo que

es resultado de un intercambio no cuantitativo de ligandos dejando enlaces no pasivados en la superficie. Este hecho sumado al posible desprendimiento de cadmio de la superficie hace que las estrategias basadas en el encapsulado hayan cobrado mayor importancia en los últimos años. Otras alternativas a las nanopartículas basadas en cadmio son las basadas en In,<sup>54</sup> nanopartículas que contienen tierras raras<sup>55</sup> o las nanopartículas de Si.<sup>56</sup>



**Figura 5.** Estrategias de compatibilización de nanopartículas semiconductoras en medios acuosos bien por cambio de ligandos (esquema superior) o por encapsulación y entrecruzamiento de nuevas moléculas (esquema inferior).

Si bien este trabajo se centra en las nanopartículas semiconductoras, es destacable el papel de las nanopartículas metálicas y magnéticas en el ámbito científico de la biotecnología para el desarrollo de terapias anticancerígenas.<sup>57</sup> El interés se centra en la posibilidad de poder transportar y unir selectivamente las nanopartículas a las células enfermas para su posterior exterminación por calentamiento, lo que se conoce como hipertermia. En el caso de las nanopartículas metálicas (fundamentalmente se han utilizado nanopartículas de Au), la absorción de luz (VIS o IR cercano) provoca la excitación de sus electrones libres. Esta excitación a una frecuencia máxima (llamada frecuencia de plasmón) implica una oscilación colectiva cuya relajación produce el aumento local de temperatura. La tremenda sensibilidad de las células al aumento de la temperatura hace que pueda controlarse su muerte celular. La absorción de luz de los tejidos de las frecuencias utilizadas para excitar las nanopartículas metálicas hace que su aplicación se centre en tejidos superficiales. Para terapias centradas en tejidos más profundos se utilizan nanopartículas magnéticas, que pueden ser excitadas por campos de menor frecuencia (radiofrecuencia) para los que los tejidos son transparentes. Por otra parte es destacable el papel de las nanopartículas magnéticas en el desarrollo de optimizados agentes de contraste en resonancia magnética nuclear. Para todas estas aplicaciones es tremendamente importante la correcta funcionalización de la superficie de las nanopartículas.

El indudable avance tanto en metodologías sintéticas como en el entendimiento de estas estructuras en los últimos años desde la pluridisciplinariedad de químicos, físicos y biólogos, así como la intensa investigación actual vaticina una



rápida y contundente respuesta a las preguntas y limitaciones actuales y abre un inmenso abanico de interesantes perspectivas para las nanopartículas en general y en particular para los nanocristales semiconductores.

## Resumen

Este trabajo muestra una breve introducción a las nanopartículas coloidales (fundamentalmente de carácter semiconductor), describiendo su evolución desde sus inicios hasta los procedimientos de síntesis actuales. Se ha hecho especial énfasis en mostrar el papel de estas nanopartículas en el desarrollo de un amplio abanico de aplicaciones actuales incluyendo aplicaciones químicas, fotónicas, biomédicas y fotovoltaicas.

## Agradecimientos

La autora agradece al Prof C. Klinke el diseño de las imágenes en pov-ray. Al Dr. A. Blanco y al Dr. F. García-Santamaría sus útiles comentarios y a J. Luis Cuñado sus habilidades fotográficas.

La autora agradece a Horst Weller y su grupo de la Universidad de Hamburgo por sus contribuciones a los trabajos que en este artículo se describen.

## Bibliografía

- a) C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715; b) C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu Rev Mater Sci* **2000**, *30*, 545–610; c) M. Y. Gao, S. Kirstein, H. Mohwald, A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmuller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8360–8363; d) X. G. Peng, L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* **2000**, *404*, 59–61; e) A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226–13239; f) L. Manna, D. J. Milliron, A. Meisel, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *Nature Mat.* **2003**, *2*, 382–385.
- a) L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **2006**, *22*, 32–41; b) P. Mulvaney, J. Pérez-Juste, M. Giersig, L. M. Liz-Marzán, C. Pecharrroman, *Plasmonics* **2006**, *1*, 61–66; c) R. C. Jin, Y. C. Cao, E. C. Hao, G. S. Metraux, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *Nature* **2003**, *425*, 487–490; d) I. Ojea-Jimenez, F. M. Romero, N. G. Bastus, V. Puentes, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1800–1804.
- a) T. Hyeon, *Chem. Comm.* **2003**, 927–934; b) F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science* **2004**, *303*, 821–823; c) E. Taboada, R. Solanas, E. Rodríguez, R. Weissleder, A. Roig, *Adv Funct. Mater.* **2009**, *19*, 14, 2319–2324.
- P. Atkins, J. de Palma. *Physical Chemistry*. Oxford University Press.
- a) Z. Alfassi, D. Bahnemann, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4656–4657; b) A. Henglein, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1982**, *86*, 301–305; c) A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2291–2293.
- a) R. Rossetti, L. Brus, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4470; b) R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1086.
- A. L. Efros and A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* **1982**, *16*, 772–775; b) A. I. Ekimov, A. L. Efros, A. A. Onushchenko, *Solid State Commun.* **1985**, *56*, 921–924.
- H. Weller, U. Koch, M. Gutierrez, A. Henglein, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1984**, *88*, 649–656.
- H. Weller, A. Fojtik, A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *117*, 485–487.
- U. Koch, A. Fojtik, H. Weller, A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *122*, 507–510.
- C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715.
- S. G. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, N. M. Hwang, J. G. Park, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12571–12584.
- V. K. Lamer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- M. Monge, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret *Angew. Chem. Int. Ed* **2003**, *42*, 5321–5324.
- J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630–4660.
- a) A. G. Roca, M. P. Morales, K. O’Grady, C. J. Serna, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 2783–2788; b) N. O. Nunez, P. Tartaj, P. Morales, R. Pozas, M. Ocana, C. J. Serna, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3558–3563; c) S. G. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, N. M. Hwang, J. G. Park, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12571–12584.
- a) O. Margeat, D. Ciuculescu, P. Lecante, M. Respaud, C. Amiens, B. Chaudret, *Small* **2007**, *3*, 451–458; b) S. H. Sun, S. Anders, T. Thomson, J. E. E. Baglin, M. F. Toney, H. F. Hamann, C. B. Murray, B. D. Terris, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5419–5425.
- El anclaje al que se hace referencia supone un equilibrio dinámico entre la superficie de la partícula y el medio dispersor. Para más información, ver: X. H. Ji, D. Copenhaver, C. Sichmeller, X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5726–5735.
- J. S. Owen, J. Park, P. E. Trudeau, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12279–12281.
- D. Schooss, A. Mews, A. Eychmuller, H. Weller, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 17072–17078.
- S. Doose, *Small* **2007**, *3*, 1856–1858.
- S. Kim, B. Fisher, H. J. Eisler, M. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11466–11667.
- En estas estructuras se evita la recombinación en el núcleo, pero existe recombinación en la interfase observable en el rango NIR.
- a) S. Kumar, M. Jones, S. S. Lo, G. D. Scholes, *Small* **2007**, *3*, 1633–1639; b) C. Y. Chen, C. T. Cheng, J. K. Yu, S. C. Pu, Y. M. Cheng, P. T. Chou, Y. H. Chou, H. T. Chiu, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10687–10691.
- F. García-Santamaría, Y. F. Chen, J. Vela, R. D. Schaller, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3482–3488.
- S. C. Erwin, L. J. Zu, M. I. Haftel, A. L. Efros, T. A. Kennedy, D. J. Norris, *Nature* **2005**, *436*, 91–94.
- a) B. H. Juárez, C. Klinke, A. Kornowski, H. Weller, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3564–3568; b) B. H. Juárez, M. Meyns, A. Chanaewa, Y. X. Cai, C. Klinke, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15282–15284; c) M. Sanles-Sobrido, M. A. Correa-Duarte, S. Carregal-Romero, B. Rodríguez-Gonzalez, R. A. Alvarez-Puebla, P. Herves, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1531–1535; d) M. A. Correa-Duarte, J. Pérez-Juste, A. Sanchez-Iglesias, M. Giersig, L. M. Liz-Marzán, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4375–4378.
- P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18737–753.
- a) L. Jdira, K. Overgaag, J. Gerritsen, D. Vanmaekelbergh, P. Liljeroth, S. Speller, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4014–4019; b) O. Millo, D. Katz, Y. W. Cao, U. Banin, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 5751–5754; c) R. Bernard, G. Comtet, G. Dujardin, A. J. Mayne, V. Huc, H. Tang, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 045420.
- D. Steiner, T. Mokari, U. Banin, O. Millo, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 056805.

31. K. Overgaag, P. Liljeroth, B. Grandidier, D. Vanmaekelbergh, *Acs Nano* **2008**, *2*, 600–606.
32. B. Ritz, H. Heller, A. Myalitsin, A. Kornowski, F. J. Martin-Martinez, S. Melchor, J. A. Dobado, B.H. Juárez, H. Weller, C. Klinke, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4, 2438–2444.
33. T. Mokari, E. Rothenberg, I. Popov, R. Costi, U. Banin, *Science*, **2004**, *304*, 1787–1790.
34. A. O. Govorov *et al.* *Nano Lett.*, **2006**, *6*, 984–994.
35. R. Gill, M. Zayats, I. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7602–7625.
36. C. López, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1679–1704.
37. O. Sanchez-Sobrado, K. Thomas, I. Povey, M. E. Pemble, H. Miguez, *Small* **2010**, *6*, 1283–1287.
38. P. D. Garcia, A. Blanco, A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmuller, B. Rodriguez-Gonzalez, L. M. Liz-Marzán, C. Lopez, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2768–2772; b) M. Zavelani-Rossi, M. G. Lupo, R. Krahn, L. Manna, G. Lanzani, *Nanoscale* **2010**, *2*, 931–935.
39. LL. Amirav, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1051–1054.
40. N. Tian, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Science* **2007**, *316*, 732–735.
41. a) R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 988–994; b) A. Lafuma, D. Quere, *Nature Materials* **2003**, *2*, 7, 457–460.
42. G. Falini, S. Albeck, S. Weiner, L. Addadit, *Science* **1996**, *271*, 67–69.
43. J. F. Banfield, S. A. Welch, H. Zhang, T. T. Ebert, R. L. Penn, *Science*, **2000**, *289*, 751–754.
44. C. Schliehe, B. H. Juárez, M. Pelletier, S. Jander, D. Greshnykh, M. Nagel, A. Meyer, S. Foerster, A. Kornowski, C. Klinke, H. Weller, *Science* **2010**, *329*, 550–553.
45. a) S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. G. Zhang, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, *Nature Mat.* **2005**, *4*, 138–142; b) G. Konstantatos, I. Howard, A. Fischer, S. Hoogland, J. Clifford, E. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, *Nature* **2006**, *442*, 180–183; c) V. Sukhovatkin, S. Hinds, L. Brzozowski, E. H. Sargent, *Science* **2009**, *324*, 1542–1544.
46. D. V. Talapin, C. B. Murray, *Science* **2005**, *310*, 86–89.
47. a) W. C. W. Chan, S. M. Nie, *Science* **1998**, *281*, 2016; b) M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, *281*, 2013–2016.
48. a) U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke, T. Nann, *Nature Methods* **2008**, *5*, 763–775; b); I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi, *Nature Mater.* **2005**, *4*, 435–446; c) J. Riegler, T. Nann, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *379*, 913–919.
49. a) X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss, *Science* **2005**, *301*, 538–544; b) J. B. Delehanty, H. Mattoussi, I. L. Medintz, *Anal Bioanal Chem* **2009**, *393*, 1091–1105.
50. a) L. Pelkmans, A. Helenius, *Curr. Opin. Cell Biol.* **2003**, *15*, 414–422. b) H. Duan, S. Nie, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3333–3338.
51. E. Wagner, D. Curiel, M. Cotten, *Adv. Drug Del. Rev* **1994**, *14*, 113–136.
52. a) N. Lewinski, V. Colvin, R. Drezek, *Small* **2008**, *4*, 1, 26–49 b) A. M. Derfus, W. C. W. Chan, S. N. Bhatia, *NanoLett.* **2004**, *4*, 11–18.
53. a) M. S. Nikolic, M. Krack, V. Aleksandrovic, A. Kornowski, S. Forster, H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6577–6580; b) U. I. Tromsdorf, N. C. Bigall, M. G. Kaul, O. T. Bruns, M. S. Nikolic, B. Mollwitz, R. A. Sperling, R. Reimer, H. Hohenberg, W. J. Parak, S. Forster, U. Beisiegel, G. Adam, H. Weller, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2422–2427.
54. a) S. Xu, S. Kumar, T. Nann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1054–1055; b) L. Li, P. Reiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11588–11589.
55. K. Kompe, H. Borchert, J. Storz, A. Lobo, S. Adam, T. Moller, M. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5513–5516.
56. D. Jurbergs, E. Rogojina, L. Mangolini, U. Kortshagen, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 233116.
57. a) R. A. Sperling, P. Rivera-Gil, F. Zhang, M. Zanella, W. J. Parak, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1896–1908 b) J. Zheng, J. T. Petty, R. M. Dickson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7780–7781.

**VIII CONGRESO INTERNACIONAL  
DE QUIMICA E INGENIERIA  
QUIMICA**

**QUIMICUBA'2012**

**LA HABANA/CUBA,  
OCTUBRE/9-12, 2012**

**INFORMACION:**  
josea.lavaut@infomed.sld.cu

# Los vidrios bioactivos en el mundo de los biomateriales

Helio Aguiar, Julia Serra, Pío González

**Resumen:** Aunque el vidrio exista en la naturaleza desde que se formó la corteza terrestre, no fue hasta 1969 cuando L. Hench y colaboradores descubrieron que ciertas composiciones de vidrios presentaban la capacidad para formar en su superficie una capa biológicamente activa al ponerse en contacto con fluidos biológicos, es decir, presentaban propiedades bioactivas. Ese descubrimiento ha supuesto el inicio de una nueva era en la producción de materiales innovadores compatibles con el cuerpo humano, dando así respuesta a las crecientes demandas médicas debido a los mayores estándares de calidad de vida y cambios en las tendencias demográficas.

**Palabras clave:** Biomateriales, vidrios, estructura, bioactividad, andamiajes.

**Abstract:** Although the glass exists in nature since the formation of the earth crust, it was not until 1969 when L. Hench and colleagues discovered that when placed in contact with body fluids certain composition of the glasses had the ability to form on its surface a biologically active layer, ie, have bioactive properties. This discovery marked the start of a new era in the production of innovative materials compatible with the human body, thereby responding to the growing medical claims due to the highest standards of quality of life and changes in demographic trends.

**Keywords:** Biomaterials, glasses, structure, bioactivity, scaffolds.

## Introducción

El vidrio existe en la naturaleza desde que se formó la corteza terrestre. A diferencia de los materiales cerámicos, el vidrio siempre ha llamado la atención al hombre por su brillo y transparencia. Desde su accidental descubrimiento por los fenicios hace más de 4000 años, este material viene acompañando al hombre en las más variadas facetas de su incesante actividad. Los egipcios (2500 a.C.) y los babilónicos (1600 a.C.) fueron los primeros en utilizar el vidrio con fines decorativos y posteriormente, los griegos lo emplearon en acciones militares. De eso da cuenta la leyenda sobre el artilugio de Arquímedes construido con un vidrio y utilizado para disuadir a los invasores de Siracusa. Más tarde, ya en el siglo XVII d.C., los estudios realizados en Italia y el avance tecnológico entonces observado impulsaron la fabricación en Venecia del vidrio más brillante y transparente conocido hasta entonces, al que se denominó vidrio de cristal. Este material fue utilizado en las primeras lentes convergentes que, a su vez, permitieron la construcción de gafas rudimentarias, lupas, microscopios y telescopios, posteriormente utilizados por Leonardo da Vinci y Galileo Galilei.

Sin embargo, no fue hasta finales de los años 60 cuando se produjo un hecho crucial en la historia del vidrio como biomaterial. Todo empezó durante un viaje de L. Hench, un profesor de la universidad de Florida (EUA), a un congreso sobre materiales en Nueva York en 1967. Durante el viaje, un conocido médico y coronel del ejército americano, que en la guerra de Vietnam estuvo destinado en la unidad hospitalaria móvil, le comentó que allí se amputaban semanalmente centenares de extremidades debido a que el cuerpo humano rechazaba los polímeros y metales entonces utilizados en las prótesis. Sabiendo de los estudios de L. Hench sobre vidrios resistentes a la radiación gamma (estudiaba la interacción del vidrio con la radiación nuclear), le propuso investigar un material susceptible de ser tolerado por el cuerpo humano. Su profundo conocimiento del vidrio le permitió reconocer alguna similitud con el hueso, en cuanto a la presencia de Si, Ca y P en su composición. Con esta idea inició la investigación probando y ajustando la composición del vidrio hasta lograr un prototipo adecuado por el método tradicional de fusión. La realización de los primeros ensayos en ratas arrojó unos resultados sorprendentes en cuanto a la compatibilidad entre el material y el tejido vivo. El paso siguiente fue la producción de un dispositivo de vidrio en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$  que fue enviado a un veterinario para proceder a su implante en el fémur de un conejo. Semanas después, dicho especialista le comunicó que el animal toleró muy bien la presencia del vidrio en su cuerpo y que para retirarlo tuvo que tirar fuerte, acabando por salir el material con restos de tejido óseo del conejo adherido. Fue así que, en 1969 L. Hench y colaboradores<sup>1</sup> descubrieron que ciertas composiciones dentro del sistema referido, con 6%wt de fósforo, presentaban la capacidad para formar en su superficie una capa biológicamente activa al ponerse en contacto con fluidos biológicos, es decir, presentaban propiedades bioactivas. A partir de dicho descubrimiento registrado con el nombre de *Bioglass*®, se les denominó vidrios bioactivos o *bioactive glasses*.

Ese descubrimiento ha impulsado la actividad investigadora de numerosos grupos, la cual ha permitido la presencia



H. Aguiar



J. Serra



P. González

Departamento de Física Aplicada, Universidad de Vigo,  
Campus Lagoas-Marcosende, 36310 Vigo.  
C-e: [haguiar@uvigo.es](mailto:haguiar@uvigo.es)

Recibido: 08/03/2011. Aceptado: 07/06/2011.



en el mercado de biomateriales de otras composiciones de vidrios bioactivos (Tabla 1) y vitrocerámicas bioactivas (Tabla 2) diseñadas para aplicaciones clínicas tan específicas como implantes dentales, sustitución ósea, reparación de defectos periodontales, reconstrucción maxilofacial, aumento del reborde alveolar, cirugía espinal, tratamientos terapéuticos de tumores, recubrimientos bioactivos sobre sustratos metálicos, reparación craneal, dispositivos de acceso percutáneo, reparación de la cresta iliaca, relleno de espacios óseos, ortopedia y otorrinolaringología.<sup>1,2</sup>

**Tabla 1.** Vidrios bioactivos.

Compuestos (% peso)	Vidrios bioactivos				
	Bioglass®				BonAlive™
	45S5	45B5S5	58S	S70C30	
SiO <sub>2</sub>	45,0	40,0	60,0	70,0	53,0
Na <sub>2</sub> O	24,5	24,5	-	-	23,0
CaO	24,5	24,5	36,0	30,0	20,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,0	6,0	4,0	-	4,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	5,0	-	-	-

**Tabla 2.** Vitrocerámicas bioactivas.

Compuestos (% peso)	Vitrocerámicas			
	Caravital®	Carabone®	Ilmaplant®	Bioverit®
SiO <sub>2</sub>	40,0-50,0	34,0	44,3	19,0-54,0
Na <sub>2</sub> O	5,0-10,0	-	4,6	3,0-8,0
CaO	30,0-35,0	44,7	31,9	10,0-34,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10,0-50,0	6,2	11,2	2,0-10,0
K <sub>2</sub> O	0,5-3,0	-	0,2	-
MgO	2,5-5,0	4,6	2,8	2,0-21,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	8,0-15,0
CaF <sub>2</sub>	-	0,5	5,0	3,0-23,0

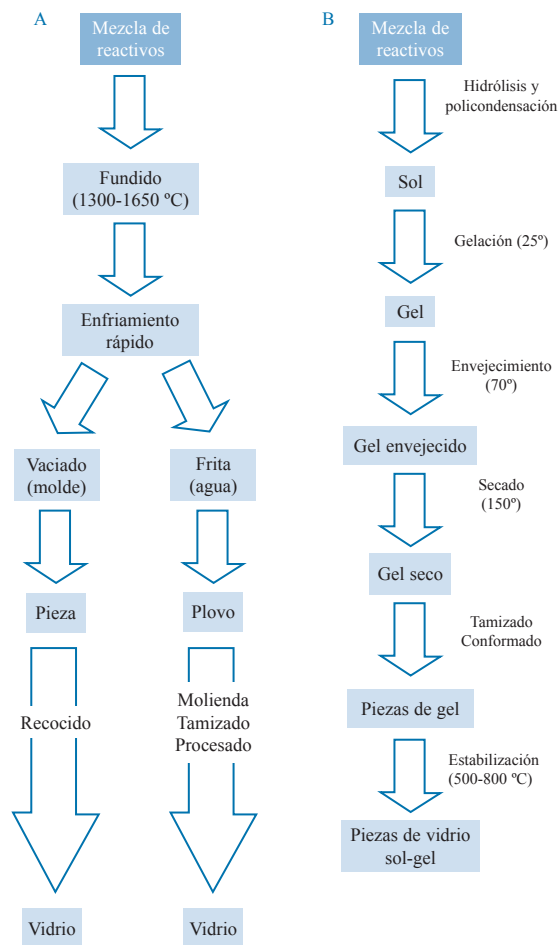
## Producción de vidrios bioactivos

El método más antiguo de síntesis de vidrios es el proceso tradicional que consiste en la fusión de una mezcla de reactivos en concentraciones molares adecuadas (Figura 1A), seguida de un enfriamiento rápido el cual produce un aumento de la viscosidad del fluido y, por ello, su solidificación. Como el sólido resultante conserva la estructura desordenada del fluido, el vidrio puede definirse como un material inorgánico sólido producto de la fusión que se ha enfriado hasta su rigidez sin que se haya producido la cristalización.

El segundo proceso de síntesis más ampliamente utilizado en la fabricación de vidrios es sol-gel, un método químico alternativo que permite la producción de vidrios bioactivos de elevada pureza y homogeneidad, a temperatura ambiente (Figura B). En este proceso de síntesis, es posible extraer el solvente del gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo en el cual el gel se encogerá expulsando, además del solvente, agua residual. Al

término de esta etapa, si aún quedan solventes y agua en el material, además de poros de tamaño considerable, se somete el material a un tratamiento térmico, a temperaturas siempre inferiores a las utilizadas en el método de fusión, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada. La posibilidad de producción de vidrio a temperatura ambiente permite la introducción, en la matriz vítrea, de elementos como impurezas orgánicas, las cuales dan como resultado vidrios con propiedades deseadas y controladas, que el método de fusión no podría proporcionar, por las altas temperaturas utilizadas. Otra de las principales características de los vidrios de sol-gel es la presencia de pequeños e interconectados poros con un reducido diámetro (2-50 nm), capaces de atrapar e inmovilizar en su interior moléculas de agua por lo que la estructura de estos vidrios presenta una cierta concentración de grupos OH.<sup>3</sup>

En el caso de los vidrios basados en una matriz de sílice, la utilización del método de sol-gel ha permitido ampliar el rango de bioactividad incluyendo vidrios con un muy elevado contenido en SiO<sub>2</sub> incluso por encima del 90%. Este hecho ha promovido en los últimos años el uso de los procesos de sol-gel para obtener materiales híbridos, nano estructurados y mesoporosos, con aplicaciones en la producción de sensores, membranas, catalizadores, cápsulas portadoras de enzimas, antibióticos y antígenos,



**Figura 1.** Representación esquemática de las etapas del proceso de síntesis de vidrios bioactivos, A) fusión y B) sol-gel.

ofreciendo ventajas de alta resistencia al ataque microbiano, a los cambios de pH, a las condiciones del solvente, a la temperatura y el empaquetado bajo altas presiones.<sup>4-6</sup> En la actualidad, numerosos grupos de investigación vienen desarrollando su actividad ligada a la ruta de procesamiento sol-gel en busca de biomateriales innovadores para las más variadas aplicaciones clínicas. Además de los vidrios bioactivos basados en una matriz de sílice, también se vienen estudiando vidrios bioactivos basados en fósforo como formador de red. Estos vidrios poseen una alta capacidad de disolución continua cuando son sumergidos en fluidos biológicos o biológicos simulados. Por ese motivo, sus aplicaciones en el campo biomédico se orientan hacia la ingeniería de tejidos como materiales de relleno reabsorbible (*scaffolds*) o como aditivo en materiales poliméricos para la liberación de medicamentos y regeneración de tejidos.

### La estructura de los vidrios

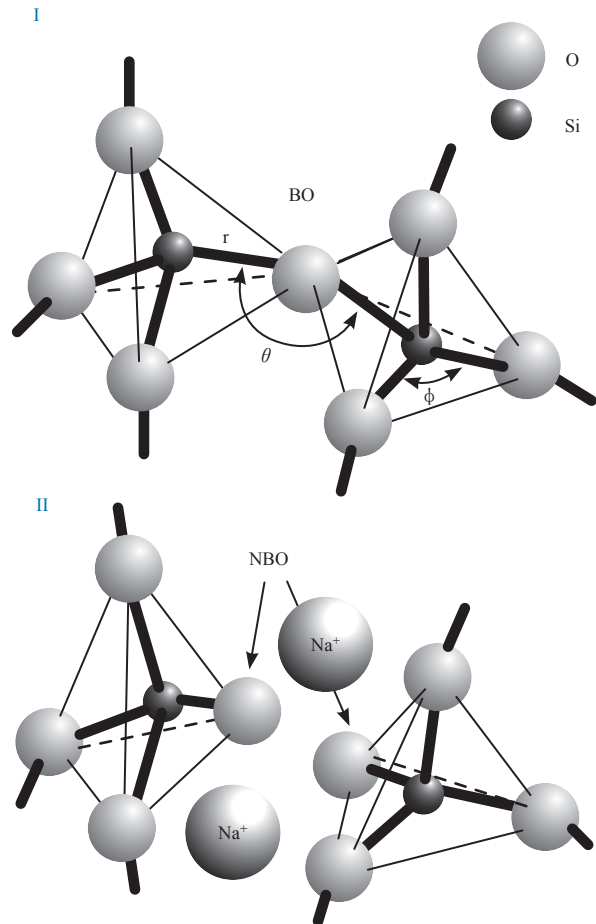
La estructura de los vidrios en general viene siendo objeto de estudio desde hace muchos años. En ese sentido, son dignas de mención las contribuciones de autores como A.A. Lebedev (1921), F. Zambonini (1923), W. Bragg y R.E. Gibbs (1925), V. Goldschmidt (1926), W.H. Zachariasen (1932), B.E. Warren (1936), C.K. Swartz (1937), A. Dietzel (1942), L.W. Tilton (1957), R. Huggins (1958), E.A. Porai-Koshits (1959), Bell y Dean (1968), Gladden (1990) y otros que, a lo largo de los años, han ido proponiendo modelos teóricos con vista a un mayor conocimiento sobre la estructura del vidrio.

De todas las propuestas citadas, se destaca el *Modelo del Reticulo Aleatorio*, CRN (acrónimo de *Continuos Random Network*), propuesto en 1932 por W.H. Zachariasen<sup>7</sup> debido al impacto científico generado.

La hipótesis central de Zachariasen es que, para una misma composición, la rigidez de un sólido en estado vítreo y el correspondiente cristalino son comparables dentro de un amplio margen de temperaturas. Eso puede significar que la energía interna de ambas fases es parecida, es decir, están constituidas por unidades estructurales idénticas y con fuerzas de enlaces muy similares. La diferencia es que los vidrios presentan un rango de valores para las longitudes y los ángulos de enlace, mientras en los cristales, dichos valores son fijos. Por eso, el material vítreo presenta una falta de orden en la orientación de las unidades estructurales constituyentes.

Entre los logros de este modelo se cita la introducción de las bases de una teoría moderna sobre la estructura de vidrios, la conversión en el primer paradigma sobre la estructura de vidrios inorgánicos y su utilización como base para simulaciones por ordenador, dando así un gran impulso al estudio de la estructura del vidrio.

Actualmente se entiende la red de la sílice vítrea como la unión de unidades tetraédricas vecinas  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  para producir una estructura reticular no cristalina, pero sólida. Los tetraedros están unidos entre si por los 4 vértices con un átomo de Si en la posición central, dando lugar a una red tridimensional abierta y sin orden a largo alcance. En ella, cada átomo de silicio con una configuración electrónica externa  $3s^23p^2$ , pasa a un estado híbrido tetraédrico  $sp^3$  con un electrón en cada híbrido. En esa situación se pueden presentar dos casos:



**Figura 2. I)** Unidades estructurales básicas  $\text{SiO}_4$  unidas por los enlaces Si-O-Si. Los parámetros  $\theta$ ,  $r$  y  $\phi$  corresponden, respectivamente, al ángulo intertetraédrico Si-O-Si, a la distancia de enlace Si-O y al ángulo intratetraédrico O-Si-O; **II)** Formación de grupos NBO's en la estructura de un vidrio con  $\text{Na}_2\text{O}$ .

1. Cada átomo de oxígeno con una configuración electrónica  $1s^22s^22p_x^22p_y^12p_z^1$  utiliza sus dos electrones desapareados en un enlace covalente  $\sigma$  con dos átomos de silicio vecinos, constituyendo así los llamados oxígenos enlazantes o BO, acrónimo de *bridging oxygen* (Figura 2-I).
2. Cada átomo de oxígeno utiliza uno de los electrones desapareados en un enlace covalente  $\sigma$  con un átomo de silicio vecino y el otro electrón permanece disponible para emparejarse con un ión alcalino o alcalino térreo. Este ión es conocido como modificador de red ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , etc...) y el átomo de oxígeno en cuestión constituye el llamado oxígeno no enlazante o NBO (Figura 2-II), acrónimo de *non-bridging oxygen*.<sup>8-10</sup>

En lo referente a los átomos de oxígeno situados en la superficie del vidrio, estos pierden la posibilidad de unir dos tetraedros adyacentes, con lo cual no se consideran como oxígenos enlazantes.

Los aspectos estructurales (la presencia de los cationes modificadores y/o de grupos OH) y texturales (la presencia de porosidades) de la matriz vítrea juegan un importante

papel en las propiedades físicas y químicas del material. Ello permite aumentar la solubilidad del vidrio en medio fisiológico<sup>1,3,11,12</sup> el cual determina el carácter bioactivo de los vidrios.

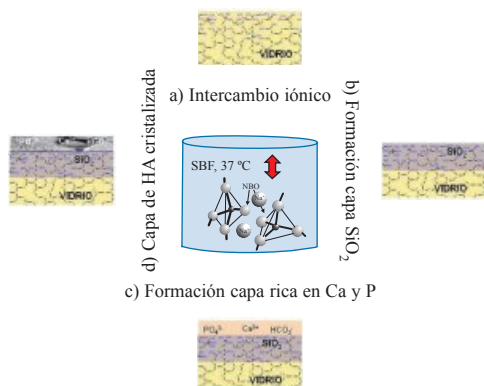
### El proceso bioactivo

Como ya se refirió en la introducción, fue L. Hench y colaboradores<sup>1</sup> quienes, por primera vez, lograron producir un vidrio susceptible de desarrollar enlaces fuertes y duraderos con el tejido vivo. Ese mecanismo es conocido como proceso bioactivo, el cual se caracteriza por una modificación de la superficie del vidrio, dependiente del tiempo de contacto con el fluido fisiológico, que ocurre durante la implantación. Los mecanismos involucrados en la respuesta de los tejidos a los biomateriales presentan una elevada complejidad debido a la gran variedad de factores relacionados con la naturaleza del material, especialmente la topografía superficial y la estructura matricial, y con el medio fisiológico circundante. Estos mecanismos no se han dilucidado completamente y siguen siendo motivo de estudio e investigación en el ámbito de los biomateriales.

Para explicar el comportamiento bioactivo de los vidrios, Hench y colaboradores<sup>1</sup> propusieron un mecanismo constituido por las siguientes etapas resumidas en la Figura 3:

- Intercambio iónico entre el fluido ( $H^+$  o  $H_3O^+$ ) y la matriz vítrea ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,...) y disolución de la red vítrea;
- Formación de la capa rica en  $SiO_2$  en la superficie del vidrio;
- Migración de los grupos  $Ca^{2+}$  y  $PO_4^{3-}$  a la superficie a través de la capa rica en  $SiO_2$ ;
- Formación de una capa rica en  $CaO-P_2O_5$  en la superficie del vidrio a través de la incorporación de calcio y el fósforo de la solución y posterior cristalización de la película amorfa de  $CaO-P_2O_5$  en la superficie del vidrio con la incorporación de aniones  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$  o  $F^-$  de la disolución para formar una capa de hidroxicarbonato de fluorapatita.

Este material (hidroxicarbonato de fluorapatita), también llamada capa apatítica, es semejante al encontrado en la fracción mineral del hueso, la cual representa un 65% de su composición y está constituida por agua, hidroxiapatita [ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ], Si y los iones  $CO_3^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$  o  $Mg^{2+}$ . Además, el hidroxicarbonato de fluorapatita es nanocristalino y no estequiométrico.

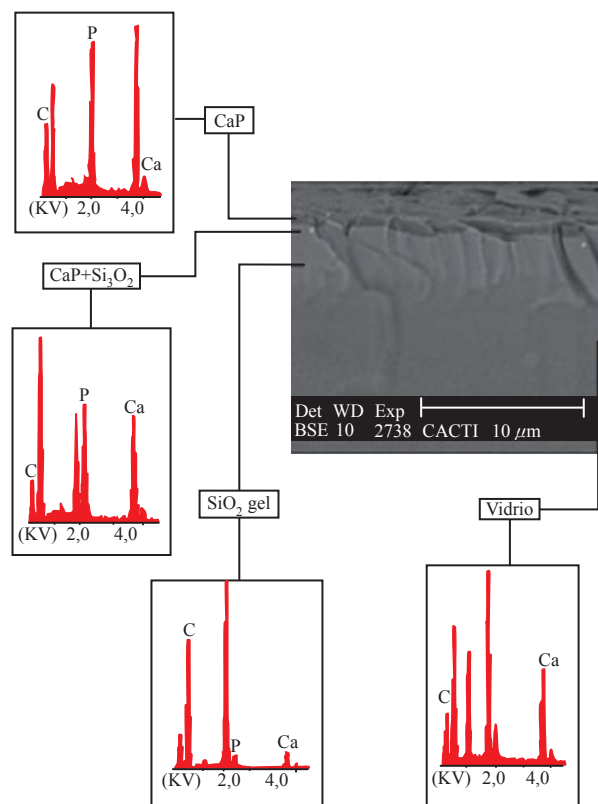


**Figura 3.** Esquema representativo de las etapas del mecanismo de bioactividad propuesto por L. Hench y colaboradores.

### Evaluación de la bioactividad

Desde un punto de vista experimental, existen diversos métodos para evaluar la bioactividad de un material. Uno de los más utilizados actualmente por la comunidad científica es el ensayo *in vitro* que consiste en sumergir el vidrio en un fluido corporal simulado (*Simulated Body Fluid*, SBF) que es un fluido con las concentraciones de iones similares a las del plasma sanguíneo humano. Después de la inmersión en SBF, de acuerdo con el protocolo propuesto por Kokubo<sup>13</sup> y durante un tiempo que puede ir desde unas pocas horas hasta días o semanas, se procede a retirar el material, lavarlo en agua destilada, secarlo y realizar su estudio morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de rayos X por dispersión de energías (EDS). A modo de ejemplo se presenta en la Figura 4 la micrografía SEM y respectivo análisis EDS de un vidrio producido por el método de fusión en el sistema  $SiO_2-CaO-MgO-P_2O_5$  después de la inmersión en SBF durante 72 horas. Como se puede observar, tanto en la imagen como mediante el análisis EDS, existen cuatro zonas claramente diferenciadas:

- En primer lugar, el vidrio original;
- A continuación, una zona de transición que es la capa rica en sílice ( $SiO_2$ -gel);
- En la superficie, una capa rica en CaP separada de la anterior por una zona intermedia que presenta una mezcla de las dos, conocida como capa mixta  $CaP+Si_xO_y$ .



**Figura 4.** Micrografía SEM típica de vidrios bioactivos y respectivo análisis EDS.



La presencia de las capas formadas están de acuerdo con el mecanismo propuesto por L. Hench descrito en la Figura 3. Mediante un análisis detallado de las micrografías SEM es posible evaluar el espesor de las diferentes capas identificadas y así inferir tanto sobre el grado de interconexión de la estructura matricial del vidrio como sobre su grado de bioactividad. Por otra parte, el análisis EDS de la capa CaP permite observar la presencia de los elementos químicos constituyentes de la fase inorgánica del hueso humano tales como Ca, P, O, Si, Na, Mg, etc.

## Tendencias futuras

El descubrimiento del vidrio bioactivo ha supuesto el inicio de una nueva era en la producción de materiales innovadores compatibles con el cuerpo humano, dando así respuesta a las crecientes demandas médicas debido a los mayores estándares de calidad de vida y cambios en las tendencias demográficas. En la actualidad, en múltiples aplicaciones clínicas se utilizan con éxito diferentes tipos de vidrios bioactivos y se estima que cerca de seiscientos mil personas en el mundo se benefician de un implante de vidrio bioactivo o un derivado.

En los últimos años, un nuevo paradigma comienza a surgir en el ámbito de la salud, dando paso a la nueva medicina regenerativa que se propone reparar los tejidos dañados utilizando mecanismos similares a los que de forma natural usa el organismo para la renovación de las poblaciones celulares. Así se abre una amplia serie de posibilidades médicas basadas en la bioingeniería de tejidos y órganos a partir de células madre. En esa dinámica participan diversas disciplinas (biología, bioquímica, ciencia de materiales, etc.) donde se implica la utilización de biomateriales porosos, denominados andamiajes o *scaffolds*, que permiten y favorecen el crecimiento y organización del tejido vivo a partir de cultivos celulares y factores bioquímicos adecuados que inducen y promueven la regeneración del tejido dañado.

Así pues, la ciencia de materiales asume un protagonismo central y nuevos retos orientados al desarrollo de andamiajes tridimensionales adecuados para que las células puedan crecer, proliferar y desarrollar la función específica para la que están destinadas. En una primera aproximación, estos andamiajes deben replicar la arquitectura y microestructura a diferentes escalas y niveles de aquellos tejidos que se pretenden regenerar. Para este fin están ya disponibles distintas técnicas de fabricación susceptibles de ser utilizadas para la obtención de *scaffolds*. Se destacan las técnicas convencionales como fusión de disolventes/lixivación de partículas, entrelazado y adhesión de fibras, moldeo fundido, espumado con gas, liofilizado, electrospinning y sinterizado y las técnicas de prototipado rápido como moldeo por deposición de material fundido, impresión en tres dimensiones, sinterizado selectivo por láser, modelado por objeto laminado, estereolitografía y solidificación de chorro multifase.<sup>14</sup> La arquitectura de estos andamiajes o *scaffolds* debe contemplar en su diseño una elevada porosidad, una jerarquía de poros de tamaño variable y un cierto grado de porosidad interconectada que promuevan la invasión celular

y del tejido. No obstante, el desarrollo de un *scaffold* ideal para Ingeniería de tejidos y Medicina regenerativa debe reunir un conjunto de otras características técnicas tales como capacidad de osteoinducción y osteoconducción, biodegradabilidad, biocompatibilidad y propiedades mecánicas adecuadas.<sup>15</sup> Además, el *scaffold* debe ser fácil de producir, esterilizar, manejar en el quirófano y debe presentar buena radiopacidad, es decir, debe ser radiográficamente distinguible del tejido huésped.

Entre los biomateriales más utilizados en la producción de *scaffolds* para la regeneración de tejido óseo destacan los polímeros y los fosfatos de calcio (hidroxiapatita,  $\beta$ -trifosfato de calcio y derivados). Pese a las buenas prestaciones reveladas, la respuesta médica de estos materiales es limitada ya que no cumplen simultáneamente con todas las exigencias técnicas requeridas. Sin embargo, las últimas investigaciones apuntan a que el vidrio bioactivo presenta un enorme potencial para la fabricación de un *scaffold* ideal para el tejido óseo toda vez que puede reunir todas las características técnicas deseadas,<sup>14,16</sup> que a continuación se destacan:

**Biocompatibilidad**, el vidrio bioactivo cuenta con una larga trayectoria de uso clínico, demostrándose la ausencia de efectos citotóxicos, genotóxicos o respuesta inmune.

**Carácter osteoconductor**, sus características superficiales y de humectabilidad favorecen la adhesión, crecimiento, diferenciación de las células de osteoblasto y organización del tejido a través del material, mediante el reclutamiento de células madre mesenquimales y osteoprogenitoras para que posteriormente proliferen y se diferencien hacia la línea osteogénica.

**Carácter osteoinductor**, mediante el control de la composición química de los vidrios bioactivos y la liberación de iones al medio se pueden generar las señales bioquímicas adecuadas para promover los procesos morfogénicos; de esa forma, las células son inducidas a diferenciarse de una forma predeterminada y, así, regenerar por sí mismas el tejido deseado de acuerdo con los procesos fisiológicos.

**Biodegradabilidad**, los vidrios bioactivos son materiales biodegradables cuya tasa de degradabilidad puede ser controlada acorde con el grado de rapidez de formación del nuevo tejido; además, los productos de la degradación no presentan efectos citotóxicos para el organismo.

**Propiedades mecánicas**, los *scaffolds* de vidrio bioactivo pueden diseñarse con las propiedades mecánicas adecuadas, similares a las del hueso receptor, para proporcionar un soporte mecánico biocompatible temporal. Con ese objetivo se viene investigando la utilización de *composites* con polímeros y también con hidroxiapatita. Más recientemente, se investigan vidrios reforzados con nanotubos de carbono (CNT) debido a su capacidad para soportar mayor carga, logrando así una significativa mejora de la resistencia a la compresión y la rigidez del *scaffold*; además, se observó que el factor de crecimiento vascular endotelial (VEGF) se incrementa en proporción a la carga de CNT incorporada.

Se abre así un atractivo campo de investigación donde el vidrio bioactivo se incorpora a esa nueva generación de materiales que marcarán el futuro de la Medicina regenerativa en las próximas décadas.

## Bibliografía

1. L. L. Hench, Ö. Andersson en *An introduction to bioceramics*, (Eds.: L. L. Hench, J. Wilson), World Scientific, Singapore, **1993**, p.41.
2. J. R. Davis en *Handbook for Materials for Medical Devices, Overview of biomaterials and their use en medical devices*, Capítulo 1, (Ed.: J. R. Davis), ASM International, Ohio, USA, **2003**, pp.1–5.
3. H. Aguiar, J. Serra, P. González, B. León, *J. Non-Cryst. Sol.* **2009**, *355*, 475–480.
4. L. L. Hench, J. Wilson en *Bioceramics*, Vol. 11, (Eds.: R. LeGeros, J. LeGeros), *World Scientific Publishing*, New York, **1998**, pp. 31–36.
5. T. Peltola, M. Jokinen, H. Rahiala, E. Levänen, J. B. Rosenholm, I. Kangasniemi, A. Yli-Urpo, *J. Biomed. Mat. Res.* **1999**, *44*, 12–21.
6. M. Vallet-Regí, C. V. Ragel, A. J. Salinas, *Eur. J. Inor. Chem.* **2003**, *6*, 1029–1042.
7. W. J. Zachariassen, *J. Am. Ceram. Soc.* **1932**, *54*, 10, 3841.
8. A. L. Companion en *Enlaces químicos*, (Eds.: Reverté S. A), Barcelona, **1980**.
9. F. L. Galeener, G. Lucovsky, *Phys. Rev. Lett.* **1976**, *37*, 22, 1474–1478.
10. P. González, S. Serra, S. Liste, S. Chiussi, B. León, M. Pérez-Amor, *J. Non-Cryst. Sol.* **2003**, *320*, 92–99.
11. J. E. Shelby en *Introduction to science and technology*, *The Royal Society of Chemistry, RSC paperbacks*, Cambridge, UK, **1997**.
12. O. Peitl, E. D. Zanotto, L. L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *292*, 115–126.
13. T. Kokubo, H. Kushitani, C. Ohtsuki, S. Sakka, T. Yamamuru, *J. Mater. Sci. Med.* **1992**, *3*, 79–83.
14. *Scaffolding in Tissue Engineering*, (Eds.: P. X. Ma and J. Elisseeff), CRC Press, Taylor and Francis Group, USA, **2005**.
15. *Estrategias in Regenerative Medicine: integrating biology with materials design*, (Eds.: Springer), School of Pharmacy and Biomolecular Sciences, University of Brighton, Sussex, UK, **2009**.
16. <http://www.sciencedaily.com/releases/2006/12/061205112814.htm>.

XXX REUNIÓN  
REUNIÓN  
GEQO  
Castellón 2012

XXX REUNIÓN  
Grupo Especializado de  
Química Organometálica  
Real Sociedad  
Española de Química

CASTELLÓN  
12 - 14 DE JUNIO  
2012  
www.geqo.es

XXX Reunión del Grupo  
Especializado de Química  
Organometálica

GEQO  
Castellón 2012

UNIVERSITAT JAUME I

Real Sociedad Española de Química

GEQO

Información actualizada:  
www.geqo.es

# Sinergia en surfactantes para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos

Héctor Riojas González, Pablo Gortáres Moroyoqui, Iram Mondaca Fernández, José de Jesús Balderas Cortés

**Resumen:** En este artículo, se discuten las sinergias logradas en mezclas de surfactantes o con otras sustancias para optimizar la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos en un lavado de suelos, la finalidad de mezclar es mejorar sus propiedades físico-químicas que las alcanzadas con los componentes individuales. También se evalúan teorías de modelación y los parámetros de interacción molecular para determinar la sinergia en mezclas.

**Palabras clave:** Sinergia, lavado de suelo, remediación, hidrocarburos, mezcla de surfactantes.

**Abstract:** In this article synergies achieved in mixtures of surfactants or other substances to optimize the remediation of soils contaminated with hydrocarbons in a soil washing are discussed, the purpose of blending is to improve their physical and chemical properties than those reached with the individual components. We also evaluate theories of modeling and molecular interaction parameters to determine the synergistic mixtures.

**Keywords:** Synergism, soil washing, remediation, hydrocarbon, surfactant mixtures.

## Introducción

Debido a que el petróleo es el combustible más empleado en la actividad humana,<sup>1</sup> su incidencia en el medioambiente ha repercutido en los últimos 100-150 años.<sup>2</sup> Los hidrocarburos de petróleo siguen siendo usados como la principal fuente de energía y por tanto, generan gran contaminación ambiental a nivel mundial.<sup>3</sup>

Para la aplicación de la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos de petróleo, se debe considerar los siguientes factores:<sup>4</sup>

- El tipo del contaminante y sus características físicas y químicas determinan si un sitio requiere ser remediado y la manera en que el contaminante debe tratarse.
- La localización y características del sitio, así como el uso de suelo (industrial, residencial o agrícola), fundamentalmente afectan la meta de la limpieza y los métodos que pueden usarse para alcanzarla.
- Las características naturales de los suelos, sedimentos y cuerpos de agua, a menudo determinan las particularidades de los sistemas de tratamiento. Para suelos o lodos, el manejo del material a tratar (conversión del contaminante a

una forma en la que pueda tratarse y/o transportarse desde la fuente de la contaminación hasta el lugar de tratamiento), es el paso crítico en la mayoría de los procesos de tratamiento.

- Las capacidades de las tecnologías de remediación pueden variar ampliamente en función a las condiciones específicas del sitio. Las tecnologías de remediación pueden actuar conteniendo la contaminación, separando el contaminante del suelo o destruyendo el contaminante. El uso de una tecnología en particular depende, además de los factores mencionados, de su disponibilidad, fiabilidad (demostrada o proyectada), estado de desarrollo (laboratorio, escala piloto o gran escala) y de su costo.

Uno de los métodos de saneamiento para suelos contaminados con hidrocarburos que existe es el lavado de suelos (en inglés *soil washing/flushing*),<sup>5</sup> el cual puede darse de dos formas: Lavado de Suelos *in situ*, que consiste en aplicar un flujo de surfactantes con agua (solución), a través de pozos de inyección o mecanismos de irrigación. La solución se infiltra a través de la matriz del suelo y lava los contaminantes a su paso, mientras se dirige a los pozos o zanjas de recuperación. La otra forma en que puede darse el lavado de suelos es fuera del sitio, que es un proceso de separación que usa una solución surfactante como solvente, mediante el cual los hidrocarburos se desorben de las partículas del suelo, quedando finalmente en bajas concentraciones, logrando con ello tener niveles aceptables de remediación. La aplicación de los surfactantes en la remediación se han empleado en varias ocasiones, obteniendo resultados exitosos en tecnologías de lavado de suelos.<sup>6</sup>

En muchas aplicaciones se utilizan mezclas de surfactantes en vez de surfactantes individuales, en algunos casos este efecto es involuntario ya que los surfactantes comerciales a veces son mezclas de materiales no homogéneos o con materia prima sin reaccionar. En otros casos se mezclan surfactantes puros con el propósito de mejorar las propiedades del producto.<sup>7-10</sup> La optimización de mezclas de surfactantes en una solución acuosa es una parte importante de la formulación de muchos productos de limpieza comercial.<sup>11</sup>



H. Riojas González

P. Gortáres

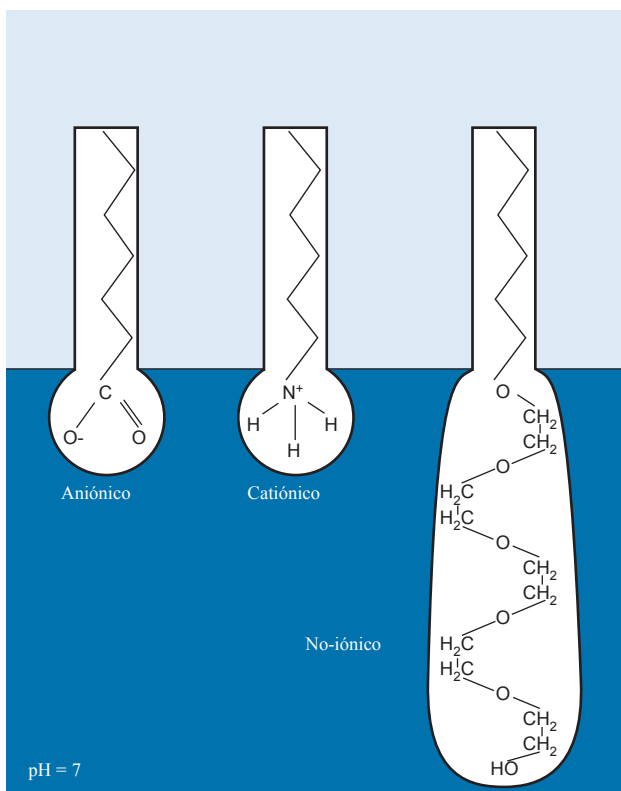
I. Mondaca

J. J. Balderas

Departamento de Recursos Naturales  
Instituto Tecnológico de Sonora.  
C.P. 85000 Ciudad Obregón, Sonora, México.  
C-e: [h.riojas@gmail.com](mailto:h.riojas@gmail.com), [pgortare@itson.edu.mx](mailto:pgortare@itson.edu.mx)

Recibido: 17/09/2010. Aceptado: 11/03/2011.





**Figura 1.** Clasificación de los surfactantes en cuanto a su carga iónica.

El objetivo de esta revisión es analizar y discutir sobre las sinergias generadas en la mezcla de surfactantes aplicados en el lavado de suelos contaminados con hidrocarburos.

### Características de los surfactantes

Los surfactantes son moléculas anfipáticas que poseen la capacidad de interactuar con una molécula que presenta a la vez un grupo polar (o hidrofílico) y un grupo apolar (hidrofóbico o lipofílico) y por lo tanto, ubicarse en la interfase de los mismos. Esta afinidad por las interfases es lo que les otorga sus principales características: disminuir la tensión superficial, reducir la tensión interfacial y aumentar la solubilidad.<sup>12</sup> Otra característica del surfactante es su tendencia en asociarse, esto ocurre en una acumulación de surfactantes, el cual comienza por adsorberse a las interfases disponibles, luego su concentración aumenta hasta que se forman las primeras micelas. La micela es un polímero de asociación en el cual el surfactante alcanza una posición favorable, la Concentración Crítica Micelar (CMC) se le llama al fenómeno de precipitación formada por la micelización que se produce en una concentración en particular.<sup>12,13,14</sup>

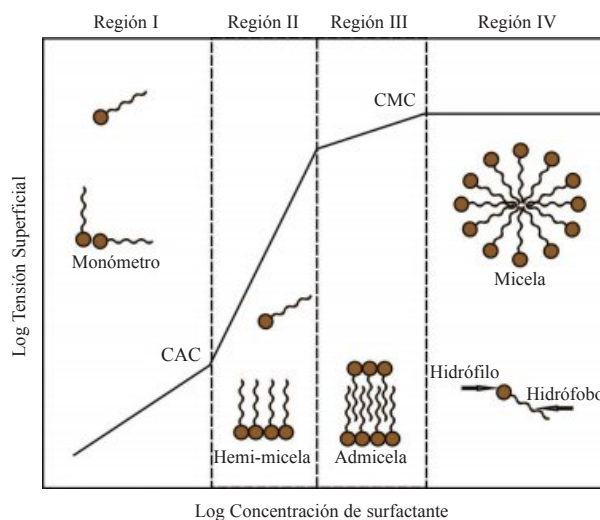
Existen en general dos tipos de surfactantes, los sintéticos y los naturales, a estos últimos se les conoce como biosurfactantes. Usualmente se clasifican los surfactantes de acuerdo a su ionización en medio acuoso, los surfactantes poseen a la vez un grupo polar y otro apolar (Figura 1). Si en el grupo polar es iónico con carga negativa se llama surfactante aniónico, si por el contrario tiene carga positiva

entonces se trata de un catiónico, existen los que no tienen carga iónica a estos últimos se les conoce como surfactante no iónico (Figura 1).<sup>15</sup>

La isoterma de adsorción iónica de un surfactante (Figura 2) está conformada por cuatro regiones; a muy baja concentración de surfactante (monómeros de surfactante) se encuentra la Región I o la región de la ley de Henry, en la cual la adsorción es proporcional a la concentración del surfactante, la densidad de adsorción es tan baja que se produce la interacción insignificante entre las moléculas adsorbidas. Región II se caracteriza por un excedente de la Concentración Admicelar Crítica (CAC), La CAC es la concentración mínima de un agente surfactante capaz de formar admicelas (Figura 2), la cual ocasiona un rápido aumento en la adsorción debido a las interacciones entre moléculas de surfactante y el inicio de la cobertura de doble capa o la formación de Hemi-micelas, en la Región III los aumentos de adsorción son más lentos probablemente por los obstáculos entre los surfactantes adsorbidos y la heterogeneidad de la superficie, finalmente en la Región IV la adsorción es constante debido a que la concentración del surfactante excede de la Concentración Micelar Crítica (CMC).<sup>14,16,17</sup>

La pérdida de surfactante implica reducir su concentración en la solución acuosa, lo que reducirá la solubilidad y esto implicará pérdidas en la eficiencia del lavado.<sup>18</sup> El incremento del surfactante afecta el costo y este se puede volver algo prohibitivo cuando se requieren altas concentraciones de surfactantes, además la persistencia de los surfactantes o sus metabolitos pueden dar lugar a la migración fuera del sitio del tratamiento y por lo tanto podría plantear otro problema ambiental. La clave para conseguir la mejora del surfactante, es lograr reducir la concentración del surfactante para un buen lavado de suelo.<sup>19</sup> Bajas concentraciones de surfactantes (por debajo de la CMC) son más aconsejables desde el punto de vista medioambiental y desde luego que también desde una viabilidad económica del tratamiento.<sup>20</sup>

Si bien, la pérdida significativa del surfactante en el suelo puede perjudicar al tratamiento,<sup>21</sup> no obstante, bajo algunas condiciones, por lo general a una concentración por debajo de la CMC, la aplicación de surfactantes en el suelo puede



**Figura 2.** Isoterma de adsorción con sus cuatro Regiones (Imagen modificada de Fuangswadi).<sup>14</sup>

mejorar la adsorción de los contaminantes hidrófobos, esto es atribuido a la partición de los contaminantes hidrofóbicos en hemi-micelas formadas sobre la superficie del suelo.<sup>22,18</sup>

Cuando el surfactante se adsorbe en una superficie sólida, ocasiona un proceso complejo, esta adsorción es una combinación de las interacciones electrostáticas, interacciones químicas, la cadena de interacción asociativa, la vinculación del hidrogeno y la desolvatación de adsorbato. Las interacciones electrostáticas son las más importantes para surfactantes aniónicos, esto tiene menos importancia o repercusión en los surfactantes no iónicos.<sup>23</sup>

Los surfactantes no iónicos tiene una afinidad con la materia orgánica y por la arcilla, por lo que implica un problema para su aplicación.<sup>18,21</sup> Por otra parte los surfactantes aniónicos forman micelas en mayores concentraciones en soluciones acuosas que los no iónicos<sup>24,25</sup> y son más propensos a precipitarse en presencia de cationes divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ).

La interacción de mezclas de surfactantes puede producir importantes efectos en la interfase debido al cambio en la adsorción así como la densidad de carga en la superficie (gas-líquido).<sup>18</sup> A pesar de que la adsorción de los surfactantes individuales en la interfaz sólido-líquido ha sido estudiada intensamente, existen mucho menos estudios de adsorción en la mezcla de soluciones de surfactantes.<sup>23</sup>

### Sinergia en mezclas de surfactantes

La eficiencia del lavado es función del tipo de surfactante, en muchas investigaciones se usan mezclas (soluciones mixtas) para mejorar la eficiencia del lavado y la reducción de los efectos secundarios inesperados, tales como la precipitación o la pérdida del surfactante por su adsorción en el suelo.<sup>24-28</sup>

En la mayoría de los casos cuando se mezclan deliberadamente los diferentes tipos de surfactantes, lo que se busca es la sinergia, es decir la condición cuando las propiedades de la mezcla son superiores a las alcanzadas con los componentes individuales por sí mismos (con ello se mejora la eficiencia de desorción del hidrocarburo), por lo tanto la sinergia es la energía de cambio molecular de la mezcla de surfactantes diferentes. Mezclas de surfactante aniónico y catiónico a menudo tienden a formar precipitados como consecuencia no tienen ningún valor práctico. Una característica típica de la mezcla de un iónico (aniónico/catiónico) con un no iónico es la sinergia o anti-sinergia (antagonismo) en las interfases (líquido/líquido o líquido/sólido), esta mezcla también puede aumentar o disminuir la CMC (Tabla 1).<sup>18,23,29-31</sup>

**Tabla 1.** Propiedades de surfactantes en mezcla.

Tipo	<sup>a</sup> CMC (mol/m <sup>3</sup> )	<sup>b</sup> $\Gamma_{\text{max}}$ (10 <sup>-6</sup> mol/m <sup>2</sup> )	<sup>c</sup> Ideal $A_{\text{min}}$ (10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> )
AEO <sub>9</sub> /SDS	0,11	3,0	71
AEO <sub>9</sub> /CTAB	0,135	2,5	72
AEO <sub>9</sub>	0,10	2,3	
SDS	7,0	3,1	
CTAB	0,90	2,6	

<sup>a</sup>CMC: Concentración Crítica Micelar.

<sup>b</sup> $\Gamma_{\text{max}}$ : Concentración máxima de superficie en exceso.

<sup>c</sup>Ideal  $A_{\text{min}}$ : superficie mínima ideal por molécula en la interfase aire / solución.<sup>33</sup>

La arcilla del suelo muestra gran afinidad con el surfactante no iónico, al momento de mezclarse, con los agentes surfactantes aniónicos pueden llegar a retrasar este fenómeno.<sup>23</sup> Del mismo modo, se puede lograr la reducción de la precipitación de los surfactantes aniónicos mezclándolos con los no iónicos.<sup>24,30</sup> Muherei y Junin<sup>18</sup> señalan en experimentos con mezclas de TX100 (Triton X-100) con SDBS (Dodecil bencen sulfonato de sodio) puede originar posibles pérdidas de monómeros de TX-100 en solución acuosa a la fase de equilibrio con el suelo (a través del mecanismo de adsorción) o en presencia de la fase del hidrocarburo (a través del mecanismo de partición).<sup>32</sup> Esto afectará en gran medida el grado de sinergia en la formación de micelas mixtas, y puede ocasionar que la mezcla genere menos sinergia, por tanto es importante investigar si todavía se tiene sinergia después del equilibrio con el suelo y el contacto con la fase del hidrocarburo.<sup>18</sup>

Muherei y Junin<sup>23</sup> reportan que las mezclas Sodio Dodecil Sufato (SDS) con TX100, tienen propiedades superiores a los surfactantes únicos mostrando una reducción del 40% de pérdidas de superficie debido a su adsorción al suelo y una reducción aproximadamente del 60% para la remoción del hidrocarburo, tanto en la separación como en la adsorción. Algunos investigadores han encontrado que la adsorción de surfactante no iónico se restringe ante la presencia de los aniónicos para las micelas mixtas.<sup>18</sup> Yang y Col.<sup>33</sup> mostraron que la cantidad de surfactante no iónico (TX-100) se reduce cuando se mezcla con aniónicos, misma conclusión luego Zhou y Zhu.<sup>13</sup> De acuerdo con Mata<sup>32</sup> la CMC de los surfactantes mixtos es más baja que el correspondiente al surfactante aniónico SDS y muy próximo al TX100 puro. También encontró una disminución de la CMC en la mezcla con un aumento de la fracción molar de TX100.

Huibers y Shah<sup>34</sup> estudiaron el índice de solubilización de 2 surfactantes nifenol (C9Poe 1,5 y C9Poe 12), el mejor índice de solubilización se logró mezclándolos. Torres y Col.<sup>35</sup> reportan que la mejor mezcla la tuvo con Span60/Tween 80 y Span20/Tween 20.

Volkering y Col.<sup>15</sup> reportan el tratamiento de un suelo contaminado con gasóleo, el cual le agregaron Resol30, que es una mezcla de no iónicos biodegradables y aniónicos. El experimento ocasionó la movilización del aceite y con esto mejoró su biodegradación. Rickabaugh y Col.<sup>36</sup> realizaron un análisis más profundo en una concentración al 2% de agentes surfactantes y mezclas por lixiviación, los resultados mostraron que la mezcla tuvo una mayor remoción de hidrocarburos de 115 mg/kg el cual fue el mejor resultado, comparado con los resultados de los surfactantes individuales 97,5 mg/kg, 92,4 mg/kg y 69,5 mg/kg, del no iónico, aniónico y catiónico, respectivamente. Yang y Col.<sup>33</sup> demostraron que la mezcla de TX100 Triton y SDBS son significativos, sin embargo la mezcla de surfactantes puede producir que se disminuya y reduzca su rendimiento cuando se mezclan. Fountain y Col.<sup>37</sup> evaluaron 100 surfactantes para el lavado, del Tetracloroetileno (PCE), el mejor resultado se logro con la mezcla de Rexophos 25/27 (aniónico) y T-Det-N-9.5 (no iónico), esto demuestra que la eficiencia de los surfactantes depende del contaminante orgánico específico.<sup>7</sup> Zhu y Col.<sup>38</sup> señalan que una solución mixta de lavado con 0,8% una mezcla de AE09-AES es más eficaz que de manera individual, la solución mixta es aproximadamente 10 veces más eficaz que el agua sola.

Muherei y Junin<sup>20</sup> reportan que con la presencia de SDS no solo reduce la adsorción de TX100 al suelo, además aumenta la solubilidad del contaminante (fenantreno). Esta mezcla de surfactantes no muestra efecto inhibitorio sobre la biodegradación por fenantreno por microorganismos degradadores durante 96 horas, del mismo modo, el poder de solubilización de las mezclas se encontró que es superior a los individuales. Yang y Col.<sup>33</sup> mostraron que la cantidad de TX100 se reduce cuando se mezclan con surfactantes aniónicos (SDS). Zhao y Col.<sup>21</sup> concluyeron que la concentración de TX100 disminuye cuando se aumenta la cantidad de SDS (surfactante aniónico). Por lo tanto, se puede decir que la presencia de SDS reduce significativamente la adsorción y partición del TX100. Zhao y Col.<sup>24</sup> estudiaron mezclas de surfactante aniónico SDBS con surfactante no iónico Triton X-100, esta mezcla arrojó mejores resultados que de manera individual, esto fue debido principalmente a la reducción de la partición del no iónico y la adsorción por el suelo, así como una alta solubilidad de la mezcla. La sinergia se encontró con una CMC baja que con el SDS único, con un aumento de fracción molar de TX100.

Para una mezcla de surfactantes no iónicos/no iónicos deben poseer preferentemente un mismo grupo lipofílico. Si no es el caso, se puede producir un fenómeno llamada de fraccionamiento o reparto diferencial entre fases, en el cual ocurre que las diferentes especies de surfactantes se comportan de manera independiente. Este problema de fraccionamiento no ocurre con los surfactantes iónicos ya que dos surfactantes del mismo grupo polar pueden ser considerados como “compatibles” si sus cadenas lipofílicas difieren en menos de 10 carbonos.<sup>39</sup> Por lo tanto, es recomendable agregar en una mezcla de surfactantes no iónicos, una cierta cantidad de surfactantes de la misma familia que contenga de 6 a 8 grupos de oxido de etileno para reducir los efectos de fraccionamiento.<sup>40</sup>

### Sinergia en mezclas con otras sustancias

Existen algunos tratamientos del lavado de suelo y biorremediación en el que se aplican mezclas de surfactantes con otras sustancias, esto es debido probablemente a que no existe un surfactante universal que sea capaz de tratar un determinado contaminante o bien para mejorar el rendimiento de los ya existentes. Entre las diversas alternativas de mezclas se describen las más destacadas.

### Surfactantes con biosurfactantes

El biosurfactante en su composición de ácidos grasos y su relación de hidrofobicidad / hidrofiliidad, puede aplicarse en formulaciones con mezclas de surfactantes sintéticos, y lograr reducciones de tensión interfacial ultra bajas, por lo tanto esta mezcla puede ser atractiva en costo-eficiencia y puede lograr una interfase óptima, en comparación con el surfactante individual.<sup>41,42</sup>

### Surfactantes con solventes

La presencia del solvente en las micelas de surfactante puede ocasionar una ampliación del tamaño en el núcleo y lograr una separación del contaminante por las micelas, los contaminantes orgánicos tienen una mayor afinidad a la par-

tición del núcleo micelar donde las moléculas del solvente se distribuyen, por lo tanto el rendimiento del surfactante con el solvente es mucho mayor que el surfactante individual para el proceso de lavado. La adición de disolventes (acetona) a una solución de surfactante permite un mejor rendimiento de lavado, esto debido a que el disolvente ayuda eficazmente a la disolución del contaminante hidrofóbico llevándolo a la fase acuosa de las partículas del suelo, con esto los contaminantes son transferidos de la fase sólida hacia la fase líquida o bien puede ser capturada por el núcleo micelar y en ambos casos se consideran válidos para el proceso de descontaminación.<sup>26,43</sup>

### Mezcla con sales minerales

Se mejora el lavado con los surfactantes iónicos adicionando  $\text{Na}^+$  o bien NaCl (Cloruro de sodio), la adición del  $\text{Na}^+$  y la combinación de surfactantes no iónicos mas iónicos han reportado ser técnicas eficaces para superar el problema de la dureza del suelo. También se ha reportado la utilización de Na-silicato como un secuestrador de Ca (calcio) para procesos de lavado.<sup>44</sup>

### Mezcla con polímeros

Una forma de solucionar el problema de la remoción de contaminantes en un suelo con baja permeabilidad o con una obstrucción en la zona contaminada, es agregando polímeros los cuales serán mezclados con los surfactantes, el objetivo de este, es evitar que el hidrocarburo forme emulsiones viscosas, con esto se logra que el surfactante tenga buenas propiedades de solubilización.<sup>45</sup>

### Surfactantes con aceites

El aceite vegetal es candidato para sustituir o mezclarlo con los disolventes orgánicos y surfactantes. El agregar aceite en el suelo puede ayudar a la remoción, la biodisponibilidad y actuar como un sustrato en el crecimiento de los microorganismos degradadores de hidrocarburos, el D-Limoneno por ejemplo, mejora su remoción al ser mezclado con surfactantes no iónicos.<sup>46-48</sup>

### Surfactantes con alcohol

Los alcoholes mezclados con surfactantes forman puentes de hidrogeno con el agua, lo que hace más fácil que las micelas se transporten en la fase acuosa, por lo que sucede lo siguiente:

1. El alcohol puede tener el potencial para producir puentes de hidrogeno con el agua y lograr un equilibrio hidrofílico y lipofílico.
2. El surfactante al agregarse con el alcohol este producirá una solubilización más eficaz, esta sinergia en microemulsiones se le conoce como solución de surfactante con co-surfactante.

Los mejores resultados se reportan con alcoholes lineales, una buena mezcla se puede encontrar con el alcohol n-BuOH con el surfactante aniónico SAS.



La adición de alcohol permite a las mezclas de aniónicos-catiónicos formar microemulsiones evitando la precipitación y la formación de cristales líquidos.<sup>49-51</sup>

### Mezcla con biogénicos

Algunas mezclas comerciales de compuestos biogénicos, tales como ciclodextrinas, surfactantes fotogénicos de fracción soluble en agua, reportan efectos favorables como agentes solubilizadores, la mezcla de lecitina de soja con un extracto soluble en agua muestran prometedores resultados en el área de la biorremediación, capaces de mejorar la biodegradación y la no toxicidad, en un entorno ambiental amigable.<sup>52-54</sup>

### Solución de surfactantes

Una solución de surfactante (uso comercial) se define como una mezcla de surfactantes, co-surfactantes (alcohol), impurezas (ceras, aceites, alcoholes) y uno o más sales minerales (NaCl, Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>). Sarbar y Col.<sup>51</sup> obtuvieron tasas de recuperación de asfalto de 100% con soluciones de mezcla de surfactante, agua, cosolvente y co-surfactante.<sup>51</sup>

La manera de evaluar la existencia de una sinergia entre mezclas, se realiza de dos maneras, por medio de la medición de la tensión superficial y por medio de un modelo teórico.<sup>18</sup>

### Modelos de Interacción Molecular y Sinergismo

La sinergia está influenciada por los tipos de interacciones moleculares en la solución, por la fuerza de Van der Waals, la fuerza de Coulomb y el enlace de hidrogeno. Todas estas interacciones se relacionan con la estructura molecular de los surfactantes, por lo tanto el estudio de la relación entre la estructura de los surfactantes es muy importante.<sup>54</sup> Aunque algunas reacciones sinérgicas entre ciertos surfactantes es conocida, y ha sido usada por varios años, la investigación de sinergismo en términos cuantitativos es muy reciente, y se basa en determinar las interacciones moleculares entre surfactantes. Conociendo las propiedades de los surfactantes individuales y los valores de los parámetros de interacción molecular, es posible predecir si puede haber sinergismo en una mezcla de surfactantes.<sup>56,57</sup>

A menudo mezclas de surfactantes tienen un mejor desempeño que los surfactantes individuales. Existe un gran interés en el desarrollo teórico de modelos de simulación del proceso de micelización, los estudios de simulación se clasifican en 3 categorías: la dinámica molecular, la dinámica browniana y métodos de simulación de monte carlo.<sup>11</sup> Cuando se mezclan dos surfactantes con diferentes estructuras moleculares, el intercambio de la energía molecular a menudo se produce por el intercambio de las fuerzas intermoleculares entre ellos. El intercambio de energía molecular de la mezcla de surfactantes en monocapas se puede determinar con el siguiente modelo:



$$\varepsilon = \varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) / 2 \quad (2)$$

Donde  $\varepsilon_{AB}$ ,  $\varepsilon_{AA}$  y  $\varepsilon_{BB}$ , son las interacciones de energía molecular A y B formando las moléculas pares A-B, A-A y B-B respectivamente. Con ayuda de la teoría de solución

regular y la teoría de Flory-Huggis, podemos obtener la ecuación experimental expresada por Rubing y la interacción molecular de Rosen:

$$\varepsilon = \beta RT / gN_0 \quad (3)$$

Donde,  $R$ ,  $T$ ,  $g$  y  $N_0$ , es la constante del gas ideal, la temperatura del sistema, el número de ligando y el número de Avogadro, respectivamente.<sup>55</sup> Para que se cumpla una sinergia, debe mejorar la eficiencia de la reducción de la tensión superficial a un valor dado que sea menor a la concentración de cualquiera de los surfactantes individuales. Rosen<sup>58</sup> ha llegado a emplear ecuaciones para determinar la reducción de la tensión interfacial en la medición de la CMC y un análisis de las sinergias en monocapas mixtas y la formación de micelas mixtas, en un sistema mixto ideal, se puede predecir con la teoría de la mezcla ideal.<sup>14</sup>

$$\frac{1}{CMC_{ideal}} = \frac{\alpha}{CMC_1} + \frac{1-\alpha}{CMC_2} \quad (4)$$

Donde  $\alpha$  es la fracción molar del surfactante 1 en la mezcla de solución y  $(1-\alpha)$  es la fracción molar del surfactante 2. Debido a la interacción entre el surfactante 1 y 2 en soluciones mixtas. La CMC de una solución de surfactante mixta es siempre diferente de CMC ideal.<sup>18</sup> Las dos propiedades fundamentales de los surfactantes es la formación de monocapas en interfases y las micelas en solución. Para mezclas de surfactantes, los fenómenos característicos son la formación de monocapas mixtas en la interfase y la de micelas mixtas. Los parámetros de interacción molecular para los mencionados fenómenos, pueden ser evaluados usando las ecuaciones 5-8, las cuales están basadas en la teoría de soluciones no ideales de los sistemas termodinámicos.<sup>59</sup> Las ecuaciones asociadas a la formación de la monocapa en la interfase son:

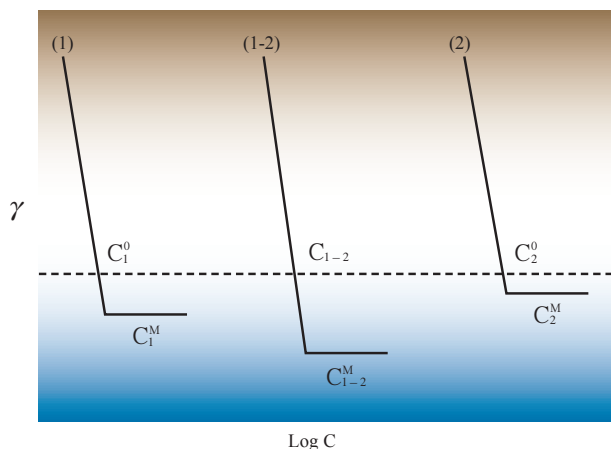
$$1 = \frac{\sum X^2, \ln\left(\alpha \frac{C_{12}}{x_1} C \Sigma_1^0\right)}{(1-X)^2 \ln\left[\frac{(1-\alpha)c_{12}}{(1-x_1)c_2^0}\right]} \quad (5)$$

$$\beta^x = \frac{\ln\left(\alpha \frac{C_{12}}{X_1 C_1^0}\right)}{(1-x_1)^2} \quad (6)$$

donde:  $\alpha$  es la fracción molar del surfactante 1 en la solución,  $1-\alpha$  a la fracción molar del surfactante 2 en la solución,  $X_1$  la fracción molar del surfactante 1 en la monocapa mixta,  $C_1^0$ ,  $C_2^0$ ,  $C_{12}$  las concentraciones molares del surfactante 1 y 2 y la mezcla de ellos en solución, requeridas para producir un valor de tensión interfacial  $\gamma$  y  $\beta^x$  es el parámetro de interacción molecular, para la formación de la monocapa mixta.

Las ecuaciones asociadas con la formación de micelas mixtas son las siguientes:

$$1 = \frac{\sum (X_1^M)^2, \ln\left(\alpha \frac{c \Sigma_{12}^M}{x_1} C_1^M\right)}{(1-X_1^M)^2, \ln\left[\frac{(1-\alpha)c_{12}^M}{\sum (1-x_1^M)c_2^M}\right]} \quad (7)$$



**Figura 3.** Evaluación experimental de  $\beta^\alpha$  o  $\beta^M$ . (1) Surfactante puro 1; (2) Surfactante puro 2; (1-2) Mezcla del surfactante 1 y 2 a una fracción molar  $\alpha$  fija en solución, en base a la medición de la tensión superficial en función de la CMC.

$$\beta^M = \frac{\sum \ln \left( \frac{\alpha C_{12}^{\Sigma M}}{X_1} C_1^M \right)}{(1 - X_1^M)^2} \quad (8)$$

donde:  $X_1^M$  es la fracción molar del surfactante 1 en la micela mixta,  $C_1^M$ ,  $C_2^M$ ,  $C_{12}^M$  son las concentraciones micelares críticas de los surfactantes individuales y su mezcla para un valor dado de  $\alpha$  y  $\beta^M$  el parámetro que mide el grado de interacción entre dos moléculas de surfactantes diferentes en la micela mixta en solución acuosa.

La evaluación experimental de  $\beta^\alpha$  y  $\beta^M$  se muestra en la Figura 3. En la cual se representan los valores de tensión superficial en función del logaritmo de la concentración de surfactante, donde: 1 es el surfactante 1 puro, 2 es el surfactante 2 puro y 1-2 es la mezcla de los surfactantes 1 y 2, a una fracción molar en solución  $\alpha$  fija.

El valor de  $\beta$  está asociado con la energía libre de mezcla de los dos surfactantes. Las condiciones de sinergia, se dan cuando  $\beta$  tiene un valor negativo, esto indica una sinergia en la formación de micelas mixtas, un valor positivo indica antagonismo y si  $\beta$  tiene un valor de 0 indica que la formación de micelas mixtas es ideal.<sup>25,60,61</sup>

## Conclusiones

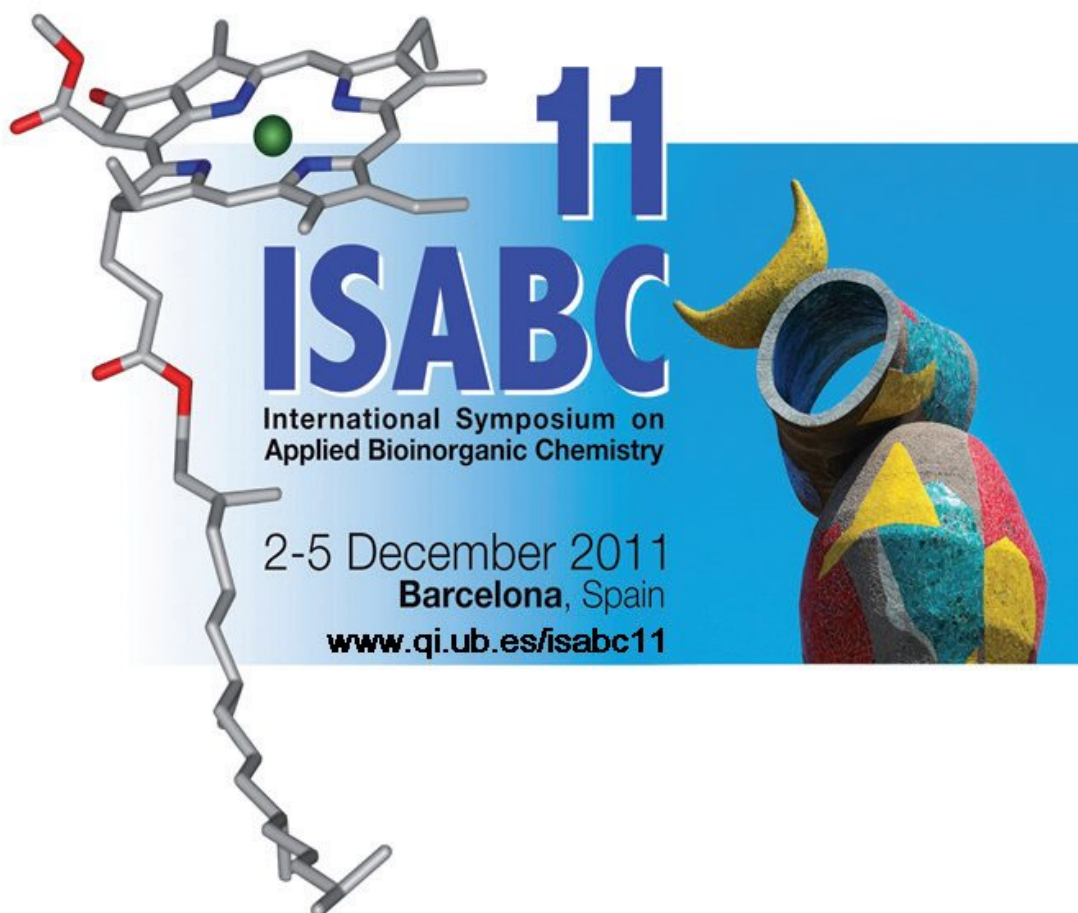
- Se observa por lo general que las mezclas de surfactantes, son excelentes agentes emulsionantes, que son muy utilizados en la industria (alimenticia, farmacéutica y cosmética) en el área de remediación también pueden ocurrir de la misma forma.
- La aplicación de sinergias en surfactantes en tecnologías de remediación tiene un gran potencial en la recuperación de sitios contaminados por hidrocarburos de petróleo.
- Las mezclas de surfactantes por lo general obtienen una CMC la cual es inferior en alguno de los compuestos puros, y se observa una estabilidad en la mezcla en función del HLB, los demás parámetros fisicoquímicos tienden a variar.

- La formulación de nuevas mezclas con la finalidad de lograr propiedades superiores a los productos empleados actualmente, es una excelente estrategia de innovación, el cual tendría el objetivo de lograr solucionar problemas actuales de contaminación y futuros.

## Bibliografía

1. C. Schippers, K. Gressner, T. J. Mueller. *Biotechnol.* **2000**, 83,189–198.
2. K. C. Jones, J. A. Stratford, K. S. Waterhouse, E. T. Furlong, W. Giger, R. A. Hites, C. Schaffner, A. E. Johnston. *Environ. Sci. Technol.* **1989**, 23, 95–101.
3. Q. Helmy, E. Kardena, Wisjnaprpto. *J. of Applied Sciences in Environ. Sanitation*, **2009**, 4, 207–218.
4. K. Sellers. *Lewis Publishers*, **1999**, 1, 326–330.
5. R. A. Iturbe. *Cuaderno técnico del Instituto de Ingeniería, UNAM, Vol. 1, México*, **1999**, pp. 1–9.
6. J. C. Mata-Sandoval, J. Karns, A. Torrents. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **2000**, 16, 193–203.
7. D. -H. Lee, E. -S. Kim, H. -W. Chang. *J. Geosciences* **2005**, 9, 261–267.
8. H. Rivas, X. Gutiérrez. *Acta Cien. Ven.* **1999**, 50, 54–65.
9. B. Bravo, G. Chávez, A. Cáceres, F. Ysambertt, N. Márquez. *CIENCIA* **2004**, 12, 323–330.
10. M. Bergstrom, J. C. Eriksson. *Langmuir* **2000**, 16, 7173–7181.
11. H. Gharibi, S. M. Hashemianzadeh, B. M. Razavizadeh. *Eng. Aspects* **2002**, 196, 31–38.
12. L. J. Raiger Iustman, N. López., *Rev. Química Viva* **2009**, 8, 146–161.
13. W. Zhou, L. Zhu. *Environ. Pollut* **2007**, 147, 350–357.
14. A. Fuangswasdi, A. Charoensaeng, D. A. Sabatini, J. F. Scamehorn, E. J. Acosta, K. Osathaphan, S. Khaodhjar. *J. of Surf. & Deter.* **2006**, 9, 21–28.
15. F. Volkering, Breure, A. M. Rulkens, W. H. *Biodegradation* **1998**, 8, 401–417.
16. A. Fuangswasdi, A. Charoensaeng, D. A. Sabatini, J. F. Scamehorn, E. J. Acosta, K. Osathaphan, S. Khaodhjar. *J. of Surf. & Deter.* **2006**, 9, 29–37.
17. A. D. Abdul, T. L. Gibson, D. N. Rai. *Ground Water* **1990**, 28, 920–926.
18. M. A. Muherei, R. Junin. *Asian J. Applied Sci.* **2009**, 2, 115–127.
19. A. Singh, J. D. Van Hamme, O. P. Ward. *Appl. aspects Biotechnol Advances*, **2007**, 25, 99–121.
20. M. A. Muherei, R. Junin. *Emirates J. for Eng. Research* **2007**, 12, 1–10.
21. B. Zhao, X. Chen, K. Zhu, L. Zhu. *Eng. Aspects* **2007**, 296, 167–173.
22. S. Haigh, *The Sci. of the Total Environ* **1996**, 185, 161–170.
23. M. A. Muherei, R. Junin. *Modern Appl. Sci.* **2008**, 2, 3–12.
24. B. Zhao, L. Zhu, K. Yang. *Chemosphere* **2006**, 62, 772–779.
25. M. J. Rosen. 4th Edn., Chapter 11., *Wiley-Interscience New York*, **2004**, ISBN-10: 0471478180 pp. 1–18.
26. W. Chu, C. Y. Kwan. *Chemosphere* **2003**, 53, 9–15.
27. C. K. Ahn, Y. M. Kim, S. H. Woo, J. M. Park. *Inter. J. of Chem. & Biomolecular Eng.* **2009**, 2(1), 1–5.
28. H. Yu, L. Zhu, W. Zhou. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 142, 354–361.
29. C. N. Mulligan. *Environ Pollut* **2005**, 133, 183–98.
30. L. Zhu, S. Feng. *Chemosphere* **2003**, 53, 459–467.

31. R. Zhang, P. Somasundaran. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 213–229.
32. J. P. Mata. *J. Dispersion Sci. Technol.* **2006**, 27, 49–54.
33. K. Yang, L. Zhu, B. Zhao. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 291, 59–66.
34. P. D. Huibers, D. O. Shah. *Langmuir* **1997**, 13, 5762–5765.
35. L. G. Torres, N. Rojas, R. Iturbe. *J. of Environ. Sci.* **2004**, 16, 950–956.
36. J. Rickabaugh, S. Clement, R. F. Lewis. *Waste Conf.* **1986**, 41, 377–382.
37. J. C. Fountain, A. Klimek, M. Beikirch, T. Middleton. *J. of Hazardous Mater* **1991**, 28, 295–311.
38. K. Zhu, W. Hart, J. Yang. *J. Environ. Sci. & Health* **2005**, 40, 1877–1893.
39. A. Graciaa, J. Lachaise, J. G. Sayous, P. Grenier, S. Yiv, R. S. Schechter, W. H. Wade. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 93, 474–486.
40. J. L. Salager, R. Antón, J. Anderez, J. M. Aubry. *Génie des Procédés, Art.* **2001**, 157, 1–20.
41. S. -W. Kang, Y. -B. Kim, J. -D. Shin y E. -K. Kim. *Appl Biochem Biotechnol* **2010**, 160, 780–790.
42. N. H. Youssef, T. Nguyen, D. A. Sabatini, M. J. McInerney. *J Ind Microbiol Biotechnol* **2007**, 34, 497–507.
43. W. Chu, C. Y. Kwan. *Water Res* **2002**, 36, 2187–2194.
44. L. G Torres, X. Lemus, G. Urquiza, A. Verdejo, R. Iturbe. *Tenside Surf. Det.* **2005**, 42, 1–9.
45. G. A. Pouska, P. B. Trost, M. Day, *Proc. 6th National RCRA, Conference and Exhibition, New Orleans, 1989*, 423–430.
46. B. W. Bogan, V. Trbovic, J. R. Paterek. *Chemosphere* **2003**, 50, 15–21.
47. Z. Gong, B. M. Wilke, K. Alef, P. Li, Q. Zhou. *Chemosphere* **2006**, 62, 780–787.
48. M. Virost, V. Tomao, C. Ginies, F. Chemat. *Chromatographia* **2008**, 68, 311–313.
49. R. Martel, P. J. Gelinas, J. E. Desnoyers, A. Masson. *Ground Water* **1993**, 31, 789–800.
50. X. Li, J. Wang, J. Wang. *J. Dispersion Sci. Technol.* **1999**, 20, 993.
51. M. Sarbar, C. Brochu, M. Boisvert, J. E. Desnoyers. *The Canad. J. Chem. Eng.* **1984**, 62, 267–278.
52. F. Fava, D. Di Gioia, L. Marchetti. *Biotechnol Bioeng* **1998**, 58, 345–355.
53. I. V. Robles-González, F. Fava, H. M. Poggi-Varaldo. *Microbial Cell Fact.* **2008**, 7, 5.
54. F. Fava, A. Piccolo. *Biotechnol Bioeng* **2002**, 77, 204–211.
55. Z. W. Wang, D. Y. Huang, X. Z. Yi. *Chin. Chem. Letters* **2003**, 14, 1077–1080.
56. Z. G. Zhang, H. Yin. *J. Zhejiang Univ. Sci* **2005**, 6B, 597–601.
57. K. Shivaji-Sharma, C. Rodgers, R. M. Palepu, A. K. Rakshit. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 268, 482–488.
58. M. J. Rosen. Series 311. Scamehorn, J. F. (Ed.). *Am. Chem. Soc., Washington, D. C.* **1986**, ISBN-10: 0841209758, pp. 144–164.
59. D. M. Rubingh. *Plenum Press, New York*, **1979**, Vol.1, ISBN 0-306-401 74-6, pp 337–354.
60. W. Zhou, L. Zhu. *Colloids Surf. A: Physiochem. Eng. Aspects* **2005**, 255, 145–152.
61. D. Jiménez, S. A. Medina, J. N. Gracida. *Rev. Int. Contam. Ambient* **2010**, 26, 65–84.



**11**  
**ISABC**  
International Symposium on  
Applied Bioinorganic Chemistry

2-5 December 2011  
Barcelona, Spain  
[www.qi.ub.es/isabc11](http://www.qi.ub.es/isabc11)



## COV: ¿Rebelión contra el cambio climático?

José Antonio Bustelo Lutzardo

**Resumen:** Al contrario de lo que puede pensarse, la atmósfera terrestre primitiva no era tan propicia para albergar vida. Las bacterias pobladoras de la joven Tierra desarrollaron innovaciones biotecnológicas sin precedentes que la convirtieron en una anomalía planetaria, sentando los cimientos de la futura diversidad biológica. Los COV (compuestos orgánicos volátiles) emitidos por la vegetación terrestre y el fitoplancton podrían dar un vuelco imprevisible al cambio climático que vivimos en la actualidad.

**Palabras clave:** COV, cambio climático, vida, contaminación, isopreno.

**Abstract:** The primitive atmosphere of our planet was not adequate enough for life, as one would initially think. Bacteria of the young Earth developed unprecedented biotechnological innovations which gave rise to an anomalous planet, establishing the basis for future biological diversity. VOC (volatile organic compounds) emitted by plants and phytoplankton could be responsible for unpredictable climate changes.

**Keywords:** VOC, climate change, life, pollution, isoprene.

### Introducción

Si seres extraterrestres quisieran cerciorarse de la existencia de vida en la Tierra, no necesitarían aterrizar en nuestro suelo. Bastaría con que analizaran nuestra atmósfera. De manera inmediata se percatarían de que somos una anomalía planetaria rodeada de gases imposibles de explicar con la mera acción de las leyes de la química. Todas las reacciones habrían tenido lugar mucho tiempo atrás, provocando una atmósfera inerte, en equilibrio, sin cambio alguno en su composición durante los siguientes miles de millones de años.

Aunque resulte lógico pensar que la vida surgió en la Tierra porque las condiciones que albergaba eran propicias para ello, la realidad no fue esa. La atmósfera primigenia de nuestro planeta era muy distinta de la actual y hostil hasta un nivel insospechado. Hace 4.000 millones de años, las condiciones de la Tierra eran muy similares a las de su planeta gemelo, Venus,<sup>1</sup> de un tamaño similar al terrestre y a una distancia del Sol ligeramente inferior (Tabla 1). El denso y ardiente aire de ambos astros estaba compuesto casi en su totalidad por dióxido de carbono, provocando un brutal efecto invernadero que elevaba las temperaturas medias a 470 °C en Venus, y a 290 °C en el caso de la Tierra. Con el calor reinante, el agua sólo podía encontrarse en forma de vapor. Las cantidades de nitrógeno atmosférico eran muy bajas, y el oxígeno prácticamente inexistente. La

ausencia de este último hace surgir la paradoja de que, a pesar de tratarse de un planeta hirviente, no puede originarse incendio alguno. Lo sorprendente es que el ambiente venusino continúa siendo el mismo en la actualidad, mientras que en el terrestre no existe el más mínimo parecido con ese pasado remoto. ¿Por qué divergieron los caminos de estos planetas vecinos?

**Tabla 1.** Datos comparativos del planeta Venus con la Tierra antes y después de la aparición de la vida.

	Venus	Tierra (sin vida)	Tierra (con vida)
Distancia media del Sol (millones de km)	108	150	150
Temperatura media (°C)	470	290	15
Agua (m) <sup>a</sup>	0,003	0,01	3.000
CO <sub>2</sub> , atmósfera (%)	98	98	0,03
N <sub>2</sub> , atmósfera (%)	1,7	1,9	78
O <sub>2</sub> , atmósfera (%)	Trazas	Trazas	21

<sup>a</sup> Profundidad en metros si la totalidad del agua del planeta se encontrara en estado líquido.

### Logros de la ingeniería bacteriana

Si la evolución propugnada por Darwin relaciona a todas las especies del planeta en el tiempo, la atmósfera relaciona a todos los seres vivos en el espacio, en tanto que es originada y regulada por la vida, que ha sido la encargada de esculpir el destino de nuestro planeta desde épocas muy tempranas, convirtiéndolo en un lugar único dentro de las fronteras cósmicas conocidas.

Las bacterias pobladoras de la joven Tierra transformaron su entorno radicalmente, dando los primeros pasos de una evolución en ciernes. Las cianobacterias, los primeros ingenieros genéticos involuntarios, introdujeron la primera innovación que a punto estuvo de costar muy caro a la continuidad de una vida incipiente. Fueron los primeros seres capaces de utilizar la luz solar como motor de su metabolismo, permitiéndoles incorporar el dióxido de carbono del aire para la fabricación de azúcares. Nació la *fotosíntesis* que heredarían más adelante todas las plantas.



J. A. Bustelo

Departamento de Física y Química, IES Tegueste.  
Apartado 143, 38280 Tegueste (Tenerife).  
C-e: [joseantonio.bustelo@gmail.com](mailto:joseantonio.bustelo@gmail.com)

Recibido: 07/02/2011. Aceptado: 31/03/2011.

Este logro de la biotecnología bacteriana se consolidó y se expandió con un éxito absoluto. Con el creciente consumo de dióxido de carbono, el efecto invernadero disminuyó considerablemente. La temperatura descendería de modo drástico hasta alcanzar casi las cifras actuales, con lo que La Tierra pasaba de ser una caldera con una presión de sesenta atmósferas a transformarse en un lugar cálido de condiciones más suaves. Pero este empleo pionero de la energía solar presentaba un inconveniente: en el proceso se liberaba como desecho un gas tóxico y muy reactivo llamado oxígeno. Al principio no resultó un problema, pues este oxígeno se combinaba con los minerales del suelo formando óxidos, pero no tardó en acumularse peligrosamente en la atmósfera. Como una silenciosa y letal plaga, este veneno exterminó a gran parte de las formas de vida existentes hasta el momento. El primer gran cambio climático, provocado por un organismo hace 2.500 millones de años, estaba dado.

En la atmósfera actual, el oxígeno ocupa aproximadamente el 21% del aire, una cifra especialmente adecuada, ya que si descendiera en torno al 15% la vida de animales y plantas no sería posible. Y si alcanzara valores del 30%, los bosques arderían de forma espontánea. El otro componente importante del aire, el nitrógeno, se originó a partir del amoníaco que formaba parte de la atmósfera primigenia, y ocupa el 78% del gas que nos rodea y que respiramos. Resulta paradójico que casi el 80% del aire que entra en nuestros pulmones lo forme una sustancia que, aparentemente, no aporta nada al organismo. El nitrógeno es un gas inerte que inhalamos y exhalamos sin que interaccione de ninguna manera con nuestro metabolismo y, sin embargo, es un elemento esencial para moléculas biológicas como el ADN y las proteínas. Una vez más, una innovación bacteriana (la fijación de nitrógeno) permite la transformación del nitrógeno atmosférico en amoníaco que es asimilable por las plantas. El ciclo logra cerrarse cuando al descomponerse la materia orgánica, con la transformación del amoníaco en nitratos, el nitrógeno vuelve a la atmósfera mediante la acción de las bacterias desnitrificantes. De esta manera, el aire se convierte en la reserva mundial de nitrógeno para uso biológico. Si el nitrógeno no regresara a este colosal depósito gaseoso se perdería para siempre, lavado por las lluvias desde el suelo hasta el fondo de los océanos.

### La preocupación está en el aire

Con la aparición del oxígeno y el nitrógeno, la composición del aire está casi completa, pues entre ambos gases ocupan el 99% de su volumen. Habría que añadir un 0,94% correspondiente al argón, gas inerte del grupo de los gases nobles, y restaría un 0,06%, pequeñísima fracción del total que, no obstante, es la que ha generado y continúa generando todas las preocupaciones. La primera está relacionada con el ozono, gas que se genera a unos 25 km de altura y que supone el principal filtro contra los nocivos rayos ultravioleta de la radiación solar. La aparición del ozono fue la que permitió la conquista de la tierra emergida por parte de la vida, imposible hasta ese momento ante las mutaciones que la radiación ultravioleta puede inducir en el ADN. El ozono ( $O_3$ ) se produce cuando los rayos ultravioleta disocian los dos átomos de la molécula de oxígeno ( $O_2$ ), posibilitando la formación de moléculas de tres átomos. La capa que forma

este gas en la estratosfera estuvo amenazada por los CFC (clorofluorocarbonos), compuestos muy utilizados en pulverizadores y en circuitos de refrigeración hasta que se extendió su prohibición. Los CFC pueden sobrevivir en la atmósfera entre cincuenta y cien años, período durante el cual alcanzan la estratosfera y provocan la descomposición del ozono.

La segunda preocupación reside en el aumento de los niveles de dióxido de carbono, principal causante del *efecto invernadero*, ya que este gas permite la entrada de radiación solar pero impide en parte la emisión de calor hacia el espacio exterior. Las emisiones crecientes de dióxido de carbono por el uso de combustibles derivados del petróleo son la principal causa del calentamiento global del planeta, con las repercusiones futuras que puede tener en el clima y en el equilibrio de los ecosistemas. Pero aún esconde algo más ese 0,06% de nuestra atmósfera, en absoluto inocuo.

Existen dos lugares separados por más de 15.000 km que tienen en común un curioso fenómeno. Uno de ellos está en las Great Smoky Mountains, en Tennessee (EE UU), mientras que el otro se sitúa en las Blue Mountains, en Nueva Gales del Sur (Australia). Ambos hacen mención en su nombre (con los términos “smoky” y “blue”) de una característica neblina azul que envuelve las extensas áreas de pinos y eucaliptos. La causa de esta bruma no es meteorológica, aunque puede provocar efectos insospechados en el clima global. En realidad, está originada por la emisión de sustancias que procede de la propia vegetación llamadas COV (*compuestos orgánicos volátiles*). Forman parte de los COV los aromas naturales de las plantas como el geraniol (esencia de rosas), el limoneno (fragancia de cítricos), el terpinoleno (aroma a pino) o el cineol (olor a eucalipto). La variedad de COV emitida por las plantas es muy amplia, y no se ciñe solamente a los compuestos que pueden verse u olerse. Además, la cantidad que emiten a la atmósfera es enorme, rondando los 1.150 Tg/año,<sup>2</sup> ocho veces superior a la cifra de hidrocarburos de origen antropogénico.

Los motivos por los que las plantas emiten estos compuestos, y cuáles pueden ser sus efectos sobre la física y la química de la atmósfera, están suponiendo un auténtico reto en los últimos años. Es tal la importancia del estudio de este fenómeno que en Malasia, uno de los países donde se realizan las más exhaustivas mediciones de *isopreno*<sup>3</sup> (el COV más abundante), los equipos de científicos han de soportar condiciones de montaña rusa, sobrevolando la selva malaya a escasos cien metros sobre las copas de los árboles, mientras los pilotos maniobran entre los valles y someten a intensas aceleraciones a los sufridos tripulantes que, sujetos con arneses, miden los niveles de isopreno en el aire (nunca mejor dicho).

### ¿Acción ofensiva o defensiva?

Los motivos por los que las plantas emiten COV son diversos. Algunos se desprenden como repelentes contra herbívoros y patógenos, constituyendo un método de defensa.<sup>4</sup> Otros pueden ayudar a la cicatrización del daño que ocasionan estos organismos, mientras que otros COV son emitidos por plantas atacadas como señal de aviso a plantas vecinas de la presencia de herbívoros. Otras posibles funciones son la atracción de los polinizadores, o la protección de las plantas contra las altas temperaturas. Aunque aún queda mucho por

conocer sobre las funciones de los COV, se sabe que afectan significativamente a la atmósfera. Uno de estos efectos se refiere a la formación de ozono en las capas bajas de la atmósfera (*ozono troposférico*). Lo que tiene el ozono de beneficioso en la estratosfera, como filtro para la radiación ultravioleta, lo tiene de perjudicial cuando aparece a nivel del suelo, sobre todo en núcleos urbanos con aire contaminado. Cuando existe contaminación por óxidos de nitrógeno (expulsados por los gases de escape de los automóviles), la producción de ozono está equilibrada con su destrucción, por lo que no se acumula en el ambiente. Pero en presencia de COV, las reacciones químicas no consumen el ozono producido y su nivel en el aire aumenta.<sup>2</sup> Este tipo de contaminación por ozono se conoce como *smog fotoquímico*, ya que la luz solar actúa de catalizador en las reacciones que lo originan. Es el tipo de contaminación que aparece en ciudades con denso tráfico, soleadas y con poco movimiento de aire, mostrándose como una niebla de color marrón rojizo, tóxica e irritante para las vías respiratorias.

Otro aspecto que se conoce es que las emisiones de COV por parte de la vegetación aumentan con la temperatura,<sup>4</sup> haciendo sospechar que se trata de una defensa ante el calentamiento global. Lo que aún supone una incógnita es si esta respuesta de las plantas potenciará o atenuará las consecuencias de un cambio climático. Unido a lo anterior, ciertos COV tienen la capacidad de formar *aerosoles*, suspensiones de partículas en el aire (como la neblina azul) que tienen un importante papel en la formación de nieblas y nubes,<sup>2</sup> contribuyendo al enfriamiento del entorno las primeras, y bloqueando parcialmente los rayos del Sol las segundas. Sin embargo, el efecto de algunos aerosoles puede ser el inverso, obstaculizando la emisión de calor desde la Tierra hacia el espacio y favoreciendo el efecto invernadero.

Pero aún hay seres que pueden tener mucho que decir en el equilibrio futuro del clima. El conjunto de organismos marinos conocidos como *fitoplancton* son descendientes de las bacterias que inventaron la fotosíntesis. Y al igual que la vegetación terrestre, también emiten COV. En los océanos meridionales, prácticamente libres de contaminación atmosférica, es donde mejor se ha estudiado la significativa formación de nubes a causa del isopreno que desprenden estos seres acuáticos.<sup>5</sup> Los datos parecen no dejar lugar a dudas: las nubes situadas sobre grandes floraciones de fitoplancton son perceptiblemente diferentes a las que se encuentran más alejadas.

Los organismos unicelulares fueron capaces de crear, hace miles de millones de años y contra todo pronóstico, un

ambiente ex profeso para el desarrollo y diversificación de la vida. Actualmente, organismos derivados de aquellos desvelan la batalla que se continúa librando entre la biología y la química atmosférica. A los hidrocarburos emitidos por el ser humano, se unen los COV emitidos por las plantas y por los mares. En realidad, vertidos incontrolados de sustancias orgánicas hacia el inmenso océano de gas que nos rodea. No se sabe si el balance para el clima será positivo o negativo ¿Se prolongará como una guerra de guerrillas o se aproxima el desenlace de un conflicto mundial? El resultado nunca ha sido tan incierto.

## Conclusiones

Si la intervención de la vida bacteriana primitiva resultó determinante para la composición de la atmósfera y, por tanto, para el posterior desarrollo de la vida, no es menos importante el actual papel de la biosfera en la química atmosférica. A la preocupación por el ozono (estratosférico y troposférico) y por la emisión de CO<sub>2</sub>, resultados de la acción humana, se une el efecto aún incierto que tendrán las emisiones de COV por parte de la vegetación terrestre y el fitoplancton. Las consecuencias que conlleven las emisiones de COV habrán de ser objeto de estudio para evaluar sus repercusiones a nivel del clima global.

## Agradecimientos

El autor de este artículo desea expresar su agradecimiento a Nexociencia, a la Universidad de La Rioja y a la RSEQ por haber otorgado al presente trabajo el Premio Especial de Química, en el marco del V Certamen “Teresa Pinillos” de Ensayos de Divulgación Científica y Humanística | Ensayo’10.<sup>6</sup>

## Bibliografía

1. R. Guerrero, M. Berlanga, *Actualidad SEM*. **2003**, *36*, 16–22.
2. D. Sabillón, *Determinación de los factores de emisión de monoterpenos en tres especies típicas de la vegetación terrestre mediterránea: Pinus pinea, Pinus halepensis y Quercus ilex*. Tesis doctoral, fecha de defensa 08/01/2002. Director: Lázaro Cremades Oliver, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Politécnica de Cataluña.
3. R. Pike, *The science behind a climate headline*. Video en línea, TED talks. <http://bit.ly/3sa8e1>. Visitada el 15/07/2011.
4. J. Peñuelas, J. Llusà, *Ecosistemas* **2003**, *12*, 83–89.
5. N. Meskhidze, A. Nenes, *Science* **2006**, *314*, 1419–1423.
6. Información sobre el Certamen. <http://www.unirioja.es/ensaya>. Visitada el 15/07/2011.

# VIII Simposio

Torremolinos - Málaga

25 al 28 de octubre

Investigadores Jóvenes Real Sociedad Española Química



SIGMA-ALDRICH



# El Museo Nacional del Prado como recurso didáctico en Química

Fernando Ignacio de Prada Pérez de Azpeitia

**Resumen:** El Museo Nacional del Prado dispone de materiales didácticos diseñados para ser utilizados desde una perspectiva pluridisciplinar (arte, historia, música, literatura, etc.), sin embargo, no se encuentran relaciones con el mundo de la ciencia. Para superar esta fractura epistemológica, se propone una nueva y enriquecedora visión, descubrir la perspectiva científica que se esconde en sus cuadros, creando actividades que interrelacionen estos dos mundos para acercarnos a la química desde un punto de vista más humano, ético y estético.

**Palabras clave:** Arte y Química, Museo del Prado.

**Abstract:** The Prado Museum displays a large amount of educational materials designed to be used from a multidisciplinary approach (arts, history, music, literature, etc.), however these materials lack of connection with the world of science. In order to overcome this epistemological breach, a new and enriching vision is proposed: to discover the scientific approach which is hidden in the paintings, creating activities that link these two worlds so that we can approach to chemistry from a more human, ethical and aesthetic point of view.

**Key words:** Art and Chemistry, Prado Museum.

## Introducción

*“Todas las Artes y Ciencias son ramas del mismo árbol que están dirigidas a ennoblecer la vida humana”* (Albert Einstein).

Nuestro país puede presumir de contar con uno de los patrimonios artísticos más importantes del mundo con más de 1.300 museos. Entre ellos, el Museo Nacional del Prado, una de las mejores pinacotecas del mundo, es visita obligada para todos los estudiantes y amantes del arte. Mediante el placer visual de la contemplación de las obras, el alumno puede alcanzar una comprensión más profunda de la historia de la humanidad, de la naturaleza y, por qué no, también de ciencias como la química.

Sin embargo, hoy en día, todavía pervive en la sociedad y en la educación, una dicotomía entre el mundo de la ciencia y el del arte. ¿Cómo se explica esta fractura epistemológica? Una explicación la encontramos en los actuales planes de estudio: el alumnado que elige la vía científico-tecnológica pierden el contacto con el mundo del arte, lo que propicia una falta de conocimiento en esta parte importante de su educación, y como indica el poeta *“no se desea lo que no se conoce”* (Publio Ovidio).

La hipótesis que se plantea se resume en una frase: ¿se puede enseñar y aprender ciencia en una pinacoteca de arte como el Museo del Prado? Para demostrar que es posible superar esta aparente dicotomía, se propone una nueva visión

didáctica: descubrir la ciencia, en particular la química, que se esconde en algunas de las principales obras maestras de la pintura. La formación de nuestros estudiantes, debe lograr la realización intelectual completa, para que sea capaz de observar y comprender la naturaleza y sus transformaciones, a la vez que de conmoverse ante la belleza.

Disfrutar del arte junto a la ciencia, enriquece la percepción del mundo, nos integra en una realidad cultural más amplia y contribuye a encontrar un lenguaje común entre ambas disciplinas. En las obras maestras de la pintura, la química se refleja desde múltiples ángulos; empezando por la preparación de pigmentos, colorantes y aglutinantes, siguiendo por el tratamiento de los diferentes materiales empleados como soporte físico (lienzo, tabla, cobre, etc.), y terminando por las modernas técnicas utilizadas para restaurar las obras deterioradas por el paso del tiempo.<sup>1</sup> En esta propuesta, la química se centra en las representaciones de fenómenos en que la materia experimenta cambios estructurales.

Otros planteamientos que relacionan el Museo Nacional del Prado con la ciencia se encuentran en los siguientes textos: *“Una visita médica al Museo del Prado”* (A. Castillo. Ed. Fundación SB. Madrid. 1999) que muestra las relaciones con la medicina y grupos patológicos; *“El vino en el Prado”* (Fundación para la Cultura del Vino. Madrid. 2007), una recopilación de las obras más significativas de la pinacoteca relacionadas con el mundo del vino; y *“Las aves en el Museo del Prado”* (J. Gómez, SEO/Birdlife. 2010), un estudio de reconocimiento y catalogación de las distintas especies de aves representadas en las obras de la pinacoteca. El propio museo, dentro de su ciclo de conferencias (mayo de 2010), presentó en su auditorio dos ponencias de temática científica; *“La representación de la Ciencia y la Técnica en las pinturas del Prado de los siglos XV al XVII”* (J. Munt) y *“Buscando nubes por el Prado”* (M. Viñas), un acercamiento a la meteorología y climatología. En lo que respecta a exposiciones, cabe citar la muestra organizada por el museo del Prado en el año 2006, *“El trazo oculto. Dibujos subyacentes en pinturas de los siglos XV y XVI”*, donde se expusieron los resultados de investigaciones basadas en la reflectografía infrarroja de alta resolución (técnica no destructiva que proporciona el dibujo



F. I. Prada Pérez de Azpeitia

Dpto. Física y Química. IES Las Lagunas.  
Gabriel García Márquez, 1. Rivas. Madrid.  
C-e: [fernando.pradaperez@educa.madrid.org](mailto:fernando.pradaperez@educa.madrid.org)

Recibido: 03/09/2010. Aceptado: 26/10/2010.

oculto o subyacente) al análisis de diecisiete pinturas,<sup>2</sup> y otra exposición sobre la misma técnica, en la que participó y colaboró el Museo del Prado, “*El nacimiento de una pintura. De lo visible a lo invisible*” (Museo de Bellas Artes de Valencia, 2010), en la que se mostró, de una forma sencilla y didáctica, como los avances de la tecnología infrarroja continúan aportando abundante e innovadora información para esclarecer la autoría, los materiales, la forma de trabajar, y las técnicas y métodos utilizados por los grandes pintores.<sup>3</sup>

## Objetivos y Metodología

Establecer nexos didácticos entre el mundo de la química y el mundo del arte es el principal objetivo de esta propuesta didáctica. Para conseguirlo, se propone examinar las obras expuestas, ya sea recorriendo los pasillos de la pinacoteca, a través de reproducciones o navegando por la página web oficial del Museo del Prado.<sup>4</sup> En todos los casos bajo una nueva perspectiva, “*aprender a ver es el más largo aprendizaje de todas las Artes y Ciencias*” (J. Goncourt, 1830-1896), como si se tratara de una investigación científica, siguiendo las siguientes etapas; –buscar, indagar, observar y analizar las referencias científicas y químicas que aparecen en las obras de arte de la pinacoteca;– experimentar en el aula y laboratorio, los principios científicos reflejados en las grandes obras;– contrastar las condiciones de vida en la época en que se pintaron y la actual del siglo XXI, que nos permite vivir con todo tipo de comodidades gracias a los avances científicos y tecnológicos.

Gracias a la pluralidad de la mirada y a través de la observación –no es lo mismo ver que mirar, ni mirar que observar– los cuadros se enriquecen, cobran nuevos valores y emociones, renacen y se cargan de más sentido.

En la página web del museo, se puede acceder a imágenes de casi todas sus obras con una resolución suficiente como para conseguir buenas ampliaciones y realizar una observación minuciosa de determinados aspectos, que a veces se ven más claramente que ante el cuadro original colgado en el museo. Al igual que en otros sectores de la cultura, “*el acceso remoto electrónico a las obras de arte originales se esta convirtiendo en una necesidad*” (Maxwell L. Anderson).<sup>5</sup>

Un museo es un espacio donde tiene lugar el asombro, la sorpresa, la emoción, la imaginación, la admiración, la reflexión, donde hay cabida para juicios estéticos, apreciaciones subjetivas y objetivas. Didácticamente es posible plantear de manera pedagógica e interdisciplinar gran variedad de temas, para favorecer la comprensión de la realidad, pasando de lo figurativo a lo real y de lo literal a lo conceptual.

Actualmente, la participación en los museos se favorece mediante programas interactivos, es decir, a través de recursos mecánicos y electrónicos que suponen una involucración física y explícita del visitante con el tema expuesto, pero hay otra forma de interactividad que considera la importancia no solo de poner “manos a la obra” (*hands on*), sino también de poner “la mente en acción” (*mind on*).

El método propuesto para la optimización de los objetivos, está basado en una metodología que parte de las ideas previas de los estudiantes y el uso de las etapas del método científico, para llegar a la construcción de un aprendizaje significativo e

interdisciplinar. Esta metodología combinada permite que los estudiantes aprendan y retengan los contenidos curriculares de forma progresiva, experimental y relacional, asimilándolos con mayor profundidad, es decir comprendiendo lo aprendido, relacionándolo con conocimientos previos adquiridos y experimentando con ellos, dando la misma importancia a “cómo se aprende” que a “cómo se enseña”.

Como resultado de esta metodología combinada, el alumno aprende y asimila más fácilmente los nuevos contenidos, perduran más tiempo en su memoria y hace posible que establezca interconexiones con otros conocimientos y situaciones cotidianas.

Con el fin de implicar al mayor número de estudiantes, se organizó la exposición “*El Prado llega a Las Lagunas*”, integrada por quince reproducciones de obras maestras que recrean una sala del Museo del Prado (Figura 1), con la finalidad de mostrar las relaciones que se pueden establecer entre el arte y la química, además de con otras disciplinas que se imparten en el instituto (Física, Griego, Lengua, Plástica, etc.). En la actividad, el estudiante parte de un guión, con una información básica sobre cada obra, y de un cuestionario que tiene que responder como resultado de observaciones minuciosas.



**Figura 1.** Estudiantes analizando la “*Fragua de Vulcano*” de Velázquez durante la exposición “*El Prado llega a Las Lagunas*”.

## Arte y Química de la Iluminación

Desde la antigüedad, una de las principales aplicaciones del fuego ha sido su uso como fuente de luz. Durante siglos la Humanidad no dispuso de más medios para iluminarse que de antorchas, velas y lámparas de aceite y sebo. La antorcha, el medio más básico de iluminación, se usó desde finales del Paleolítico, estando formada por un combustible (aceite de oliva, grasa o aceite animal), al que a veces se añadía sal para evitar que se calentara demasiado y aumentar la luminosidad, y una mecha que solía ser de junco, fibras vegetales o pelo.<sup>6</sup> Algunas antorchas se representan en “*El prendimiento de Cristo*” pintado hacia 1500 por Francisco de Osuna, en otro lienzo del mismo título, pintado en 1620 por Antón van Dyck, en que el único punto de luz procede de una antorcha para así lograr una gran intensidad dramática, y en la “*Adoración de los Reyes Magos*” (1609-1628) de Pedro Pablo Rubens.

Las velas fueron un invento relativamente tardío, pues aparecieron en la Edad de Bronce. Han sido de uso común

en todo tipo de culturas y religiones durante miles de años, sin experimentar importantes modificaciones. Para generar más luz, los romanos crearon el candelabro, un soporte en el que podían colocarse varias velas o lámparas. Para la noche y el exterior, se disponía de faroles, que consistían en carcasas protectoras donde se introducían las velas. En el óleo de Giovanni Benedetto Castiglione, “*Diógenes buscando un hombre*” (1655), se representa al filósofo portando a plena luz del día una lámpara encendida buscando una persona honesta. En otro lienzo, “*Acto de devoción de Rodolfo I de Habsburgo*” (1630) de Pedro Pablo Rubens, un sacristán a caballo porta un farol acompañando a un sacerdote que lleva la eucaristía. Pero donde mayor dramatismo y tensión alcanza la luz emitida por un farol es en el óleo de Francisco de Goya y Lucientes, “*El tres de Mayo de 1808, o los fusilamientos en la montaña del Príncipe Pío*”, 1814.

Las velas empleadas como fuente de luz, individualmente o en candelabros, aparecen en numerosas obras expuestas en la pinacoteca, entre ellas: “*Degollación de San Juan Bautista y Banquete de Herodes*” (1630) óleo de Bartholomaeus Strobel “el Joven”, “*Fiestas del Ommegnack o Papagayo, en Bruselas*” (1616), de Denis Van Alsloot o “*La Cena de San Benito*” (siglo XVII) donde Fray Juan de Andrés Rizi representa una vela encendida en manos del santo, apreciándose zonas de la llama bien diferenciadas. Pero la mejor representación que muestra con gran realismo una llama, se encuentra en el “*La Descensión de la Virgen para premiar los escritos de San Ildefonso*” (1665) de Bartolomé Esteban Murillo (Figura 2); en ella se muestra a una anciana portando una vela prestada por los ángeles, que según la leyenda sagrada no quiere devolver para poder iluminarse en el tránsito de la vida terrenal hacia el reino de los cielos. Murillo ha representado la llama con zonas de diferente color (amarillo, naranja, azul), que están relacionadas con el grado de reacción con el oxígeno y con la temperatura. Se puede observar una zona externa apenas visible donde la combustión es completa porque hay más abundancia de aire; una zona media o luminosa, caracterizada porque la combustión es incompleta, formándose partículas de carbono sin quemar (hollín), que al estar incandescentes producen la luminosidad amarilla; una zona interna, situada alrededor de la mecha, que es oscura y contiene vapores del combustible de la vela sin quemar; y una zona exterior o azul, localizada en la base de la llama, donde se queman los gases completa y rápidamente, debido a la corriente de aire que asciende. La abundancia del oxígeno en esta zona permite la combustión completa de los hidrocarburos, con formación de agua y dióxido de carbono.

En los siglos XVI y XVII, la combustión de la cera era la forma más común de iluminación doméstica, del interior de oficios y del alumbrado público. Hoy en día, las velas todavía se siguen utilizando, ya sea en ceremonias religiosas, como objetos decorativos, en celebraciones festivas o en situaciones de emergencia cuando se produce un apagón.

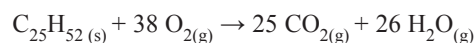
Para recalcar la importancia y valor de las observaciones cuidadosas, la ciencia se basa en ellas, el estudiante emplea materiales sencillos como velas (cera de abeja o parafina), lámpara de aceite, regla y cronómetro. A partir de diversas actividades, pone en práctica el método científico con el fin de analizar la veracidad de las llamas representadas en los cuadros seleccionados. Las actividades se inician con la elab-

boración de una vela a partir de una lámina de cera de abeja, seguida de la observación y descripción de las partes de la llama. A continuación, se compara la llama de una vela con la llama representada en el óleo de Murillo y con la llama de una lámpara de aceite. Finalmente, como observación cuantitativa, se utiliza una vela como instrumento de medida del tiempo, determinando la velocidad de combustión. Como resultado de las observaciones cualitativas y cuantitativas, y como consecuencia del análisis del proceso, surge otra actividad fundamental de la ciencia, “preguntar el por qué” para intentar explicar el proceso de combustión de una vela. Como el proceso realmente es más complicado de lo que parece a una observación superficial, es necesaria una explicación final y complementaria del proceso por parte del profesor.<sup>7</sup>



**Figura 2.** Estudiante en el laboratorio exponiendo sus observaciones sobre la combustión de una vela y la representada por Murillo.

Las velas de cera de abeja y de sebo de grasa animal eran el medio tradicional más extendido de iluminación. El uso de las velas de sebo se generalizó a partir del siglo XV, a pesar de que desprendían malos olores y ennegrecían las paredes, estando las velas de cera natural reservadas para la Iglesia, los palacios y las casas señoriales. Las velas de cera natural están elaboradas con cera de abeja (*Apis Mellifera*), formada por más de 300 compuestos químicos, entre los que se encuentran: agua y minerales (1-3 %), monoésteres de ácidos céreos, diésteres y triésteres (71 %), hidrocarburos como pentacosano, heptacosano, nonacosano (11-14 %), ácidos céreos como neocerótico, montánico y melísico (14 %-15 %). Actualmente, las velas se elaboran con sustancias procedentes de la destilación del petróleo (parafina y estearina), de menor calidad pero también de menor coste. La reacción de combustión, para el caso de la parafina, constituida por pentacosano, es la siguiente:

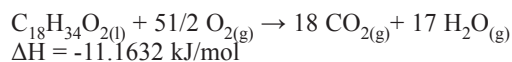


Otra fuente de iluminación artificial, utilizada durante siglos, fueron las lámparas y lucernas de aceite de oliva o de nuez. Eran ya de uso común en el siglo V a.C., estaban hechas con terracota, latón, bronce o hierro, y disponían de una salida para la mecha de origen vegetal. El uso de esta forma de iluminación se inicia en la prehistoria por lo que se han usado durante miles de años hasta hace pocas generaciones. Están formadas por un recipiente sencillo que contiene un combustible y una mecha, para producir la luz de forma continua por



un periodo de tiempo. Una antigua lámpara de aceite de unos 100 mL producía más de 18 horas de luz. Las lámparas de aceite de oliva se utilizaron a lo largo del Mediterráneo hasta el siglo XIX, en que fueron sustituidas, sobre 1850, por el quinqué de queroseno. Uno de éstos puede verse iluminando el oscuro interior de la iglesia turolense de San Pedro, en “*Los amantes de Teruel*” (1884) de Antonio Muñoz Degraín.

En la obra de Francisco Ribalta, “*San Francisco confortado por un ángel músico*” (1620), aparece en un segundo plano, y sumergido en la oscuridad, un personaje que porta un candelil iluminado. Dentro del mismo cuadro, se puede observar otra pequeña lámpara de aceite en la mesilla del santo para iluminarse y poder leer en su celda. La luz de la lámpara de aceite es más brillante que la de la vela, y mucho más segura que otras opciones de iluminación mediante combustión, ya que si se vuelcan, se apagan. Las lámparas de aceite arden uniformemente, proporcionando una medida aproximada del tiempo y sirviendo como reloj, al igual que se hacía con las velas. El aceite de oliva utilizado era el de menor calidad por su olor y sabor (aceite lampante), y contiene un alto contenido en ácido oleico, además de otros componentes en menor proporción (ácido palmítico, ácido linoleico, tocoferoles, carotenoides, polifenoles, etc.). El ácido oleico es un ácido de fórmula molecular  $C_{18}H_{34}O_2$  y de fórmula semidesarrollada  $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$  (ácido *cis*-9-octadecenoico) con un bajo punto de inflamación de  $189^\circ C$  y un elevado calor de combustión; arde según la reacción:



Estos y otros ejemplos, muestran que la reacción química más aprovechada por el hombre es la combustión de la materia orgánica. Para su obtención se necesita la actuación de tres factores simultáneos: combustible, comburente y energía de activación. Este triángulo de factores puede observarse simbólicamente en la “*Fábula*” (hacia 1580) de El Greco, donde un joven trata de encender una candela avivando el fuego de un tizón. Este cuadro se interpreta desde una perspectiva moralizante, aludiendo al fuego como el deseo sexual que puede ser avivado por un pequeño soplo.<sup>8</sup> Desde la perspectiva química, el cuadro puede ser utilizado como muestra de los tres factores necesarios para que se inicie el fuego (Figura 3): la velita del personaje central representa al combustible, el soplido representa al comburente que aporta oxígeno, y el calor del ascua que porta en la mano izquierda, representa el tercer factor, la energía de activación.

Además del uso del fuego como fuente de luz, el estudiante puede encontrar numerosas representaciones de sus diferentes usos y aplicaciones, como por ejemplo: cocinar alimentos (“*Cristo en casa de María y Marta*”, 1568, de Joachim Beuckelaer), tratar los metales (“*Paisaje con ferreñas*” 1595, de Lucas van Valckenborch), mitigar los efectos de las bajas temperaturas (“*Santa Bárbara*”, 1438, de Robert Campin), cremación en las piras funerarias (“*Exequias de un Emperador Romano*”, de Giovanni di Stefano Lanfranco, y otro lienzo del mismo título pintado por Domechino, de 1636 y 1638, respectivamente), obtener nuevos materiales<sup>9</sup> (“*El alquimista*”, 1640, de David Teniers), condena y castigo a los herejes (“*Auto de Fe presidido por Santo Domingo de*



**Figura 3.** Profesor explicando a los estudiantes el triángulo del fuego a partir de “*La Fábula*” de El Greco.

*Guzmán*”, 1495, de Pedro Berruguete) y como castigo militar en tiempos de guerra<sup>10</sup> y asedio (“*La Rendición de Breda*”, 1635, de Diego Velázquez).

Entre los múltiples significados del fuego destacan: como elemento clásico griego, junto a la Tierra, el Aire y el Agua (“*La Abundancia y los Cuatro Elementos*”, 1606, de Jan Brueghel “el Viejo”), como elemento de destrucción (“*El Triunfo de la Muerte*”, 1562, de Pieter Brueghel “el Viejo”), representando el infierno (tabla derecha de “*El Jardín de las Delicias*”, 1505, de El Bosco), y el limbo, (“*Retablo del Arzobispo don Sancho de Rojas*”, 1420, de Juan Rodríguez de Toledo), como prueba de fuego (“*Santo Domingo y los albigenses*”, finales del siglo XV, de Pedro Berruguete), representando la iluminación del Espíritu Santo (“*Ordenación y primera misa de San Juan de Mata*”, finales del S. XVI y primer tercio del S. XVII, de Vicente Carducho), como milagro divino (“*Sepulcro de San Pedro Mártir*”, 1499, P. Berruguete), en ritos y sacrificios paganos (“*Ofrenda a Baco*”, 1720, de Michel-Ange Houasse) y en la mitología o alegorías (“*Prometeo trayendo el Fuego*”, 1637, de Jan Cossiers; “*Alegoría del fuego*”, 1700, A. Palomino y Velasco).

## Arte y Química de la Pólvora

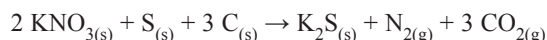
Uno de los materiales más importantes a lo largo de la historia es la pólvora. Su origen se remonta al siglo IX en China, con diferentes aplicaciones lúdicas y militares. En Europa, la pólvora fue reinventada (1250) por el monje y alquimista inglés R. Bacon y utilizada por primera vez en Occidente con fines bélicos por los árabes en 1.262 para defender la ciudad de Niebla (Huelva), regida por el musulmán Ibn Mahfot, del asedio y reconquista de Alfonso X el Sabio. La pólvora sustituyó a los ingenios que se utilizaban hasta entonces para la demolición de las defensas enemigas. La fabricación de pistolas, cañones y morteros (a través del desarrollo de la cámara de explosión), reducía la efectividad de los pesados escudos y de las fortificaciones de piedra.<sup>11</sup> El arte de la guerra basado en el enfrentamiento de caballeros armados con lanza y espada, y protegidos con casco y armadura, dejó paso, entre los siglos XV y XVI, al choque de grandes ejércitos cuyos cuerpos más importantes eran la infantería y la artillería, dotados de arcabuces y cañones de bronce, y no la caballería como ocurría hasta entonces.

Una muestra de arcabuces que utilizan la pólvora se encuentra en los retratos de tipo cinegético realizados por Diego Velázquez, ya que la caza era considerada una

actividad imprescindible en la formación de los monarcas y nobles: “*Felipe IV en traje de cazador*” (1635), “*El cardenal infante Fernando de Austria*” (1633) y “*El príncipe Baltasar Carlos cazador*” (1635). La pólvora era la mezcla más común para impulsar los proyectiles de estas armas, pero antes debía comprimirse con una baqueta y para producir el disparo se encendía una mecha. Se necesitaba tiempo para preparar la munición, comprimirla y dispararla, como se muestra en el cuadro de Francisco de Goya y Lucientes “*Cazador cargando su escopeta*” (1775). Durante la muestra “*Goya en Tiempos de Guerra*” (Museo del Prado, 2008), se expusieron dos óleos de este pintor, pertenecientes al Patrimonio Nacional, relacionados con la elaboración de esta mezcla, ambos de entre 1810 y 1814: “*La Fabricación de pólvora*”, donde unos hombres se afanan en machacar, en morteros de madera, la mezcla de salitre, azufre y carbón hasta convertirla en polvo y “*La Fabricación de balas*”, en la que se observa cómo funden plomo en una hoguera y lo vierten en moldes para obtener balas, escondidos en la Sierra de Tardienta (Zaragoza), tierra famosa por la calidad de su pólvora desde mediados del siglo XV hasta mitad del XIX.

Las mezclas como la pólvora, basan su efecto químico en reacciones de oxidación y reducción. La sustancia que actúa como agente oxidante (nitrato de potasio-salitre) proporciona el oxígeno necesario para la combustión rápida del combustible (carbón vegetal y azufre), que actúa como agente reductor. Al aplicar calor mediante la mecha, se produce una reacción de transferencia de electrones, los átomos del combustible ceden electrones a los átomos del oxidante y se combinan con el oxígeno de manera que los nuevos enlaces que se forman son más estables que los iniciales y por ello se libera energía en forma de luz y calor. En la reacción se genera gas caliente, con un volumen unas 400 veces mayor al inicial.

La composición de la pólvora negra, prácticamente ha permanecido inalterada a lo largo de los siglos, está constituida por 75 % de nitrato de potasio, 15 % de carbón vegetal y 10 % de azufre. Variando las proporciones de comburente y combustibles puede regularse la velocidad de la combustión. Si se aumenta la proporción de carbón, se obtiene una pólvora un poco más lenta en su combustión. La pólvora se inflama a la temperatura de 300 °C, ardiendo rápidamente mediante una aportación moderada de energía (chispa o mecha encendida). Cada gramo de pólvora produce, al quemarse, 1360 Julios en forma de calor. La temperatura de los gases liberados (2500 °C-3500 °C) la sitúa en la categoría de las “deflagraciones”, combustiones en que la velocidad de la llama es menor que la velocidad del sonido. Solo explota si se la comprime fuertemente en un recipiente herméticamente cerrado debido a la violenta formación de gases calientes en expansión, según la reacción:<sup>12</sup>



En el Museo del Prado, se muestran acciones bélicas “a cañonazos”; como el cuadro de Francisco de Zurbarán, “*Defensa de Cádiz frente a los ingleses*” (1634), que representa la batalla entre las flotas españolas e inglesa, “*La recuperación de San Juan de Puerto Rico*” (1535), de Eugenio Cajés, conmemorando la defensa de la bahía ante el ataque

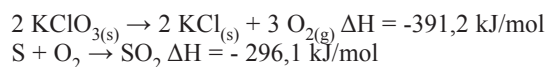
de una escuadra holandesa, que al incendiar la ciudad motivó la salida de la guarnición española, que les forzó a reembarcar y huir. Pintadas por Vicente Carducho, en 1634, son las pinturas: “*Victoria de Fleurus*”, “*Socorro de la plaza de Constanza*” y “*Expugnación de Rheinfelden*”. La primera, representa la batalla librada cerca de Bruselas, entre tropas católicas y protestantes. La segunda, la liberación de la plaza suiza del sitio a que estaba sometida por las tropas suecas. Y la tercera, el asalto a la ciudad suiza por las tropas del duque de Feria, con soldados penetrando por las brechas abiertas por los cañonazos en la muralla.

De una manera casi abstracta, en el cuadro de Velázquez, “*El Bufón llamado Don Juan de Austria*” (1632), se representa la Batalla naval de Lepanto y el efecto destructivo de la pólvora y el fuego. En el mismo cuadro se aprecian diferentes pertrechos de guerra (munitiones, armas, armaduras, etc.). En la exposición temporal (verano 2010) sobre W. Turner, se expuso en el museo la elocuente “*Batalla de Trafalgar*”, que representa la batalla naval en que los ingleses lograron el control del mar frente a las tropas españolas y napoleónicas. En los cañones, las balas de metal eran proyectadas por la expansión de los gases originados en la combustión de la pólvora, impactando contra los barcos enemigos para romper el velamen y evitar que huyeran, provocando incendios y vías de agua, lo que culminaba en su posterior hundimiento, o cuando alcanzaban el barco, en realizar el abordaje con pistolas y mosquetes. Todo ello rodeado de una gran humareda reinante como consecuencia de las partículas de carbono formadas durante la batalla.

La pólvora tiene múltiples aplicaciones de carácter civil (excavar minas, perforar túneles, demoler edificios, extintor pirotécnico, etc.) e incluso de carácter lúdico, como los espectaculares fuegos artificiales que alegran tantas fiestas y festivales de todo el mundo y que tuvieron gran aceptación en las cortes europeas del Barroco.

Algunas sencillas experiencias en que se muestran los efectos y aplicaciones de los componentes de la pólvora, utilizando con precaución muy pequeñas cantidades, junto a guantes y gafas de protección para que sean seguras, se resumen a continuación:

- Agente propulsor: se utiliza un tubo de ensayo en cuyo interior se coloca una pequeña cantidad de nitrocelulosa (algodón pólvora o pólvora sin humo) que presenta un calor de explosión, por kilogramo, de 4577 kJ. Al cerrar el tubo con un tapón de goma y calentar su base durante unos segundos, por efecto de la combustión se produce una liberación de gases calientes (nitrógeno, óxidos de carbono y vapor de agua) que impulsa el tapón a varios metros.<sup>13</sup>
- Agente explosivo: sobre una piedra, se añade un poco de azufre y de nitrato o clorato de potasio.<sup>14</sup> Una vez bien mezclados los reactivos, se toma una muestra que no supere 0,1g y se golpea con un martillo, originándose una pequeña explosión como consecuencia de las siguientes reacciones:



- Agente extintor: en el interior de una cápsula de policarbonato (polímero resistente a los impactos y a elevadas temperaturas) se introducen varias velas encendidas

junto a un pequeño petardo de clase II.<sup>15</sup> Al encenderlo y explotar, debido a los gases liberados que desplazan al oxígeno, se apagan las llamas de todas las velas. Sustituyendo las velas por una maqueta de un pequeño edificio, se comprueba la utilidad de la pólvora en demostraciones controladas (Figura 4).



**Figura 4.** Experiencias en el laboratorio de química con pólvora en el interior de una cápsula de seguridad fabricada con policarbonato.

## Arte y Ciencia de los Metales

La ciencia, la química y la tecnología han crecido entrelazadas. Han sido, son y serán de vital importancia en el desarrollo de la sociedad. En un principio se puede decir que fue primero la tecnología, al emplearse los recursos de la naturaleza, sin una comprensión adecuada de las leyes que la rigen. Los primitivos sólo utilizaban materiales fáciles de manipular, cortar, afilar, como los huesos, piedras y madera. El uso de los metales supuso un gran avance en la civilización, al ser resistentes, transformables en objetos cortantes y punzantes, y no alterables con el tiempo. La fragua es uno de los primeros métodos con los que se trabajó el metal. Hasta hace pocas décadas, en casi todos los pueblos, había una fragua, porque la actividad de los herreros era de gran importancia. El trabajo en la fragua consiste en calentar el metal al rojo vivo en un hogar abierto construido con materiales refractarios, y después golpear el hierro candente sobre un yunque para modificar su forma, sin sufrir ruptura, a golpe de martillo. Este cambio se produce por resbalamiento a lo largo de planos deslizantes. Cuando un átomo se desplaza se origina una falla (dislocación) en la estructura, de manera que el átomo contiguo se mueve para ocupar dicho espacio y deja libre su emplazamiento original; esto es, los átomos se mueven sucesivamente hasta que se desplaza una fila completa.<sup>16</sup>

En todas las pinturas que representan una fragua aparece un prisma de hierro acerado (yunque) encajado en un tronco de madera sobre el que el herrero trabaja los metales mediante una tenaza a golpe de martillo (mazo grande o macho). Debido a las propiedades mecánicas de los metales, puede resistir los golpes e impactos sin romperse (tenacidad) y soportar esfuerzos de compresión para formar láminas (maleabilidad). Un yunque de menor tamaño era utilizado por los orfebres, artesanos encargados de tratar láminas de oro y plata para

decorarlas con piedras preciosas y gemas. Con estos materiales realizaban objetos que simbolizaban poder y riqueza: coronas, báculos, cetros, cálices, joyas, etc.<sup>17</sup> En la tabla “San Eloy en el taller de orfebrería” (1370), del Maestro de la Madonna della Misericordia, se desarrolla el momento en que el santo, junto a otros oficiales, cincela una pieza de oro, detrás, un aprendiz golpea sobre un yunque con su martillo.

El museo posee excelentes representaciones de fraguas para tratar el hierro, tres de ellas alusivas a Vulcano, identificado con el oficio de herrero. La primera, “*Fragua de Vulcano*” (1585) de Jacopo Bassano, mostrando los instrumentos que utiliza y los materiales que se elaboran: instrumentos para oficios, herramientas y útiles caseros como sartenes, cazos, platos, cubiertos, realizados con diferentes aleaciones, como acero, bronce y peltre. La segunda, de Diego Velázquez “*La fragua de Vulcano*” (1630), en el que los elementos luminosos calientes son un trozo de metal al rojo que Vulcano sujeta sobre el yunque y la llama de la chimenea.<sup>18</sup> En ambas obras, se puede observar cómo por uno de los extremos del horno se fuerza manualmente la introducción de aire mediante un gran fuelle. Aire que proporciona el oxígeno necesario para que el combustible vegetal alcance la temperatura suficiente para trabajar el hierro. La tercera, de Pedro Pablo Rubens, “*Vulcano forjando los rayos de Júpiter*” (1638), con el hijo de Júpiter y Juno en la forja ayudado por el gigante Cíclope. En otra obra de Rubens, “*El Tacto*” (1617), un grupo de herreros, moldea los metales para convertirlos en cañones, armas y armaduras de guerra.

Entre todas, la fragua de Velázquez, es la que mejor permite analizar la relación entre la temperatura a la que se encuentra un material metálico con la energía irradiada y la longitud de onda emitida. Mediante un sencillo experimento, podemos comprobar esta relación. Si sujetamos un clavo de hierro con unos alicates y lo acercamos a la llama de un mechero, se observa cómo el metal va tomando diferentes tonalidades. A temperatura ambiente, el clavo muestra un color gris, al calentarse va tomando una tonalidad rojiza hasta llegar a un color casi amarillo. Para comprender este fenómeno se recurre al modelo físico llamado cuerpo negro (el que absorbe todas las radiaciones que le llegan). Aunque el clavo no es propiamente un cuerpo negro, su comportamiento se aproxima.

Las leyes físicas que relacionan la emisión de energía con la temperatura del cuerpo negro son dos.<sup>19</sup> La ley de Stefan-Boltzmann, enunciada por los austriacos Josef Stefan (1835-1893) y Ludwig Boltzmann (1844-1906), según la cual la energía irradiada por un cuerpo negro es proporcional a la temperatura absoluta a la que se encuentra elevada a la cuarta potencia. Esto significa que un pequeño aumento de la temperatura se traduce en un gran aumento de la luminosidad. Y la ley de Wien, enunciada por el físico alemán y premio Nobel en 1911 Wilhelm Wien (1864-1928), que afirma que el producto de la longitud de onda a la que se irradia la máxima energía multiplicada por la temperatura absoluta es constante.

El hierro, a temperatura ambiente, emite radiación infrarroja, como se puede detectar por diferentes medios, como por ejemplo por una cámara de visión infrarroja o mediante un radiómetro de Crookes, pero nuestros ojos no son capaces de percibirla, por lo que observamos su color característico (gris oscuro), pero conforme se calienta, la longitud de onda



emitida se aproxima a la zona del espectro visible, por el lado del color rojo, y el hierro adquiere una tonalidad anaranjada, como corresponde a ondas más cortas, conforme a la ley de Wien: al aumentar la temperatura, la longitud de onda emitida se va haciendo más corta.

Durante muchos siglos los metalúrgicos y los herreros aprendieron empíricamente, a calcular las temperaturas de los metales que forjaban a partir del color del metal con bastante exactitud. Algunos procesos para forjar espadas requieren de una tolerancia de pocos grados, que los forjadores eran capaces de determinar mediante el color del acero.

El hierro fue el último metal que se consiguió fundir en la antigüedad porque su temperatura de fusión es bastante elevada, 1540° C. Con los medios de los que disponían, no podían obtener valores muy elevados de temperatura ni, como consecuencia, observarse colores más allá del rojo cereza, sobre 800° C; para compensar esta deficiencia era necesaria la fuerza muscular del herrero. Si bien los metales (cobre, bronce, hierro) se han utilizado desde la prehistoria, es en la segunda mitad del siglo XVIII, durante la revolución industrial, cuando realmente el hierro y los metales adquieren una especial importancia en la sociedad, que ha perdurado hasta nuestro siglo.



**Figuras 5 y 6.** Comprobación de propiedades mecánicas del hierro en una fragua tradicional.

La visita a una fragua tradicional es una interesante actividad extraescolar donde el estudiante puede comprobar experimentalmente el efecto de la temperatura sobre los metales y de cómo influye en sus propiedades mecánicas (Figuras 5 y 6).

## La Alquimia en el Prado

En la antigüedad, existían numerosas preguntas e incógnitas sobre la naturaleza que no tenían respuesta ni aparente explicación. Para intentar resolver algunas de ellas aparecieron los alquimistas, como Alberto Magno (1193-1280) y Roger Bacon (1220-1292), que combinaban elementos de diferentes conocimientos (metalurgia, medicina, astrología, misticismo, ocultismo, filosofía, etc). Los alquimistas europeos centraron sus trabajos en dos objetivos que representaban la obtención de la riqueza espiritual y material: la búsqueda del elixir de la vida, que proporcionase la inmortalidad, y la búsqueda de la piedra filosofal, que permitiría la transformación de los metales en oro. A pesar de lo imposible de su búsqueda, gracias a sus trabajos se descubrieron nuevas sustancias, técnicas y procesos relativos a la separación y purificación de sustancias.<sup>20</sup> Entre otros avances, mejoraron notablemente la técnica de la destilación para obtener esencias, proceso que puede observarse en los perfumistas representados en el jardín de la obra de Pedro Pablo Rubens “*El olfato*” (1617).

Aunque la actividad alquimista se caracterizaba por su gran secretismo, a mediados del siglo XVI, en algunos mercados europeos, aparecen falsos alquimistas, charlatanes de feria, pícaros y farsantes, que congregaban a curiosos e ingenuos para ofrecer elixires de la juventud y curaciones milagrosas. En la obra “*El Cirujano*” de Jan Senders van Hemessen (1550), se representa satíricamente a un impostor que extrae la piedra de la locura de la cabeza de un incauto.

La pinacoteca del Prado almacena dos obras que reflejan el trabajo de los alquimistas en el interior de sus laboratorios. Por un lado, “*El alquimista*” obra de David Ryckaert (1512-1661), como reflejo de la curiosidad de la época por esta actividad oculta, representando a un alquimista rodeado de libros en pleno trabajo, y por otro, con intención crítica en la obra de David Teniers (1610-1690), ridiculizando la afanosa búsqueda de la piedra filosofal como una práctica supersticiosa y absurda, mostrando un alquimista tocado con su característico gorro, avivando el fuego, factor fundamental en su trabajo, y rodeado de alambiques y diversos instrumentos (Figura 7). El fuelle, empleado para elevar la temperatura del fuego del horno, nos recuerda por qué se solía llamar “sopladores” a los alquimistas. La alquimia tiene sus orígenes en los oficios prácticos de la Antigüedad. En esencia es un arte de transformación que aportó conocimientos para empezar a comprender los cambios que provocaban en los materiales la acción del fuego, el agua, el aire, los vapores y el tiempo. Estos cambios solían ir acompañados de una alteración del color, de modo que no es extraño que suministrasen colores artificiales a los pintores.<sup>21</sup>

En su obra fundamental, “*The Sceptical Chymist*” (“El Químico Escéptico”, 1661), Robert Boyle, subraya las diferencias entre los “experimentales prácticos” –los “sopladores”, cuyos cerebros, estaban “oscurecidos por el humo de sus hornos”– y los “adeptos teóricos”, grupo formado por

gente sería que no admite a charlatanes, afirma Boyle, quien no tenía muy buena opinión de los alquimistas. Si bien otras ramas de la ciencia ya estaban asentadas, no fue hasta el siglo XVIII, con la aparición de la química moderna basada en los trabajos experimentales de Antoine Lavoisier (1743-1794), cuando se dieron respuestas cuantitativas y científicas a la “transmutación” de los materiales.

A pesar de que en el siglo XXI puedan parecer superadas ciertas ideas pseudocientíficas, todavía se encuentran muchos casos que se aprovechan de la falta de cultura científica de los ingenuos. Son numerosos los programas y anuncios de televisión y prensa que ofrecen servicios astrológicos, tarotistas, adivinos, productos mágicos curativos (biomagnetismo) y milagrosos adelgazantes, etc., lo que hacen pensar en la necesidad de una educación preventiva desde los primeros niveles de enseñanza para hacer frente a este tipo de embaucadores, que cuentan con gran número de adeptos a juzgar por su proliferación. A título de ejemplo, en la sección de librería de la cadena de grandes almacenes más famosa de España, el espacio dedicado a esoterismo y ciencias ocultas es más del doble que el dedicado a libros de ciencia. Como aplicación educativa, se plantea al alumnado la indagación en diversos medios de comunicación, de información de carácter pseudocientífico, para a continuación realizar un análisis de su veracidad basándose en leyes científicas actuales.

Siguiendo la secuencia instructiva, se proponen a los estudiantes dos actividades didácticas de búsqueda y análisis, en el propio museo o a través de su página web. Por un lado, de obras maestras en que aparezcan situaciones paracientíficas (brujería, talismanes, actos milagrosos, etc.), y por otro, representaciones relacionadas con instrumentos de medida. De entre estos, especialmente de la balanza (del latín; *bis*, dos, *lanx*, plato), cuya introducción en la metodología de la química supuso una revolución para esta ciencia, de la mano de Antoine Lavoisier al someter todos los resultados de sus experimentos a la medida, el cálculo y la balanza. Esto le permitió enunciar, entre otros descubrimientos, la fundamental ley de Conservación de la Masa (1774), fundamental para el nacimiento y progreso de la química.<sup>22</sup> Hasta ese momento, este antiguo instrumento, cuyo origen se remonta a los inicios de la civilización humana, solo había sido empleado para transacciones comerciales y usos artesanos. Como es el caso de los trabajos de orfebrería, que se muestran en “*San Eloy ante el Rey Clotario*” (1370) del Maestro de la Madonna della Misericordia, o de las actividades financieras, que aparecen en “*El cambista y su mujer*”



**Figura 7.** Experimentando con un fuelle: “El Alquimista” de David Teniers.

(1539) de Marinus van Reymerswaele, donde el banquero mide la masa (peso) de las monedas para comprobar si han sido raspadas o recortadas, costumbre de esa época. Incluso los alquimistas, no se habían preocupado demasiado del aspecto cuantitativo en sus experiencias, haciendo más énfasis en el aspecto cualitativo: por ello la balanza no es un instrumento que aparezca normalmente en sus representaciones artísticas.

Ejemplos bien distintos, por su carácter simbólico: la balanza que aparece en “*Vieja usurera*” (1638) de José de Ribera, que representa el vicio de la avaricia, y la del retablo “*Santo Domingo de Silos entronizado como obispo*” (1475), de Bartolomé Bermejo, que simboliza la justicia, la imparcialidad y la equidad.

## Conclusiones

*“La divulgación científica es un arte”*

(Federico Mayor Zaragoza. Ex-Director UNESCO).

Para un profesor, progresar es trabajar por el futuro de los estudiantes, promoviendo y organizando actividades que completen su formación como personas. El novelista Marcel Proust, decía que “*el auténtico viaje de descubrimiento no consiste en buscar nuevos países, sino en ver con nuevos ojos*”. Esto también se puede aplicar a la búsqueda de recursos didácticos para motivar y formar a los estudiantes.

Esta nueva y enriquecedora forma de enfocar la ciencia, despierta la admiración y aumenta la curiosidad por los logros de los seres humanos que han vivido otras épocas. Como consecuencia, los estudiantes de química adquieren una base artística junto a la científica, y consideran el arte como parte importante en su formación, convirtiendo a los futuros científicos en más humanistas.

Fruto del interés mostrado por profesores y alumnos, el proyecto fue seleccionado por un comité de expertos y se presentó como ponencia en el auditorio del museo durante el “*I Encuentro entre el Profesorado*” (abril de 2010), organizado por el Área de Educación del Museo Nacional del Prado y avalado por el Ministerio de Educación, destinado a los profesionales de la educación de toda España, con el objetivo de difundir en un ámbito profesional la labor educativa de los docentes, sus recursos, planteamientos, objetivos, metodología y contenidos en torno a las colecciones de la pinacoteca. En dicha ponencia, se mostró cómo el museo puede servir como novedoso recurso didáctico para los departamentos de física y química de centros preuniversitarios, y de la conveniencia para el propio museo de abrir nuevas ventanas didácticas, organizando actividades que relacionen la ciencia y el arte, hasta la fecha, prácticamente inexistentes.

Más allá de este importante museo y de la química, las relaciones entre arte y ciencia se pueden establecer en otras pinacotecas (Tyssen-Bornemisza, National Gallery, Louvre, etc.) y con otras disciplinas científicas (física, biología, etc) y tecnológicas.

En el panel informativo de acceso al Museo del Prado aparece escrito que se ofrece acceso gratuito a los profesores de enseñanzas relacionadas directamente con el contenido del museo. A la vista de las conclusiones expuestas, sería conveniente modificar esta norma y ampliarla a todo el profesorado para ir rompiendo fronteras epistemológicas.

## Agradecimientos

A los profesores y estudiantes del IES Las Lagunas que han participado en el proyecto. Al Ayuntamiento de Rivas por la subvención concedida para realizar la exposición “*El Prado llega a Las Lagunas*”. Al departamento didáctico del Museo del Prado por seleccionar el trabajo para ser expuesto durante el “*I Encuentro entre el profesorado*” (abril de 2010).

Se agradece la concesión del premio “SALVADOR SENENT”, 3ª edición, otorgado por el Grupo de Didáctica e Historia de la Física y la Química de las Reales Sociedades Españolas de Física y Química, y patrocinado por el Foro de la Industria Nuclear Española (julio de 2011), al presente trabajo.

## Bibliografía

1. M. Matteini, A. Moles. *La Química en la Restauración. Los materiales del arte pictórico*. Ed. Nerea. Donostia-San Sebastián. **2009**, pp. 19–26.
2. C. Garrido. “*El trazo oculto. Dibujos subyacentes en las tablas del Museo del Prado*”. Edición Museo del Prado. **2006**.
3. D. Bertani. “*El nacimiento de una pintura. De lo visible a lo invisible*”. Generalitat Valenciana. **2010**, pp. 40–47.
4. [www.museodelprado.es](http://www.museodelprado.es)
5. P. Montebello. *El Museo hoy y mañana*. Cátedra del Museo del Prado. A. Machado Libros. **2010**, pp. 134–158.
6. B. Fagan. *Grandes Inventos y Descubrimientos del Mundo Antiguo*. Ed. Blume. **2004**, pp. 76–78.
7. J. Davis. *Química. Una Ciencia Experimental*. Editorial Reverté. Barcelona. **1975**, pp. 37–45.
8. A. Pancorbo. *Guía del Prado*. Editada por el Ministerio de Cultura. **2009**, 57.
9. L. Iñigo. *Alquimia*. Ed. Nautilus. Madrid. **2010**, pp. 30–31.
10. J. Baroque. *La vida cotidiana en la Edad Media*. Dastin Ed. **2007**, 36.
11. J. Callejo. *Secretos Medievales*. Plaza Edición. Temas de Hoy. Madrid. **2006**, pp. 36–40.
12. R. Chang. *Química*. 6ª Edición. McGraw-Hill. **1999**, 820.
13. H. V. Roesky, K. Möckel. *Chemical Curiosities*. Ed. VCH. Germany. **1996**, pp. 298–299.
14. B. Z. Shkhashiri. *Chemical Demonstrations*. Vol I. The University of Wisconsin Press. Wisconsin. **1983**, pp. 43–45.
15. Real Decreto 563/2010, de 7 de Mayo, por el que se aprueba el Reglamento de Artículos Pirotécnicos (BOE 113 de 8/5/2010). Sec. I Art. 141.
16. L. Pauling. *Química General*. Ed. Aguilar. Madrid. **1977**, pp. 568–569.
17. J. Cherry. *Orfebres. Artesanos Medievales*. Ediciones Akal. Madrid. **1999**, pp. 24–32.
18. A. Domínguez, A. Pérez, J. Gallego. *Velázquez*. Ministerio de Cultura. Museo del Prado. **1999**, pp. 158–162.
19. J. Catalá. *Física General*. Ed. Saber. Valencia. **1980**, pp. 786–787.
20. S. Esteban. *La Química en el Renacimiento*. *An. Quím.* **2004**, 100 (3), 60–66.
21. P. Ball. *La Invención del Color*. Turner. Fondo de Cultura Económica. Madrid. **2003**, pp. 100–102.
22. I. Pellón. *Lavoisier y la Revolución Química*. *An. Quím.* **2002**, 98 (2), 40–49.



## XII Congreso Nacional de Materiales IBEROMAT XII

Universidad de Alicante  
Días 30 y 31 de Mayo y 1 de Junio de 2012  
<http://web.csidiomas.ua.es/congresos/CNMIM/index.html>



9<sup>th</sup> Spanish-Italian Symposium  
on Organic Chemistry  
**SISOC-IX**  
Tenerife  
February 10<sup>th</sup>-14<sup>th</sup> 2012  
<http://sisoc9.ull.es/>



## La marcha de los elementos químicos

Pascual Román Polo

**Resumen:** Con ocasión de celebrarse el Año Internacional de la Química en 2011, en el presente trabajo se propone un nuevo método –una marcha compuesta por 120 versos amétricos– para que los estudiantes de cualquier nivel de la enseñanza de todo el mundo puedan aprender en su lengua materna los nombres de los elementos químicos de la tabla periódica y sus símbolos, asociados con sus respectivos números atómicos de una forma simple, sistemática, rigurosa y divertida, y acumulando el conocimiento adquirido en cursos inferiores para edificar la base de los cursos superiores.

**Palabras clave:** Marcha, nombres, símbolos, elementos químicos, tabla periódica.

**Abstract:** On the occasion of the International Year of Chemistry in 2011, this paper proposes a new method –a march composed of 120 ammetrical verses– for students at all levels of education around the world to learn in their mother tongue the names of the periodic table chemical elements and their symbols, associated with their respective atomic numbers in a simple, systematic, rigorous, and fun way, and accumulating the knowledge acquired in lower grades to build the basis of higher grades.

**Keywords:** March, names, symbols, chemical elements, periodic table.

### Introducción

El aprendizaje de los nombres de los elementos químicos de la tabla periódica y sus símbolos es uno de los retos más difíciles con el que se enfrentan los estudiantes de la asignatura de química de todo el mundo en cualquier nivel de la enseñanza. Ante este desafío y según la pericia de sus profesores, los alumnos pueden adoptar dos posiciones extremas: admirar el aprendizaje de los elementos químicos de la tabla periódica u odiarlo. La tabla periódica de los elementos químicos es uno de los iconos de la ciencia más geniales que existen. Se dice que si se encontraran los miembros de una nave tripulada por terrícolas con otros procedentes de otro punto de nuestra galaxia o de galaxias vecinas, uno de los objetos culturales que intercambiarían serían ejemplares de la tabla periódica de los elementos químicos y en ambas se apreciarían grandes semejanzas. La tabla periódica, además de icono científico, es un juguete cultural donde se pueden aprender nociones de arte, filología, geografía, gramática, historia, lenguas –sobre todo, el inglés–, mitología, y otras habilidades y destrezas –como el manejo de los paquetes de programas del MS Office u OpenOffice y la navegación a través de

Internet–.<sup>1,2</sup> Para su enseñanza se pueden utilizar reglas nemotécnicas,<sup>3-8</sup> aprendizaje memorístico de grupos de elementos según sus propiedades químicas o físicas, juegos<sup>1,2,9</sup> y el empleo de canciones fáciles y no tan fáciles de retener, como la famosa canción “*The Elements*”, escrita e interpretada por Tom Lehrer.<sup>10,11</sup>

Con ocasión de celebrarse el Año Internacional de la Química en 2011, en el presente trabajo se propone un nuevo método –una marcha– para que los estudiantes de todo el mundo de cualquier nivel de la enseñanza puedan aprender cantando en su lengua materna los nombres de los elementos químicos de la tabla periódica y sus símbolos asociados con sus respectivos números atómicos de una forma sistemática, simple, rigurosa y divertida, acumulando el conocimiento adquirido en cursos inferiores para edificar la base de los cursos superiores.

### La construcción de la marcha de los elementos químicos

La canción de los elementos químicos compuesta e interpretada por Tom Leher y grabada por vez primera en julio de 1959 es muy divertida, pero muy difícil de recordar y cantar, sobre todo, por los estudiantes de los primeros cursos<sup>11</sup> (Tabla 1). Pensando en este soporte didáctico y recordando que en mis primeros años escolares aprendíamos la tabla de multiplicar cantando, se me ocurrió utilizar ambos recursos para elaborar una canción en forma de marcha que fuese fácil de recordar por los estudiantes de primaria y secundaria y con la ayuda de sus profesores aprendieran de forma amena, sistemática, sencilla y divertida, pero rigurosa, los nombres de los elementos químicos y sus símbolos asociados a su número atómico.

El pasado mes de junio, la IUPAC ha reconocido el descubrimiento de los elementos 114 y 116 y atribuido la prioridad conjuntamente a los laboratorios del Joint Institute for Nuclear Research, Dubna (Rusia) y Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore (EE UU),<sup>12</sup> quienes deben proponer los nombres de estos dos elementos químicos. En



P. Román Polo

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, Apartado 664, 48080 Bilbao.  
C-e: [pascual.roman@ehu.es](mailto:pascual.roman@ehu.es)

Recibido: 02/08/2011. Aceptado: 01/09/2011.

la actualidad, la IUPAC no ha reconocido los elementos de número atómico 113 y 118 y todavía faltan por ser reivindicados los elementos con  $Z = 115$  y  $117$ .<sup>13</sup>

Actualmente, la tabla periódica de los elementos consta de 118 elementos desde el  $Z = 1$  (hidrógeno, H) al  $Z = 118$  (ununocio, Uuo). Con el descubrimiento del elemento  $Z = 117$ , el 5 de abril de 2011,<sup>14</sup> se completaba el periodo séptimo de la tabla periódica. Para animar a los estudiantes a aprender los nombres de los elementos químicos hay que sugerirles que es muy fácil de asimilar, ya que sólo es necesario saber contar la serie de los números naturales del 1 al 118. A cada número (su número atómico,  $Z$ ) hay que asociarle un nombre distinto para cada elemento y a cada nombre un símbolo de una a tres letras. De este modo, tomando como guía los números atómicos se pueden ir aprendiendo poco a poco los nombres de los elementos de la tabla periódica en bloques de 4, 5 ó 10 versos.

La marcha de los elementos químicos está compuesta por treinta estrofas de cuatro versos amétricos (Tabla 2). Cada verso está formado por el número atómico del elemento, junto con su nombre y su símbolo deletreado por las letras que lo componen. De este modo, quedan asociados en una misma línea el número atómico, el nombre del elemento correspondiente y su símbolo. La letra y la música de esta marcha han sido registradas en el Registro Central de la Propiedad Intelectual de Vizcaya del Ministerio de Cultura con fecha de 27 de junio de 2011.

Los versos de la Tabla 2 se han dividido en cuatro grandes bloques: 1) Del hidrógeno ( $Z = 1$ ) al kriptón (36); 2) Del rubidio (37) al hafnio (72); 3) Del tántalo (73) al radio (88); y 4) Del actinio (89) al unbinilio (120). Sin embargo, se pueden

establecer otras divisiones con el fin de conseguir un mejor ritmo didáctico para los estudiantes.

En los primeros cursos de la enseñanza primaria se pueden aprender los 10 ó 20 primeros elementos cantando para lo cual Elena Ruiz Ortega ha compuesto la música que aparece en la Figura 1. La música se puede extender a todos los elementos de la tabla periódica. También se pueden asociar los elementos químicos en grupos de cinco o diez versos que se pueden cantar o recitar como si fuera la tabla de multiplicar (Tabla 3).

Una vez aprendidos los nombres de los primeros elementos en la lengua materna es muy difícil que se olviden por lo que se pueden añadir nuevos nombres de elementos químicos en los cursos siguientes. Tras una adecuada planificación, es posible que todos los estudiantes de un mismo nivel hayan adquirido el conocimiento de los nombres de los elementos químicos y sus símbolos asociados con sus respectivos números atómicos.

La ventaja que ofrece este método es que puede ser utilizado para aprender a contar y conocer los nombres de los elementos químicos y deletrear sus símbolos en otros idiomas con un mínimo esfuerzo. Por otra parte, no es necesario seguir la música aquí propuesta. Cada estudiante o grupo de estudiantes junto con sus profesores pueden utilizar otros ritmos como el rap,<sup>15</sup> canciones infantiles o populares, cantos regionales u otras músicas de fácil recuerdo.<sup>16</sup> Con algunos estudiantes de doctorado hemos realizado ensayos con los estribillos de “La cucaracha”, “Macarena” y otras canciones populares con resultados sorprendentes y muy divertidos. Estas y muchas otras canciones pueden encontrarse en YouTube.

Otra de las ventajas que tiene este método es que es de aplicación universal. Los estudiantes pueden emplear su lengua materna para el conocimiento de los nombres de los elementos químicos y una vez asimilados aplicarlo al aprendi-

**Tabla 1.** Letra de “The Elements” compuesta por Tom Lehrer.

There's antimony, arsenic, aluminum, selenium,  
and hydrogen and oxygen and nitrogen and rhenium,  
and nickel, neodymium, neptunium, germanium,  
and iron, americium, ruthenium, uranium,  
europium, zirconium, lutetium, vanadium,  
and lanthanum and osmium and astatine and radium,  
and gold and protactinium and indium and gallium, [gasp]  
and iodine and thorium and thulium and thallium.  
There's yttrium, ytterbium, actinium, rubidium,  
and boron, gadolinium, niobium, iridium,  
and strontium and silicon and silver and samarium,  
and bismuth, bromine, lithium, beryllium, and barium.  
There's holmium and helium and hafnium and erbium,  
and phosphorus and francium and fluorine and terbium,  
and manganese and mercury, molybdenum, magnesium,  
dysprosium and scandium and cerium and cesium,  
and lead, praseodymium, and platinum, plutonium,  
palladium, promethium, potassium, polonium,  
and tantalum, technetium, titanium, tellurium, [gasp]  
and cadmium and calcium and chromium and curium.  
There's sulfur, californium, and fermium, berkelium,  
and also mendelevium, einsteinium, nobelium,  
and argon, krypton, neon, radon, xenon, zinc, and  
rhodium,  
and chlorine, carbon, cobalt, copper, tungsten, tin,  
and sodium.  
These are the only ones of which the news has come  
to Harvard,  
and there may be many others, but they haven't been  
discovered.

## Marcha de los elementos químicos

Lyrics by: Pascual Román Polo

Music by: Elena Ruiz Ortega

The image shows a musical score for a march. It consists of four systems of music, each with a treble and bass clef staff. The lyrics are written below the notes. The lyrics are in Spanish and correspond to the lyrics in Table 1. The music is in a 2/4 time signature and has a simple, rhythmic melody.

**Figura 1.** Música de la “Marcha de los elementos químicos” compuesta por Elena Ruiz Ortega.

**Tabla 2.** Letra de la “Marcha de los elementos químicos” compuesta por Pascual Román Polo en cuartetos.

<b>Marcha de los elementos químicos</b> <b>Letra de: Pascual Román Polo</b> <b>Bilbao, 27 de junio de 2011</b>	
<b>Del hidrógeno (Z = 1) al kriptón (36)</b>	
Uno, hidrógeno, hache, dos, helio, hache e, tres, litio, ele i, cuatro, berilio, be e.	Sesenta y uno, prometio, pe eme, sesenta y dos, samario, ese eme, sesenta y tres, europio, e u, sesenta y cuatro, gadolinio, ge de.
Cinco, boro, be, seis, carbono, ce, siete, nitrógeno, ene, ocho, oxígeno, o.	Sesenta y cinco, terbio, te be, sesenta y seis, disprosio, de i griega (o ye), sesenta y siete, holmio, hache o, sesenta y ocho, erbio, e erre.
Nueve, flúor, efe, diez, neón, ene e, once, sodio, ene a, doce, magnesio, eme ge.	Sesenta y nueve, tulio, te eme, setenta, iterbio, i griega (o ye) be, setenta y uno, lutecio, ele u, setenta y dos, hafnio, hache efe.
<b>Del tántalo (73) al radio (88)</b>	
Trece, aluminio, a ele, catorce, silicio, ese i, quince, fósforo, pe, dieciséis, azufre, ese.	Setenta y tres, tántalo, te a, setenta y cuatro, wolframio, uve doble, setenta y cinco, renio, erre e, setenta y seis, osmio, o ese.
Diecisiete, cloro, ce ele, dieciocho, argón, a erre, diecinueve, potasio, ka, veinte, calcio, ce a.	Setenta y siete, iridio, i latina erre, setenta y ocho, platino, pe te, setenta y nueve, oro, a u, ochenta, mercurio, hache ge.
Veintiuno, escandio, ese ce, veintidós, titanio, te i, veintitrés, vanadio, uve, veinticuatro, cromo, ce erre.	Ochenta y uno, tulio, te ele, ochenta y dos, plomo, pe be, ochenta y tres, bismuto, be i latina, ochenta y cuatro, polonio, pe o.
Veinticinco, manganeso, eme ene, veintiséis, hierro, efe e, veintisiete, cobalto, ce o, veintiocho, níquel, ene i.	Ochenta y cinco, astato, a te, ochenta y seis, radón, erre ene, ochenta y siete, francio, efe erre, ochenta y ocho, radio, erre a.
<b>Del rubidio (37) al hafnio (72)</b>	
Veintinueve, cobre, ce u, treinta, cinc, zeta ene, treinta y uno, galio, ge a, treinta y dos, germanio, ge e.	<b>Del actinio (89) al unbinilio (120)</b>
Treinta y tres, arsénico, a ese, treinta y cuatro, selenio, ese e, treinta y cinco, bromo, be erre, treinta y seis, kriptón, ka erre.	Ochenta y nueve, actinio, a ce, noventa, torio, te hache, noventa y uno, protactinio, pe a, noventa y dos, uranio, u.
	Noventa y tres, neptunio, ene pe, noventa y cuatro, plutonio, pe u, noventa y cinco, americio, a eme, noventa y seis, curio, ce eme.
Treinta y siete, rubidio, erre be, treinta y ocho, estroncio, ese erre, treinta y nueve, itrio, i griega (o ye), cuarenta, circonio, zeta erre.	Noventa y siete, berkelio, be ka, noventa y ocho, californio, ce efe, noventa y nueve, einstenio, e ese, cien, fermio, efe eme.
Cuarenta y uno, niobio, ene be, cuarenta y dos, molibdeno, eme o, cuarenta y tres, tecnecio, te ce, cuarenta y cuatro, rutenio, erre u.	Ciento uno, mendelevio, eme de, ciento dos, nobelio, ene o, ciento tres, lawrencio, ele erre, ciento cuatro, rutherfordio, erre efe.
Cuarenta y cinco, rodio, erre hache, cuarenta y seis, paladio, pe de, cuarenta y siete, plata, a ge, cuarenta y ocho, cadmio, ce de.	Ciento cinco, dubnio, de be, ciento seis, seaborgio, ese ge, ciento siete, bohrio, be hache, ciento ocho, hassio, hache ese.
Cuarenta y nueve, indio, i ene, cincuenta, estaño, ese ene, cincuenta y uno, antimonio, ese be, cincuenta y dos, telurio, te e.	Ciento nueve, meitnerio, eme te, ciento diez, darmstadtio, de ese, ciento once, roentgenio, erre ge, ciento doce, copernicio, ce ene.
Cincuenta y tres, yodo, i latina, cincuenta y cuatro, xenón, equis e, cincuenta y cinco, cesio, ce ese, cincuenta y seis, bario, be a.	Ciento trece, ununtrio, u u te, ciento catorce, ununquadrio, u u cu, ciento quince, ununpentio, u u pe, ciento dieciséis, ununhexio, u u hache.
Cincuenta y siete, lantano, ele a, cincuenta y ocho, cerio, ce e, cincuenta y nueve, praseodimio, pe erre, sesenta, neodimio, ene de.	Ciento diecisiete, ununseptio, u u ese, ciento dieciocho, ununoctio, u u o, ciento diecinueve, ununenio, u u e, ciento veinte, unbinilio, u be ene.



zaje de los números, los nombres de los elementos y deletrear sus símbolos en otros idiomas.

Este método no sólo es válido para los jóvenes estudiantes, también es de utilidad para todas aquellas personas interesadas –tengan o no relación con la Química– en mejorar su memoria tratando de aprender los nombres de los elementos químicos y sus símbolos y sus respectivos números atómicos.

**Tabla 3.** Letra de los primeros veinte elementos químicos en estrofas de diez versos.

#### Marcha de los elementos químicos

##### Del hidrógeno ( $Z = 1$ ) al calcio (20)

Uno, hidrógeno, hache,  
dos, helio, hache e,  
tres, litio, ele i,  
cuatro, berilio, be e,  
cinco, boro, be,  
seis, carbono, ce,  
siete, nitrógeno, ene,  
ocho, oxígeno, o,  
nueve, flúor, efe,  
diez, neón, ene e.

Once, sodio, ene a,  
doce, magnesio, eme ge,  
trece, aluminio, a ele,  
catorce, silicio, ese i,  
quince, fósforo, pe,  
dieciséis, azufre, ese,  
diecisiete, cloro, ce ele,  
dieciocho, argón, a erre,  
diecinueve, potasio, ka,  
veinte, calcio, ce a.

#### Bibliografía

1. P. Román Polo, XXXI Reunión Bienal de la RSEQ, Com. G9-O2, **2007**, p. 221.
2. P. Román Polo, Jornada sobre “Aprendizaje activo de la Física y la Química”, **2007**, 35–42, <http://bit.ly/oIrMdH>, visitada el 01/08/2011.
3. C. Olive, D. Riffont, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 1489.
4. J. R. Hara, G. R. Stanger, D. A. Leony, S. S. Renteria, A. Carrillo, K. Michael, *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 1918.
5. T. Chambers, J. Arab, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 1761.
6. M. N. Quigley, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 138–140.
7. W. Covey, *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 1089.
8. L. W. Clark, *J. Chem. Educ.* **1959**, *36*, 57.
9. T. J. Cossairt, W. T. Grubbs, *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 841–842.
10. T. Lehrer, Música de “The Elements”, <http://bit.ly/oOoT3m>, <http://bit.ly/qLHpNK>, visitadas el 01/08/2011.
11. T. Lehrer, Letra de “The Elements”, <http://bit.ly/qPFFmR>, <http://bit.ly/qctu3C>, visitadas el 01/08/2011.
12. R. C. Barber, P. J. Karol, H. Nakahara, E. Vardaci, E. W. Vogt, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1485–1498.
13. D. Shiga, *NewScientist, Physics & Math*, 07/06/2011, <http://bit.ly/mTgHL6>, visitada el 01/08/2011.
14. Y. Ts. Oganessian, F. Sh. Abdullin, P. D. Bailey, D. E. Benker, M. E. Bennett, S. N. Dmitriev, J. G. Ezold, J. H. Hamilton, R. A. Henderson, M. G. Itkis, Yu. V. Lobanov, A. N. Mezentsev, K. J. Moody, S. L. Nelson, A. N. Polyakov, C. E. Porter, A. V. Ramayya, F. D. Riley, J. B. Roberto, M. A. Ryabinin, K. P. Rykaczewski, R. N. Sagaidak, D. A. Shaughnessy, I. V. Shirokovsky, M. A. Stoyer, V. G. Subbotin, R. Sudowe, A. M. Sukhov, Yu. S. Tsyganov, V. K. Utyonkov, A. A. Voinov, G. K. Vostokin, P. A. Wilk, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 142502 (1–4).
15. a) Elements Rap - YouTube, <http://bit.ly/ptIFsA>, visitada el 06/09/2011. b) Elements Rap - YouTube, by tommer419. <http://bit.ly/ng2WRp>, visitada el 06/09/2011.
16. Periodic Table Song by Peter Weatherall. <http://bit.ly/hvPK>, visitada el 06/09/2011.

# La Conferencia Solvay de 1911: un hito en el desarrollo de la Física Cuántica

Gabriel Pinto Cañón, María Teresa Martín Sánchez, Manuela Martín Sánchez

**Resumen:** En el año 2011 se cumple el centenario del comienzo de las Conferencias Solvay (*Conseils Solvay*, en francés), dado que la primera tuvo lugar entre el 29 de octubre y el 4 de noviembre de 1911. Estas reuniones, sin duda, han sido de gran importancia para el avance de las ciencias, fundamentalmente de la Física y de la Química. En este trabajo se realiza una breve recapitulación de la primera de ellas. Como afirman diversos autores, este evento se podría considerar como un hito importante en el desarrollo de la teoría cuántica, ya que la mayoría de los fundadores de esta parte de la Física coincidieron en la reunión.

**Palabras clave:** Historia de la Química y de la Física, Física Cuántica, Conferencias Solvay, Filosofía de la ciencia.

**Abstract:** The year 2011 is the centenary of the first of Solvay Conferences (*Conseils Solvay*, in French), that took place from October 29 to November 4, 1911. These meetings have undoubtedly been of great importance to the advancement of science, mainly Physics and Chemistry. The objective of this work is to make a brief history of the first Solvay Conference. As stated by several authors this meeting could be considered as an important milestone in quantum theory since most of the parents of this part of Physics have been there.

**Keywords:** Chemistry and Physics history, Quantic Physics, Solvay Conferences, Science philosophy.

## Introducción

Si el Primer Congreso Internacional de Químicos, celebrado del 3 al 5 de septiembre de 1860 en la ciudad alemana de Karlsruhe, supuso un aporte fundamental para el avance de la Química como ciencia,<sup>1</sup> podemos considerar que la primera Conferencia Solvay, celebrada en 1911 en Bruselas, sentó las bases para desarrollar la Física Cuántica aunque, sin duda, la consolidación definitiva de esta materia se produjo a partir de la Conferencia Solvay celebrada en 1927.

La Física Clásica, bien desarrollada y admitida a finales del siglo XIX, incluye la Mecánica Clásica o newtoniana, la Termodinámica, la teoría atómica de los gases, y la teoría de Maxwell de la electricidad, el magnetismo y la radiación electromagnética. Pero, en el último cuarto de dicho siglo, una serie de resultados experimentales no encontraban explicación por ese conjunto de teorías establecidas. Estos resultados condujeron, ya en el siglo XX, al desarrollo de la teoría cuántica y de la teoría de la relatividad.



G. Pinto



Mª. T. Martín



M. Martín

E.T.S. de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid, José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid.  
Sección de Didáctica e Historia de la Física y la Química, Reales Sociedades Españolas de Química y de Física.  
C-e: [gabriel.pinto@upm.es](mailto:gabriel.pinto@upm.es)

Recibido: 04/11/2010. Aceptado: 16/02/2011.

Un fracaso de la Física Clásica fue la predicción de valores incorrectos de calores específicos para moléculas por aplicación de la teoría cinética de los gases. Otro fracaso era su incapacidad para explicar la distribución de energía radiante de un cuerpo negro en función de la frecuencia de radiación.<sup>2</sup>

En junio de 1900, John William Strutt, conocido como lord Rayleigh, estudiando la distribución de frecuencias de radiación del cuerpo negro a una temperatura, deducía que la cantidad de energía radiante aumentaría sin límite al hacerlo la frecuencia. Sin embargo, se sabía de forma experimental que se alcanzaba un valor máximo a una determinada frecuencia, que luego disminuía hacia cero al aumentar la frecuencia. En octubre de ese mismo año, Max Planck anunció el descubrimiento de una fórmula empírica que se ajustaba de forma bastante exacta a la distribución espectral de la radiación emitida a distintas temperaturas por un pequeño orificio hecho en la pared de un horno (forma práctica de obtener el cuerpo negro<sup>3</sup>). Un par de meses más tarde, el mismo Planck presentó una teoría que explicaba su fórmula empírica, para lo que introdujo la hipótesis de que los átomos del cuerpo negro podían emitir energía electromagnética de frecuencia  $\nu$ , sólo en cantidades de  $h \cdot \nu$ , que denominó *quantum* (cuanto, del latín *quantum*, en plural *quanta*, que representa una cantidad de algo), donde  $h$  es una constante (hoy día conocida como constante de Planck) con dimensiones de energía por tiempo. Así, mientras que en la Física Clásica un sistema puede ganar o perder cualquier cantidad de energía, por ser ésta una variable continua, la emisión de radiación del cuerpo negro suponía que la energía, en ese caso, estaba cuantizada, porque sólo podía tomar ciertos valores.

El concepto de cuantización de la energía suponía una desviación tan revolucionaria de la Física Clásica, que el mismo Planck, como la mayor parte de los físicos de entonces, era sumamente renuente a aceptarlo.

En 1905, Einstein explicó el efecto fotoeléctrico por extensión del concepto de Planck de cuantización de la ener-

gía de la radiación electromagnética, y propuso que la luz podía considerarse constituida por entes corpusculares (cuantos) con energía  $h \cdot \nu$  para cada cuanto. Como es bien sabido, estos cuantos se denominaron más tarde fotones.

Entre 1900 y 1926 el concepto de cuantización de la energía se fue extendiendo a todos los sistemas microscópicos. Lo consideraba la teoría de Niels Bohr, formulada en 1913, para el átomo de hidrógeno, así como la que elaboró Louis de Broglie (1925) para interpretar los espectros de átomos con más de un electrón (donde fracasaba la extensión de la teoría de Bohr). Según de Broglie, la materia también posee una dualidad onda-corpúsculo, como la luz, y el comportamiento ondulatorio se manifiesta en niveles de energía cuantizados de los electrones que forman los átomos y las moléculas. Se ponía de manifiesto que los electrones (y en general las partículas microscópicas) no obedecen las leyes de la Mecánica Clásica, formulada a partir del comportamiento observado de los objetos macroscópicos.

En este trabajo se realiza una breve recapitulación de la Conferencia Solvay, celebrada en 1911, que constituyó un hito importante en el desarrollo de la teoría cuántica ya que algunos fundadores significativos de esta parte de la Física coincidieron en ella.

## Las Conferencias Solvay

Ernest Solvay<sup>4</sup> (1838-1922) fue un químico industrial belga que a los 21 años comenzó a trabajar en la industria química de un tío suyo, donde ideó un método alternativo al de Leblanc de obtención del carbonato de sodio (sosa), esencialmente mediante la invención de la denominada “torre Solvay”. Una enfermedad le había impedido cursar estudios universitarios pero, de forma autodidacta, adquirió profundos conocimientos de Física y de Química. En la Figura 1 se muestra uno de sus retratos más conocidos. En 1863, con la ayuda de su hermano Alfred, estableció su primera fábrica y, una vez perfeccionado el método, adquirió una gran fortuna.

Como gran filántropo, parte de su fortuna la invirtió en promover el avance de la ciencia. En cierta ocasión comentó: “siempre he tratado de servir a la ciencia, porque la amo y la veo como una promesa de progreso para la humanidad.”<sup>4</sup> En este sentido, fundó varios institutos de investigación: de Fisiología (1895), de Sociología (1901), de Física (1912) y de Química (1913), así como la conocida Escuela de Negocios (1903) de Bruselas. Algunos de estos Centros, hoy día, están integrados en la institución *International Solvay Institutes Brussels*.<sup>5</sup> La variedad de institutos creados responde a su idea original de que los problemas políticos y sociales sólo podrían solucionarse por aplicación de los métodos racionales de la ciencia. Ese amor a la ciencia fue lo que le llevó a organizar la primera Conferencia Solvay (con el título de “*La théorie du rayonnement et les quanta*”), en 1911, como lo dice expresamente en la carta que dirigió a importantes científicos para invitarles a participar.

Las Conferencias Solvay, también conocidas como Congresos o Consejos Solvay (en francés *Conseils Solvay*), son unos de los eventos más conocidos sobre Física y Química, dado que en ellas se han reunido los mejores científicos de estos ámbitos del saber en el último siglo. Se suelen convocar en ciclos de tres años, en los que se celebra una

Conferencia de Física (como la de 1911) el primer año, una de Química (iniciadas en 1922) el año siguiente, y el tercer año no se prepara ninguna.<sup>5</sup> Un comité científico internacional define un tema general y la selección del director (*chair*), destacando el énfasis que se dará a las discusiones sobre las presentaciones. Sólo se puede participar por invitación, si bien, desde 2005, algunas sesiones están abiertas a un público más amplio. Hasta la fecha se han celebrado 24 conferencias de Física y 22 de Química.

## Preparación de la Conferencia

La carta de invitación a la Conferencia de 1911,<sup>5,6</sup> de la que se muestra un fragmento de la remitida a H. Poincaré en la Figura 2, se titula: *Invitation à un “Conseil scientifique international pour élucider quelques questions d’actualité des théories moléculaires et cinétiques”*.

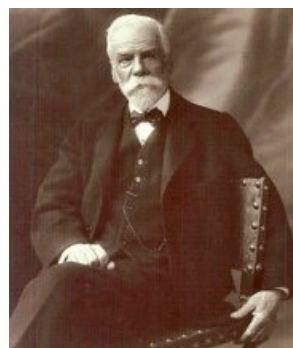


Figura 1. Fotografía de Ernest Solvay (1838-1922).

En dicho documento, Solvay explica que se necesita un cambio de la teoría clásica molecular y de la teoría cinética porque los resultados experimentales no están de acuerdo con ellas. Hace alusión a que Planck y Einstein indican que las contradicciones desaparecen si se ponen ciertos límites a los movimientos de los electrones y de los átomos en las oscilaciones en torno a una posición (*teoría de los grados de energía*). Pero recalca que ello se aleja considerablemente de las ecuaciones de movimiento de los puntos materiales, por lo que su aceptación implicaría una reforma importante de teorías físicas fundamentales.

Indica que, con ánimo de resolver el dilema, ha pensado que lo mejor sería celebrar una reunión conjunta de investigadores para trabajar sobre estas cuestiones y, al menos, poder sentar las bases del problema aunque no se llegara a su resolución total. Por ello, señala que decidió enviar una invitación a algunos investigadores, para celebrar una reunión, en Bruselas, desde el 29 de octubre al 4 de noviembre de 1911. Según se citan en la carta, los invitados fueron (se señalan las abreviaturas de nombres y la indicación de países del documento original):

*Jeans, Larmor, lord Rayleigh, Rutherford, Schuster, J. J. Thomson (Inglaterra);*

*Nernst, Planck, Rubens, Sommerfeld, Warburg, W. Wien (Alemania);*

*Brillouin, Madame Curie, Langevin, Perrin, H. Poincaré (Francia);*



*Einstein, Hasenöhrl (Austria);  
Kamerlingh Onnes, Van der Waals (Holanda);  
Knudsen (Dinamarca);*

Informa que el presidente será el Sr. Lorentz (Holanda); y los Secretarios los señores R. Goldschmidt (Bélgica) y de Broglie (Francia).

En la carta de invitación se hace una relación de los temas que se tratarán:

- *Dedución de la fórmula de Rayleigh sobre la radiación.*
- *Comparación de la teoría cinética de los gases perfectos con los resultados experimentales.*
- *Aplicación de la teoría cinética a las emulsiones.*
- *La teoría cinética del calor específico por Clausius, Maxwell y Boltzmann.*
- *Ley de la radiación y la teoría de los niveles de energía ("Quantenhypothese").*
- *El calor específico y la teoría de grados.*
- *Aplicación de la teoría de los grados a una serie de problemas de naturaleza física.*
- *Aplicación de la teoría de los grados a una serie de problemas de naturaleza fisicoquímica y química.*

Se añade que se ha pedido a especialistas de estos temas que redacten un informe de cómo está la situación. El informe se debía redactar en francés, inglés o alemán y se intentaría enviar a todos los participantes antes de que terminara septiembre.

Solvay indica en la carta que, aunque no es especialista en el tema, como se ha dedicado a profundizar en conocer las causas de la gravedad, la estructura y el funcionamiento de la materia, al comienzo de la Conferencia haría un resumen para intentar centrar el tema. Señalaba además que cualquier sugerencia sobre la reunión se debería dirigir a Nernst.

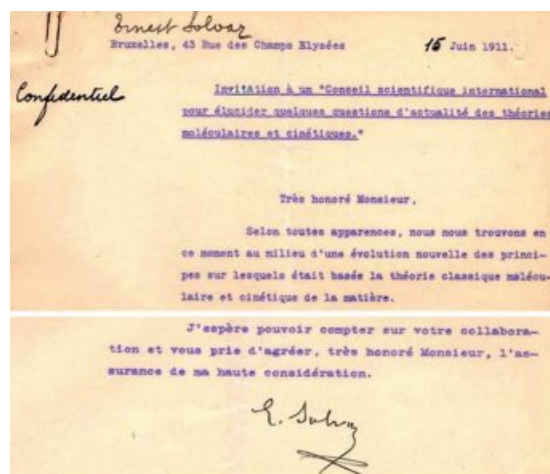
Llama la atención que no invitara a investigadores de Estados Unidos y que, por otra parte, hubiera un predominio de ingleses y alemanes. Parece bastante claro que fue Nernst el que decidió a quiénes se debía invitar, salvo algunos químicos belgas que fueron invitados por Solvay. Sin duda, Nernst cuyo interés fundamental era la teoría cuántica, especialmente la teoría cuántica de Einstein sobre los calores específicos, fue el alma de la organización del evento.

De los invitados, no asistieron Van der Waals, Schuster, Thomson, lord Rayleigh ni Larmor. Este último contestó que no acudiría porque no estaba al corriente de la teoría cuántica.<sup>7</sup>

Nernst escribió a Solvay sobre esta reunión que pretendía organizar para poner orden en las nuevas teorías y opinaba que se necesitaba "una reformulación revolucionaria de la teoría cinética: esta concepción de los cuantos de energía es tan extraña a las ecuaciones del movimiento que se utilizaban anteriormente que su aceptación debe ir acompañada de una amplia reforma de nuestra intuición fundamental".<sup>8</sup>

Planck, en una carta dirigida a Nernst, opinaba que en la invitación sobrabran demasiados, que el problema se habría resuelto mejor y habría sido más efectivo con un grupo mucho menos numeroso, sobre todo si se restringía a la Física Cuántica. Pensaba que sólo Nernst, Einstein, Lorentz, Wien, Larmor y él mismo estaban interesados en este tema.

Incluso opinaba que se debía esperar a que el tema estuviera más consolidado.<sup>9</sup>



**Figura 2.** Fragmentos (principio y final) de la carta de invitación a la Conferencia Solvay de 1911.

Nernst creía que podía haber un par de docenas de físicos involucrados en el tema, de los que sólo la mitad serían teóricos, estando entre los más importantes Planck, Einstein y Lorentz. Entre los experimentalistas incluía a especialistas en el tema del átomo como Marie Curie y Rutherford y, entre los investigadores del fenómeno del calor, a Kamerlingh Onnes y Rubens. A Planck no le gustó mucho la idea, pensando que más que una reunión científica importante serían unos días de asueto en Bruselas.<sup>4</sup>

Las sesiones se celebraron en Bruselas, en el elegante Hotel Metropole y en el Instituto de Fisiología fundado por Solvay. El edificio del Instituto, donde se sucedieron posteriores Conferencias Solvay, como la célebre de 1927, forma parte, en la actualidad, del *Lycée Émile Jacqmain*. Se recogen fotografías de estos dos edificios en las Figuras 3 y 4. A título anecdótico, se recomienda la audición de la canción *Bruxelles*, de Jacques Brel, donde recoge el ambiente de la Bruselas de principios de siglo XX, aquel tiempo en que esta ciudad "bruseleaba".<sup>10</sup>

## Participantes en la Conferencia

Existen bastantes trabajos donde se detallan diversos aspectos de la Conferencia.<sup>9,11-15</sup> De los veintitrés participantes, la mayoría eran científicos de primera fila y fueron autores de algunas de las teorías que cambiaron la visión del mundo. Suponemos que algunos de ellos estaban por su relación con Solvay, como los dos secretarios, Robert Goldschmidt, (1877-1935) y Maurice de Broglie (1875-1960), Édouard Herzen (1877-1936) y Georges Hostelet (1875-1960).

El más conocido de este grupo es Maurice de Broglie, hermano mayor de Louis de Broglie. A la muerte de su padre, en 1906, cuando Louis tenía sólo catorce años, fue su tutor y prácticamente lo adoptó como hijo; sólo había tenido una hija que falleció con seis años. Aunque al principio Maurice se graduó en la Escuela Naval, en 1904 dejó la Marina y se dedicó a la ciencia, trabajando con Langevin y doctorándose, en 1908, en el Colegio de Francia de París. Junto con Langevin, fue el autor de las actas de la Conferencia.

En un segundo grupo consideramos a aquellos participantes que no eran muy conocidos, pero trabajaban con científicos relevantes y fueron bastante activos en las discusiones. En este grupo están Friedrich Hasenöhl (1874-1915) que trabajaba con Lorentz, y Frederick Lindemann (1886-1957), físico y político inglés que trabajaba con Nernst en calores específicos y que llegó a ser consejero de Winston Churchill. También está Louis Marcel Brillouin (1854-1948), autor de varios trabajos teóricos y experimentales relacionados con la teoría cinética de los gases, Termodinámica, Física de la materia condensada y Mecánica Cuántica. Algún autor refiere la presencia del hijo de Brillouin, Léon Brillouin (1889-1969), que sí estuvo en la Conferencia Solvay de 1927, pero no en la de 1911.<sup>14</sup>



**Figura 3.** Postal de los años veinte del pasado siglo, donde se muestra el Hotel Metropole, en la plaza de Brouckère de Bruselas.



**Figura 4.** Aspecto actual del edificio del *Institute de Physiologie*.

En un tercer grupo incluimos a los investigadores que presentaron una ponencia, pero su participación en las discusiones fue escasa: James Hopwood Jeans (1877-1946), Martin Knudsen (1871-1949), Heinrich Rubens (1865-1922) y Emil Warburg (1846-1931).

Un apartado de la ponencia de Lorentz era “la hipótesis de Jeans”, que se había caracterizado por negar la ley de la radiación de Planck, pero que recibió una dura crítica de Poincaré por querer salvar los conceptos clásicos a toda costa. A Knudsen se le conoce por sus trabajos sobre la teoría cinético-molecular y sobre fenómenos de los gases a baja presión. Suponemos que Rubens y Warburg estaban invitados porque en los resultados de sus trabajos experimentales se inspiró Planck para llegar a la teoría de los cuantos. El primero traba-

jó sobre el espectro de la luz reflejada por metales y el segundo sobre calores específicos y radiaciones del cuerpo negro.

Con ponencia y muy activos en las discusiones, que ni eran ni fueron premios Nobel están Arnold Sommerfeld (1868-1951) y Paul Langevin (1872-1946). Sommerfeld, en 1916, extendió el modelo de Bohr a órbitas elípticas, introduciendo el número cuántico azimutal. Langevin estudió en Cambridge y presentó la tesis doctoral (1902) en la Sorbona, bajo la dirección de Pierre Curie. En 1905 publicó su teoría del paramagnetismo, fundada en propiedades de los electrones.

Ya eran Premios Nobel en 1911 Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928), Wilhelm Wien (1864-1928), Marie Curie (1867-1934) y Ernest Rutherford (1871-1937).<sup>16</sup> Los dos primeros fueron participantes muy activos en las discusiones y la participación de los otros dos fue mínima.

Lorentz había sido Premio Nobel de Física en 1902, junto con su colaborador Pieter Zeeman, por sus estudios sobre la influencia del magnetismo en la radiación. En especial, por el descubrimiento de la polarización de las líneas espectrales de una fuente luminosa debida a un campo magnético (efecto Zeeman). Con Poincaré, fue uno de los pioneros de la teoría de la relatividad.

Wien fue Premio Nobel de Física en 1911 por su descubrimiento sobre las leyes de la radiación del calor. Hizo la tesis doctoral sobre la difracción de la luz en los metales y la influencia de los metales en el color de la luz refractada. Combinó la fórmula de Maxwell con la Termodinámica para explicar la emisión de radiación del cuerpo negro.

Marie Curie había sido Premio Nobel de Física de 1903, con su marido Pierre Curie y Henry Becquerel, por el descubrimiento de la radiactividad espontánea. También recibió el Premio Nobel de Química, en el mismo año de la Conferencia, por el descubrimiento de los elementos radio y polonio, así como por sus investigaciones sobre la naturaleza y comportamiento de dichos elementos. Precisamente, la celebración del centenario de la concesión de este premio fue uno de los motivos para declarar 2011 como el Año Internacional de la Química. Fue la primera mujer Premio Nobel y la primera persona que tuvo dos de estas distinciones.

Rutherford fue Premio Nobel de Química 1908 por sus experimentos sobre desintegración de los elementos y la química de los materiales radiactivos.

Fueron Premios Nobel después de 1911: Heike Kamerlingh Onnes (1853-1926), Max Planck (1858-1947), Walther Nernst (1864-1941), Jean Perrin (1870-1942) y Albert Einstein (1879-1955).<sup>16</sup> Todos ellos presentaron ponencias en la Conferencia.

Kamerlingh Onnes fue Premio Nobel de Física en 1913 por sus investigaciones sobre las propiedades de los cuerpos a bajas temperaturas, en especial del helio líquido. Partiendo de los trabajos e ideas de Van der Waals, estudio las propiedades de los gases y líquidos a distintas temperaturas y distintas presiones. También descubrió la superconductividad de los metales a temperaturas próximas al cero absoluto.

Max Planck fue Premio Nobel de Física de 1918 por su contribución a la teoría cuántica. Estudió la teoría del calor y descubrió principios que ya había enunciado Gibbs pero que eran desconocidos por no haberse divulgado. Como ya se ha indicado, en 1900 realizó importantes aportaciones para explicar la emisión de radiación electromagnética del cuerpo

negro e introdujo la necesidad de considerar la cuantización de la energía. Fue de los primeros en reconocer la teoría de la relatividad de Einstein, con quien tuvo una gran amistad desde la Conferencia de 1911.

Nernst fue Premio Nobel de Química de 1920 como reconocimiento a sus trabajos en Termodinámica. Trabajó también en Electroquímica y en Química del estado sólido. Descubrió la ecuación que lleva su nombre y desarrolló una teoría osmótica para explicar y determinar el potencial de los electrodos.

Perrin fue Premio Nobel de Física de 1926 por sus trabajos sobre la estructura discontinua de la materia, en especial por el descubrimiento del equilibrio de sedimentación. En 1895 demostró que los rayos catódicos estaban formados por corpúsculos de carga negativa y en 1908 calculó de forma exacta el número de Avogadro.

Einstein fue Premio Nobel de Física 1921 por su contribución a la Física Teórica, en especial por su interpretación del efecto fotoeléctrico.

Nos quedaría por reseñar que Henri Poincaré (1854-1912) es considerado como uno de los últimos genios universales, por su extenso dominio de varias materias. Concibió la teoría de la relatividad especial antes que Einstein y en su legado matemático encontramos indicios de la teoría del caos.

En la fotografía de la Figura 5, ampliamente difundida, ya que aparece con profusión en libros y páginas Web, figuran los asistentes a la Conferencia, en una sesión celebrada en el Hotel Metropole. Está tomada, como en posteriores Conferencias Solvay, por el fotógrafo francés Benjamin Coupré.

## Temas tratados en la Conferencia

### Presentación

Las actas de la Conferencia fueron publicadas en francés por Langevin y M. de Broglie, en 1912,<sup>11</sup> y recogen los discursos de apertura de Solvay, Lorentz y Nernst, las ponencias con sus discusiones posteriores, las conclusiones finales y las palabras de clausura de Solvay. En la Figura 6 se muestra su portada. El hecho de que fueran traducidas al alemán, en 1914, por Eucken, colaborador de Nernst, hizo que se divulgaran ampliamente entre los científicos de la época.

Solvay, en la presentación, indicó que la idea de la Conferencia fue de Nernst y que podrían mantener la propuesta de la carta de la convocatoria y dedicarse al estudio “gravito-material”, palabra que él había “inventado” para referirse al tema de la reunión. Su idea era llegar al conocimiento exacto y definitivo de los constituyentes del universo. Terminó diciendo que si la experimentación le daba la razón se confirmaría que “el razonamiento avanza con la experiencia y se induciría menos a error que el razonamiento después de la experiencia”.

Le cedió la palabra a Lorentz,<sup>11</sup> que dijo: “*En tal estado de cosas, la bella hipótesis de los elementos de energía, lanzada por primera vez por el Sr. Planck y aplicada a numerosos fenómenos por el Sr. Einstein, el Sr. Nernst y otros, ha sido un precioso rayo de luz. Nos ha abierto perspectivas inesperadas e incluso aquellos que la contemplan con una cierta desconfianza deben reconocer su importancia y su fecundidad. Esta hipótesis bien merece ser el tema principal de nuestras discusiones y, cierta-*

*mente, el autor de esta nueva hipótesis y aquellos que han contribuido a su desarrollo merecen que les rindamos un sincero homenaje”.*



*Sentados (de izquierda a derecha):* Walther Nernst, Louis Marcel Brillouin, Ernest Solvay, Hendrik Antoon Lorentz, Emil Warburg, Jean Baptiste Perrin, Wilhelm Wien, Marie Curie, y Henri Poincaré. *De pie (de izquierda a derecha):* Robert Goldschmidt, Max Planck, Heinrich Rubens, Arnold Sommerfeld, Frederick Lindemann, Maurice de Broglie, Martin Knudsen, Friedrich Hasenöhr, Georges Hostelet, Édouard Herzen, James Hopwood Jeans, Ernest Rutherford, Heike Kamerlingh Onnes, Albert Einstein y Paul Langevin.

**Figura 5.** Asistentes a la Conferencia Solvay de 1911.

A continuación, Lorentz hizo una relación de las objeciones que se ponían a las nuevas ideas cuánticas. Por una parte, estaban en contradicción con teorías vigentes y por otra, necesitaban mucho más rigor y precisión para poderse considerar correctas. Opinaba que la forma de trabajar en la reunión sería examinar las distintas propuestas; lo mismo las que parecían más prudentes que las que parecían más novedosas, para intentar distinguir lo accesorio de lo fundamental.

Para terminar la presentación, intervino Nernst, diciendo que esperaba que la reunión sirviera para poner orden en los conocimientos de la Física lo mismo que la reunión de Karlsruhe (1860) supuso el comienzo de la Química moderna. Hizo un resumen de lo que se logró para la Química en dicha reunión, donde se puso orden en aspectos como formulación y pesos atómicos. Concluyó diciendo que “*las ideas fundamentales y novedosas de Planck y Einstein deben servir de base para nuestras discusiones, pueden ser modificadas y elaboradas pero no pueden ser ignoradas*”.

Sin duda, el alma de la Conferencia fue Lorentz que, además de poseer una gran inteligencia y excelentes dotes personales, dominaba varios idiomas. Se presentaron en total doce ponencias que, por orden de publicación en las actas, son:

- Lorentz: “*Aplicación a la radiación del teorema de equipartición de la energía*”.
- Jeans: “*La teoría cinética del calor específico según Maxwell y Boltzmann*”.
- Warburg: “*Verificación experimental de la fórmula de Planck para la radiación del cuerpo negro*”.



- Rubens: “Verificación de la fórmula de la radiación de Planck en el dominio de las longitudes de onda grandes”.
- Planck: “La ley de radiación del cuerpo negro y la hipótesis de las cantidades elementales de acción”.
- Knudsen: “La teoría cinética y las propiedades de los gases perfectos”.
- Perrin: “Las pruebas de la realidad molecular; estudio especial de las emulsiones”.
- Nernst: “Aplicación de la teoría de los cuantos (quanta) a diversos problemas fisicoquímicos”.
- Kamerlingh Onnes: “Sobre las resistencias eléctricas”.
- Einstein: “El estado actual del problema de los calores específicos”.
- Sommerfeld: “Aplicación de la teoría del elemento de acción a los fenómenos moleculares no periódicos”.
- Langevin: “La teoría cinética del magnetismo y de los magnetones”.



Figura 6. Portada de la edición de las Actas de la Conferencia.

### Tema central: Teoría de la radiación

Lorentz, en su intervención, aunque no trató el tema de la hipótesis cuántica, hizo un importante y extenso análisis de las dificultades que surgirían al aplicar la Mecánica estadística del equilibrio a la radiación y sugirió algunas formas de evitarlas.

Rayleigh no fue a la reunión, como se indicó anteriormente, pero envió una carta que se leyó y se discutió, en la que opinaba que la cuantización de Planck era un método que no proporcionaba “una imagen de la realidad”. Consideraba que los datos experimentales no implicaban el abandono de las ideas de Boltzmann y Jeans.

Las intervenciones de Lorentz, Rayleigh y Jeans fueron intentos de admitir las ideas de Planck sin tener que recurrir a la hipótesis cuántica. Jeans habla de introducir la idea de “términos efectivos” para imitar el número de estados permitidos en un sistema clásico.<sup>11</sup>

Este procedimiento resultaba tan fuera de lugar y tan artificial que recibió una fuerte crítica de Poincaré: “Jeans podrá decir que no importa la constatación experimental, pero esto no es la regla de las teorías físicas”.

Einstein, en su ponencia, recogió parte de sus trabajos anteriores de 1907, incorporando nuevos datos experimentales que, fundamentalmente, se debían a Nernst. Indicó: “consideremos de nuevo la explicación de la diferencia entre las variaciones teórica y experimental del calor específico con la temperatura. En mi opinión, esta diferencia se debe a que las oscilaciones térmicas de los átomos están muy alejadas de ser monocromáticas; tales oscilaciones no poseen una frecuencia determinada, sino todo un espectro de frecuencias”.

La segunda parte de su ponencia se refiere a “consideraciones teóricas sobre la hipótesis de los cuantos” y dice que la cuestión principal a contestar es: “¿Cómo se debe modificar la Mecánica para que esté de acuerdo con la ley de la radiación y con las propiedades térmicas de la materia?”.

Después de analizar las ideas de Planck y los datos experimentales de Nernst, partiendo del principio de Boltzmann, trató de llegar a la nueva relación, no partiendo de hipótesis sino de datos experimentales. Hizo un análisis de las fluctuaciones de energía de los sólidos e introdujo, como un término de esas fluctuaciones, el valor de  $h \cdot \nu$ , con lo cual la teoría de los cuantos podría subsistir. A continuación, con razonamientos análogos, partiendo de la ley de Planck, advirtió que también era necesario admitir para la radiación una estructura discontinua.

La discusión posterior a la intervención de Einstein se centró en qué había que cambiar y qué se podía mantener de la Mecánica Clásica.

Planck, en su ponencia, buscando el significado de la constante  $h$  dijo: “¿Este elemento de acción tiene un significado físico para la propagación de la energía de la radiación en el vacío o bien interviene por su misma naturaleza lo mismo en los fenómenos de producción y destrucción de la energía radiante que en la emisión y en la absorción? Según sea la respuesta que se dé a esta cuestión el desarrollo ulterior de la teoría deberá seguir caminos totalmente distintos. El primer punto de vista está adoptado por Einstein (1909) en la hipótesis de los cuantos de luz”.

Indicó que se puede llegar a una misma expresión para el cálculo de la energía de un oscilador por cuatro métodos diferentes, considerando el más adecuado el que proponía Nernst. Afirmó: “Como muestran los resultados de diferentes cálculos es necesaria la hipótesis de que la energía de un oscilador es siempre múltiplo entero de un elemento de energía  $\epsilon$ ”.

Siguió su ponencia con la aplicación de esa fórmula de la energía del oscilador a las radiaciones absorbidas y emitidas, a su relación con el cálculo de los calores específicos y, prácticamente al final, dijo “las fuerzas físicas: gravitación, atracciones eléctricas y magnéticas y cohesión se ejercerán de forma continua pero las fuerzas químicas, al contrario, lo harán por cuantos”. No dudaba de que la única forma de encontrar una solución era introduciendo una hipótesis completamente nueva, que no estaba de acuerdo con los conocimientos anteriores. No terminaba de tener clara la solución, pero afirmó que las discontinuidades cuánticas habían llegado a la Mecánica para quedarse, aunque se necesitara aquilatar más.

Sommerfeld dividió su extensa ponencia en seis apartados: elementos de energía y elemento de acción, teoría

de rayos Röntgen, teoría de rayos  $\gamma$ , efecto fotoeléctrico, indicación de una teoría del potencial de ionización, comparación con la hipótesis de los cuanta de energía y los cuantos de acción de Planck. Presentó una hipótesis mucho más general, que expresó diciendo “*Las propiedades generales de todas las moléculas o átomos que determinan los fenómenos de la radiación no consisten en la intervención de elementos particulares de energía, sino en la forma en que la producción de los cambios de energía, en un tiempo más o menos largo, está dominada por una ley universal. Parece necesario admitir que el tiempo que necesita la materia para captar o ceder una cierta cantidad de energía es tanto más corto cuando la energía es más grande, de tal forma que el producto de la energía por el tiempo o mejor, considerando la definición que nosotros queremos dar, la integral de la energía en un período de tiempo está determinada por el tamaño de  $h$* ”.

Reconoció que tenía que seguir trabajando sobre estas ideas, que aún no estaban del todo maduras, y necesitaría más tiempo para pensar sobre ellas y para someterlas a la crítica. Afirmó: “*La concordancia de nuestros cálculos con el valor de  $h$  es sorprendente pero, sin embargo no es totalmente satisfactoria*”.

En el último apartado hizo una extensa crítica sobre las teorías de Planck y de Einstein, de las que afirmó que son irreconciliables con la teoría de Maxwell, mientras que su propuesta completaría esta teoría. Terminó diciendo: “*Las nuevas investigaciones de Planck presentan, en todo caso, un gran interés porque muestran que de la ley de la radiación se pueden deducir hipótesis muy diferentes de la de los cuantos de energía bajo su forma primitiva, y parece que justifican la esperanza de llegar algún día a edificar la teoría de la radiación en una forma exenta de contradicción tomando como partida el cuanto universal de acción*”.

La ponencia fue seguida por una acalorada discusión, con la intervención de la mayoría de los presentes. Langevin aclaró las diferencias entre las propuestas de Planck y de Sommerfeld: la primera era de naturaleza estadística y la segunda de tipo mecánico. Por otra parte, consideraba importante que los dos introdujeran la constante  $h$ . Sommerfeld siguió insistiendo en su afán de reconciliar las ideas modernas con las tradicionales. Fue de las pocas ponencias donde, en la discusión, aparece el nombre de Marie Curie.

Langevin afirmó, en la discusión posterior a su ponencia, que la teoría de elementos de acción de Sommerfeld proporcionaba una explicación posible de la existencia del magnetón, lo que no sucedía con la propuesta de Planck. Distinguía entre la causa del diamagnetismo y el paramagnetismo y explicaba la teoría de Wien del ferromagnetismo.

### Otros temas tratados

Posiblemente la ponencia de menos trascendencia fue la de Knudsen sobre la teoría cinética de los gases. Perrin presentó un amplio estudio sobre las pruebas de la realidad molecular que, sin duda, es interesante para cualquier estudio de tipo histórico relacionado con la evolución de los conocimientos de la estructura de la materia. Además, incluyó una tabla sobre las concordancias obtenidas para el valor del número de Avogadro siguiendo diversas rutas. Kamerlingh Onnes, en su trabajo, abordaba el estudio de la resistencia eléctrica de los distintos metales a bajas temperaturas.

### Conclusiones de la Conferencia

En las conclusiones,<sup>11</sup> que son escuetas (sólo ocupan cuatro páginas) intervinieron Poincaré, Brillouin, Nernst y Langevin. Este último resalta las ideas de Planck y admite que, a pesar de su imprecisión, suponen un gran avance.

Como indica Navarro<sup>14</sup> lo más importante de las conclusiones es que Poincaré pone en duda la validez de los principios fundamentales de la Mecánica y, además, resalta los problemas que pueden tener los conceptos cuánticos, tal como están presentados, por apoyarse en teorías que se pretenden sustituir.

Nernst y Poincaré consideran que la ley de Planck se podría aceptar desarrollando una nueva Mecánica coherente con esas ideas. Está clara la necesidad de aceptar la discontinuidad, pero no se sabe muy bien cuál es el camino a seguir ni si los cambios tendrán que ser profundos o bastarán unos pequeños retoques.

La intervención de Brillouin expresa claramente cuál es el sentimiento generalizado: “*Quisiera resumir la impresión que me ha dejado primero la lectura de las ponencias, y más aún todas nuestras discusiones. Es posible que mi conclusión parezca muy tímida sobre todo a los más jóvenes; pero, aún así, me parece muy importante. Esta claro que desde ahora habrá que introducir en nuestras concepciones físicas y químicas una discontinuidad, un elemento que varíe por saltos, del cual no teníamos la menor idea hace algunos años. ¿Cómo habrá que introducirlo? Es lo que veo menos claro. ¿Será en la forma primera propuesta por el Sr. Planck a pesar de las dificultades que plantea, o en la forma segunda? ¿Será en la forma del Sr. Sommerfeld, o en alguna otra por investigar? Yo no lo sé, cada una de esas formas se adapta bien a un grupo de fenómenos y no tan bien a otros. ¿Habrá que ir mucho más lejos, y cambiar los fundamentos del electromagnetismo y de la Mecánica Clásica, o bastará limitarse a adaptar la nueva discontinuidad a la vieja Mecánica? Lo dudo y por importantes que sean los fenómenos sobre los que se ha dirigido nuestra atención, no puedo olvidar la enorme cantidad de fenómenos físicos a los cuales la mecánica y el electromagnetismo clásicos se han adaptado muy bien*”.

### Palabras finales de Solvay

En dos páginas finales de las actas<sup>11</sup> se recogen unas palabras de Solvay, quien considera que la reunión ha sido un éxito, resaltando el enorme trabajo que han realizado y la maestría de Lorentz como presidente. Dice: “*Habéis fijado el estado actual de la ciencia física en una de sus direcciones fundamentales, en las bases que ocuparán en su historia un lugar notable, no dudo que vuestra obra impresa será un monumento que los siglos respetarán*”. Si no existieran obstáculos, promete organizar otra reunión en 1913, a la que estarán todos invitados y espera seguir defendiendo su tesis gravito-material sin interferir en sus deliberaciones.

### Resultados de la Conferencia

La Conferencia reveló plenamente la incompatibilidad con la Mecánica Clásica, de la ley de Planck para la radiación del cuerpo negro, como había advertido Lorentz en el discurso de apertura. Quedó claro que la única solución era una nueva teoría, aunque Planck y Sommerfeld se aferraban a intentar

mantener la teoría clásica. Einstein opinaba que Planck estaba bloqueado por algunos prejuicios, pero el problema era que nadie veía con claridad cuál podía ser la solución.

Uno de los conversos hacia las nuevas ideas con esta reunión de 1911 fue Poincaré como lo expuso en un trabajo sobre “*La teoría de los cuantos*” que presentó en la Academia de Ciencias de París en diciembre de 1911, y que posteriormente apareció publicado en *Comptes Rendus* y en el *Journal de Physique*. Pero su muerte, el 17 de julio de 1912, muy poco después de la reunión, hizo que no fuera significativo para la Física este cambio, porque el trabajo tardó en conocerse.<sup>15</sup>

Einstein, en privado, fue bastante duro al hablar de la reunión, hasta el punto que, en una carta que escribió en diciembre a su amigo M. A. Besso, le decía: “*esta Conferencia ha tenido todo el aspecto de una lamentación sobre las ruinas de Jerusalén. No ha salido de allí nada positivo. Mis argumentos sobre las fluctuaciones suscitaron gran interés y ninguna crítica seria. He sacado poco provecho, pues no he oído nada que no fuese conocido*”. Ya había sido crítico antes de celebrar la reunión, a la que la había comparado con un aquelarre.<sup>15</sup>

La opinión de Einstein sobre Poincaré, después de la reunión, era bastante negativa, aunque años más tarde reconociera su inteligencia y su valía. Sin embargo la opinión de Poincaré sobre Einstein, después de la reunión, era altamente positiva, como se demuestra al leer un informe solicitado por Weiss, cuando el Politécnico de Zurich intentaba conseguir una cátedra para Einstein. En dicho informe Poincaré decía: “*Einstein es uno de los espíritus más originales que he conocido; a pesar de su juventud, ya ocupa un lugar muy honorable entre los primeros sabios de su tiempo. El futuro mostrará cada vez más cuál es su valor, y la Universidad que sepa atraer a este joven maestro se asegura obtener con él mucho honor*”.<sup>15</sup>

De acuerdo con Mehra,<sup>9</sup> así como Marage y Wallenborn,<sup>17</sup> no se puede considerar que la Física Cuántica naciera en esta reunión, más bien fue un resultado de la Quinta Conferencia Solvay, que tuvo lugar en 1927 pero, sin duda, su celebración fue fundamental. Aunque parece algo excesivo el tiempo transcurrido entre una y otra, para que la primera influyera tanto sobre la segunda, hay que tener en cuenta que, en el intermedio, tuvo lugar la Primera Guerra Mundial.

Navarro indica que “*dado que las actas del congreso se publicaron el año siguiente, la semilla cuántica se difundió pronta y ampliamente, traspasando incluso la frontera de la comunidad científica germano-hablante y provocando que una nueva generación de jóvenes físicos se interesaran por las discontinuidades cuánticas, de las que tuvieron noticias no sólo por aquellas actas, sino por las conferencias y discusiones en las que, cada vez con mayor frecuencia, participaban sus respectivos maestros*”.<sup>14</sup>

Esta primera Conferencia Solvay fue decisiva para que los científicos de aquel momento tomaran conciencia de la radicalidad y profundidad de los cambios necesarios. Hasta el mismo Planck, como se ha señalado, seguía intentado por todos los medios conseguir que las nuevas ideas se adaptaran a la Física anterior, sin que supusieran un cambio brusco. Sin embargo, después de la reunión, prácticamente todos tenían claro que las hipótesis cuánticas eran revolucionarias y que no quedaba más remedio que aceptarlas.<sup>9,17</sup>

Para que se desarrollara la Mecánica Cuántica fueron necesarios nuevos avances, como se indicó en la introducción,

entre los que destacan el modelo atómico de Niels Bohr (1913), la hipótesis de dualidad onda-corpúsculo enunciada por Louis de Broglie (1923) y el principio de incertidumbre de Werner Heisenberg (1927). Este último (en 1925) y Erwin Schrödinger (1926) establecieron la base matemática y las leyes de la Mecánica Cuántica. Entre otras características, en contraposición al determinismo de la Mecánica Clásica, la Mecánica Cuántica presenta, en muchos de sus resultados, un carácter estadístico.<sup>18</sup> Aparecía así una nueva forma de la Mecánica que, como indica Avery,<sup>3</sup> era tan completa y satisfactoria como la Clásica lo había parecido.

## Agradecimiento

Los autores agradecen a la Universidad Politécnica de Madrid, por el apoyo recibido a través del proyecto IE10053535, así como a los revisores del manuscrito, por sus valiosas aportaciones.

## Bibliografía

1. P. Román Polo, *An. Quím.*, **2010**, *106*, 231–239.
2. I. N. Levine, *Fisicoquímica*, McGraw-Hill, México, **1983**, p. 391.
3. J. Avery, *Teoría Cuántica de Átomos, Moléculas y Fotones*, Alhambra, Madrid, **1975**.
4. Solvay Group, History; Ernest Solvay: <http://www.solvay.com/about/history/ernestsolvay/> (consultada en enero de 2011).
5. Internacional Solvay Institutes. Brussels: <http://www.solvayinstitutes.be/> (consultada en enero de 2011).
6. P. Gaspard, M. Henneaux, F. Lambert, Edit. *Symposium Henri Poincaré, Proceedings*, Vol. 2, Université Libre de Bruxelles, Vrije Universiteit Brussel, International Solvay Institutes for Physics and Chemistry, **2004**.
7. C. Jungnickel, R. McCormmach, *Intellectual Mastery of Nature. Theoretical Physics from Ohm to Einstein, Volume 2: The Now Mighty Theoretical Physics, 1870 to 1925*, University of Chicago Press, **1990**.
8. H. Kragh, *Generaciones Cuánticas. Una historia de la Física del siglo XX*, Akal, **2007**.
9. J. Mehra, *The Solvay Conferences of Physics. Aspects of Development of Physics since 1911*, Reidel, Dordrecht **1975**.
10. J. Clouzet, *Jacques Brel*, Ediciones Júcar, Madrid, **1989**.
11. P. Langevin, M. de Broglie, *La théorie du rayonnement et les quanta, Rapport et discussions de la réunion tenue à Bruxelles, du 30 Octobre au 3 Novembre 1911 sous les auspices de M.E. Solvay*, Gautier et Vilars, Paris, **1912**.
12. C. C. Gillispie, Ed., *Dictionary of Scientific Biography*. F. L. Holmes, Ed., Supplement II, Charles Scribner's Sons, **1990**.
13. G. P. Michon, en: [www.numericana.com/fame/solvay.htm](http://www.numericana.com/fame/solvay.htm) (consultada en enero de 2011).
14. L. Navarro Veguillas, *Cronos: Cuadernos Valencianos de Historia de la Medicina y de la Ciencia*, **2002-2003**, 5–6 (1), 25–67.
15. J. M. Sánchez Ron, *Historia de la Física Cuántica: Período Fundacional (1860-1926)*, Crítica, Barcelona, **2005**.
16. The Official Web Site of the Nobel Prizes: [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/) (consultada en enero de 2011).
17. P. Marage, G. Wallenborn, Les Conseils Solvay et la Physique Moderne, en *Histoire des Sciences en Belgique, 1815-2000*, La Renaissance du Livre, Bruxelles, **2001**, Vol. 2, pp. 109–121.
18. M. Díaz Peña, A. Roig Muntaner, *Química Física*, Vol. I, Alhambra, Madrid, **1980**, p. 30.



## Fallo del I concurso de carteles para alumnos de bachillerato “La Química mejora tu vida”

A finales del pasado mes de noviembre, y con motivo del Año Internacional de la Química que se celebra bajo el lema “Química – nuestra vida, nuestro futuro”, el comité editorial de la revista *Anales de Química* de la RSEQ convocó un concurso de carteles dirigido a equipos de alumnos de Bachillerato, que trabajaran bajo la coordinación de un Profesor o Profesores del Seminario de Física y Química de su Centro. El objetivo del concurso era promocionar el interés de los jóvenes sobre la Química y mejorar la imagen que la Sociedad en general tiene de la Química.

El concurso ha tenido una excelente acogida, con más de 100 propuestas recibidas, y el comité editorial de la revista ha tenido que emplearse a fondo para elegir el cartel ganador. El comité editorial de *Anales de Química* ha valorado especialmente la creatividad, así como el rigor científico, los aspectos artísticos y la originalidad de las propuestas. El veredicto del jurado ha sido el siguiente:

### Cartel ganador

Premiado con 1.000 euros, diploma acreditativo, y suscripción por tres años a la revista: IES Pedregal de Irimia, Meira (Lugo).

### Finalistas

Premiados con diploma acreditativo y suscripción por dos años a la revista: IES Bovalar (Castellón); IES Comuneros de Castilla (Burgos); Colegio Stella Maris (Almería) e IES Rodríguez Delgado, Ronda (Málaga).

### Accésit de participación

Reconocido con diploma acreditativo y suscripción por dos años a la revista, a los colegios Nuestra Señora de Agave (Almería), y Nuestra Señora de las Maravillas (Madrid).

El cartel ganador, junto con los de los finalistas, fueron expuestos en el stand de la Real Sociedad Española de Química durante la celebración de la XXXIII Reunión Bienal de la RSEQ el pasado mes de julio en Valencia. En estas páginas se recogen éstos carteles junto con una selección de algunos de los participantes. Próximamente tendrá lugar la entrega de los galardones en la sede de la RSEQ, y se enviará un diploma acreditativo de su aportación al concurso a todos los centros participantes.

Desde aquí queremos agradecer a todos los centros, alumnos y profesores su participación y la calidad de los trabajos realizados, así como animarles a participar en este tipo de iniciativas siempre que les sea posible.



Cartel Ganador

Comité Editorial *Anales de Química*



IES Bolavar, Castellón

IES Rodríguez Delgado, Ronda, Málaga

IES Comuneros de Castilla, Burgos



<sup>1</sup> Colegio Liceo Europeo, Alcobendas, Madrid. <sup>2</sup> IES Almussafes, Almussafes, Valencia. <sup>3</sup> Colegio El Almelar, Paterna, Valencia. <sup>4</sup> Colegio Sagrat Cor de Sarrià, Barcelona. <sup>5</sup> Colegio Nuestra Señora de las Maravillas, Madrid. <sup>6</sup> Colegio Stella Maris, Almería. <sup>7</sup> IES Comuneros de Castilla, Burgos. <sup>8</sup> Colegio Stella Maris, Almería. <sup>9</sup> IES Almussafes, Almussafes, Valencia. <sup>10</sup> IES Ramos del Manzano, Vitigudino, Salamanca. <sup>11</sup> Colegio El Almelar, Paterna, Valencia. <sup>12</sup> Colegio Stella Maris, Almería. <sup>13</sup> Colegio Nuestra Señora de las Maravillas, Madrid. <sup>14</sup> IES Cinco Villas, Ejea de los Caballeros, Zaragoza.



## Concesión de las Medallas del Grupo Especializado de Química Orgánica de la RSEQ “Felix Serratosa” e “Ignacio Ribas” en su primera edición

El Grupo Especializado de Química Orgánica (GEQOR) de la RSEQ ha concedido la medalla Felix Serratosa a una trayectoria profesional especialmente destacable al Prof. José Luis García Ruano, de la Universidad Autónoma de Madrid. Paralelamente, éste Grupo ha concedido la medalla Ignacio Ribas a una trayectoria profesional especialmente destacable durante los últimos 5 años al Prof. Fernando Pedro Cossío Mora, de la Universidad del País Vasco en San Sebastián. Estas medallas se otorgarán con carácter anual y son un reconocimiento del Grupo a sus miembros más destacados.



Félix Serratosa Palet

Las medallas del GEQOR llevan el nombre de dos Químicos Orgánicos españoles cuyo trabajo ha tenido un impacto significativo en la Química española del siglo XX. Félix Serratosa Palet (Barcelona, 1925-95) fue uno de los pilares de la regeneración científica en España, acometida a mediados de los años cincuenta del siglo pasado. Químico orgánico y humanista, se doctoró en 1953 bajo la dirección del

Prof. José Pascual e investigó (1955-57) con el Prof. N.A. Milas en el MIT. A su regreso a España contribuyó de modo decisivo a la difusión del diseño lógico y racional de la síntesis orgánica, contribuyendo a la síntesis parcial o total de moléculas naturales (patulina) y nuevas (bullvaleno, twistano, triquinacenos, etc.) y al estudio y reactividad de compuestos acetilénicos (en especial éteres acetilénicos). Además de estos trabajos experimentales legó su programa CHAOS para la síntesis orgánica diseñada por ordenador y varios libros relacionados con la síntesis como *Khimos*, *Heurisko*, *Organic Chemistry in Action: The Design of Organic Synthesis*. También publicó una serie de trabajos humanísticos. Fue Profesor de Investigación en el CSIC de Barcelona e impartió docencia en la Universidad Autónoma de Barcelona y en la Universidad de Barcelona, dejando en las tres instituciones una escuela aventajada de discípulos en síntesis orgánica.



Ignacio Ribas Marqués

Ignacio Ribas Marqués nació en Palma de Mallorca en abril de 1901. Estudió el bachillerato en dicha ciudad y Ciencias Químicas en la Universidad de Valencia, pero fue en la Universidad Complutense de Madrid donde se inició en la investigación, siendo uno de los discípulos más destacados del Prof. Antonio Madinaveitia, bajo cuya dirección obtuvo el grado de Doctor en 1926 con la Tesis “Estudio de los ácidos succínicos bisustituidos”. A continuación realizó una estancia posdoctoral de dos años, becado por la Junta de Ampliación de Estudios, en el Institut Pasteur de París, bajo la dirección del Prof. Ernst Fourneau, realizando estudios pioneros sobre la preparación de estovainas ópticamente activas. Regresó a Madrid en 1928, obteniendo ese mismo año la cátedra de Química Orgánica de Salamanca, luego la de Valencia en 1940 y finalmente, en 1942, la de Santiago de Compostela, donde permaneció hasta su jubilación en 1971. Falleció en Santiago de Compostela el 31 de Julio de 1996. Ignacio Ribas fue uno de los promotores del Grupo de Química Orgánica de la RSEQ y el primer Presidente del mencionado Grupo. Francisco Giral, profesor de la Universidad de Santiago exilado, diría de Ribas:

“Arrinconado en Santiago, demostró su entereza y su valor humano realizando un valioso trabajo original de investigación sobre productos naturales españoles (corcho, alcaloides), al tiempo que mantenía una frecuente comunicación con los científicos del exilio”. Todo ello se tradujo en la dirección de 68 Tesis Doctorales y la publicación de 135 artículos científicos.



José Luis García Ruano

El Prof. García Ruano nació en Toledo en 1947. Cursó los estudios de Química en la Universidad Complutense, donde se licenció en 1969 y realizó su tesis doctoral en Química Orgánica, bajo la dirección del profesor Álvarez-Ossorio. Finalizada ésta, en 1973, se trasladó a la Universidad Autónoma de Madrid, donde tras un periodo de dos años trabajando bajo la dirección del profesor Fariña, creó, junto con el profesor Alcudia, un grupo de investigación que trabajó durante más de diez años en el análisis conformacional de compuestos de azufre, especialmente sulfóxidos. Su interés por los aspectos estereoquímicos de estos compuestos hizo posible una transición fluida al campo de la síntesis asimétrica, en el que trabajó desde 1987 investigando las posibilidades de los sulfóxidos como inductores quirales. Recientemente ha iniciado su andadura en organocatálisis, también de la mano de los compuestos de azufre. En 1980 obtuvo la plaza de profesor Agregado en la Universidad Complutense de Madrid, trasladándose con posterioridad a la Autónoma donde fue promovido a Catedrático en 1983. Su producción científica se cifra en unos 310 artículos de trabajos originales y unas 20 contribuciones adicionales como revisiones, libros y capítulos de libros. Ha dedicado más de 40 años al binomio docencia-investigación, que se ha plasmado en la dirección de unas 40 tesis doctorales, habiendo contado para ello, según sus propias palabras, con extraordinarios colaboradores que han facilitado su labor.



Fernando Pedro Cossío Mora

El Prof. Fernando Pedro Cossío Mora estudió Química en la Universidad de Zaragoza y recibió el título de doctor en Química por la Universidad del País Vasco en San Sebastián bajo la dirección del Prof. Claudio Palomo. Después de una estancia posdoctoral en el CNRS trabajando con el Dr. J. P. Picard, volvió a España incorporándose a la UPV como Profesor Titular en 1988 y Catedrático en 2002. Fue Decano de la Facultad de Química de la UPV en el periodo 1999-2001 y Vicerrector de Investigación de esta Universidad los años 2001-2003. En 1994, después de una estancia corta en la UCLA en los laboratorios del Prof. K. H. Houk, orientó su trabajo a estudiar los orígenes de la selectividad en reacciones químicas usando una combinación de métodos teóricos y experimentales. Su interés investigador abarca desde las reacciones pericíclicas a la química médica (diseño teórico y síntesis de inhibidores de integrinas y enzimas epigenéticas). Es uno de los fundadores de la compañía *spin-off* Ikerchem S. L. y, desde 2009, es el Presidente del Comité Ejecutivo de Ikerbasque, la Fundación Vasca para la Ciencia.

Remitido por: **Miguel Ángel Sierra**  
Secretario del Grupo Especializado de Química Orgánica



## Entrega del Premio Salvador Senent del Grupo Especializado de Didáctica e Historia de la Física y la Química (Valencia, 25 de julio)

El grupo especializado de Didáctica e Historia de la Física y la Química convoca cada dos años el Premio Salvador Senent. En su tercera convocatoria, correspondiente al año 2011, se podía presentar cualquier trabajo relacionado con la Didáctica o la Historia de ambas Ciencias, Física o Química. El trabajo seleccionado en esta convocatoria fue el titulado “El Museo Nacional del Prado como recurso Didáctico en Química”, del que es autor Fernando I. de Prada Pérez de Azpeitia, Profesor de Física y Química en el Instituto de Educación Secundaria Las Lagunas, de Rivas-Vaciamadrid (Comunidad de Madrid). El jurado valoró la originalidad y el rigor con el que el autor propone el razonamiento de hechos químicos a partir del análisis de una amplia selección de cuadros que se encuentran en el Museo del Prado. Muestra así una relación entre el arte, la historia y la ciencia, con la que se pretende promover la motivación e interdisciplinariedad en el alumnado. El premio se entregó en Valencia, en el acto de apertura de la XXXIII Reunión Bienal de la RSEQ, por D<sup>a</sup> Pilar Sánchez, Directora de Formación y Apoyo a la Industria del Foro Nuclear, entidad que lo subvenciona. El texto del trabajo se recoge como artículo de la Sección Aula y Laboratorio de este número de la revista.



Fernando I. de Prada Pérez de Azpeitia recibe el Premio Salvador Senent 2011, de manos de D<sup>a</sup> Pilar Sánchez, Directora de Formación y Apoyo a la Industria del Foro Nuclear.

Remitido por: **Manuela Martín Sánchez**  
Presidenta del Grupo de Didáctica e Historia de la Física y la Química

## Jornadas sobre “Química y Deporte”. Sección Territorial de Castilla-La Mancha (Ciudad Real, 6 de junio)

El pasado lunes 6 de junio de 2011 la Sección Territorial de Castilla-La Mancha de la RSEQ celebró en el salón de actos de la Facultad de Químicas de la UCLM unas jornadas sobre “Química y Deporte”.

El programa de estas jornadas consistió en tres conferencias divulgativas dirigidas al público en general y una mesa redonda. La primera conferencia “Los avances de la química y su impacto en el deporte” fue impartida por el Dr. Bernardo Herradón García (Instituto de Química Orgánica General, CSIC-Madrid).

La segunda conferencia titulada “La química analítica como herramienta para la detección de sustancias prohibidas en el deporte” fue impartida por el Dr. Jesús Muñoz-Guerra Revilla, Director del Laboratorio del Control del Dopaje de la Agencia Estatal Antidopaje.

La última conferencia “El desafío de un proyecto integral y transversal en la lucha contra el dopaje en España” fue impartida por D. Francisco Javier Martín del Burgo, Director de la Agencia Estatal Antidopaje. En su intervención destacó la forma de actuación de la Agencia junto con numerosas estadísticas de las que se puede inferir que el mayor número de casos de dopaje esta fuera del deporte de competición.



Mesa redonda de las Jornadas sobre “Química y Deporte”.

Finalmente, se celebró una mesa redonda con la participación de los conferenciantes anteriores y del segundo entrenador del Club Balonmano Ciudad Real (3 veces campeón de Europa, años 2006, 2008 y 2009), D. Raúl González. Esta mesa dio lugar a un animado coloquio debido a los casos de dopaje que han aparecido recientemente en los medios de comunicación.

El acto finalizó con unas palabras de agradecimiento del Director de la Agencia Estatal Antidopaje.

Remitido por: **Julián Rodríguez López**  
Presidente de la Sección Territorial de Castilla-La Mancha

***International Workshop on Nanoplasmonics for Energy and the Environment.***  
**(Sanxenxo, Pontevedra, 8-10 de junio)**

Los pasados días 8-10 de junio se celebró en Sanxenxo (Pontevedra) el “*International Workshop on Nanoplasmonics for Energy and the Environment*”. Este evento fue organizado por el Grupo de Química Coloidal de la Universidad de Vigo, y ha contado con un comité científico internacional presidido por los profesores Luis Liz Marzán y Tetsuro Majima. El congreso ha contado con un programa oral de 29 conferencias invitadas, así como 80 comunicaciones en cartel, con un número total de



Algunos de los participantes en la reunión en la playa de A Lanzada.

unos 130 participantes de 12 países diferentes. A pesar de que la organización de este *workshop* nació en torno a un proyecto de colaboración entre las Universidades de Vigo y Osaka, ha alcanzado un carácter plenamente internacional y se ha convertido en un foro de discusión al más alto nivel, acerca de los procesos relacionados con la interacción de la luz con nanoestructuras metálicas (nanoplasmonia). Los temas tratados durante el *workshop* incluyeron métodos de síntesis, predicciones teóricas, técnicas avanzadas para la caracterización de modos plasmónicos en nanopartículas individuales, procesos de transferencia electrónica entre nanopartículas y moléculas, aplicaciones para la mejora del rendimiento de células solares, técnicas de detección basadas en cambios de índice de refracción y en dispersión Raman aumentada en superficies (SERS), aplicaciones terapéuticas basadas en hipertermia, o el impacto de las nanopartículas en el medio ambiente. De entre los ponentes se puede resaltar la presencia de algunos de los pioneros en estos campos, como Richard Van Duyne (uno de los padres de SERS), Mostafa El-Sayed (espectroscopista y pionero de las aplicaciones en terapia), Prashant Kamat (procesos de transferencia de carga), Catherine J. Murphy (pionera en la síntesis de nanocilindros de oro), Horst Weller (puntos cuánticos), Albert Polman (células solares plasmónicas), Peter Nordlander (teoría de plasmones), Naomi Halas (*nanoshells* de oro), Wolfgang Parak (aplicaciones en liberación de fármacos), Nicholas Kotov (*self-assembly*), Jochen Feldmann (nano-

manipulación) o Paul Mulvaney (microespectroscopía). Los ponentes españoles fueron: Javier García de Abajo (CSIC, Madrid), Romain Quidant (ICFO, Barcelona) y Ramón Alvarez-Puebla (Univ. Vigo). Todos los asistentes destacaron el excelente ambiente científico y social de la reunión, que se cerró con una mesa redonda en la que se discutió el estado actual de la Nanoplasmonia y los principales retos de cara al futuro.

Dentro de la organización del evento se incluyó la concesión de dos premios en cada sesión de carteles, financiados por las revistas *Langmuir* (*American Chemical Society*) y *Nanoscale* (*Royal Society of Chemistry*). Los ganadores de los premios *Langmuir* fueron: Marie-Claire van Lare (FOM-Institute AMOLF) por su trabajo “*Light trapping in ultrathin a-Si:H solar cells*” y Munish Chanana (Universidad de Vigo), por “*Multi-responsive plasmonic nanoparticles*”. Los ganadores de *Nanoscale* fueron: Beatriz Hernández-Juárez (IMDEA Nanociencia) por “*Silica encapsulation of quantum dots*” y Nicolas Vogel (University of Mainz) por “*Coupling of plasmon modes in nano-crescent dimer structures fabricated by colloidal lithography*”.

Más información acerca del programa y la organización se puede consultar en la página web <http://webs.uvigo.es/nanoplasmonics>.

Remitido por: **Luis Liz Marzán**  
Presidente del Comité Científico y Organizador

**Jornada sobre “Aspectos didácticos de la Química: contribuciones en el Año Internacional de esta Ciencia”**  
**(Madrid, 22 de julio)**

El pasado 22 de julio se celebró una Jornada, para favorecer el intercambio de experiencias y opiniones, entre docentes implicados en la enseñanza de la Química en distintos niveles y entornos educativos, con objeto de mejorar proceso de enseñanza y aprendizaje de esta materia. La Jornada estuvo auspiciada por el grupo de Didáctica e Historia de las Reales Sociedades Españolas de Química y de Física, en colaboración con el Grupo de

Innovación Educativa de Didáctica de la Química de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM) y el Instituto de Ciencias de la Educación de esta Universidad. Se celebró en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la UPM, en forma de ponencias seguidas de debates. Participaron 75 profesores de diversas Universidades y de Institutos de Educación Secundaria de distintas localidades españolas.

Se presentaron las siguientes ponencias: Perspectivas de futuro en Didáctica de la Química (Gabriel Pinto, ETSI Industriales de la UPM); Aprendizaje activo y cooperativo de la Química (María T. Oliver Hoyo, *North Carolina State University*); Necesidades formativas para una industria química competitiva (Cristina González Alonso, Federación Empresarial de la Industria Química Española, FEIQUE); Formación y evaluación de competencias genéricas en las materias de Química (María del Mar de la Fuente, ETSI Industriales de la UPM); Empleo de videos para la enseñanza de la Química: matraces, embudos,...luces, cámara, ¡acción! (Rosario Torralba y Rosa Domínguez, EUIT de Obras Públicas de la UPM); Actividades sobre Didáctica de las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química, en el Ecuador del Año Internacional de la Química (Manuela Martín Sánchez, Reales Sociedades Españolas de Física y de Química).

Durante la Jornada se hizo entrega del premio ICUC (*The International Center for First-Year Undergraduate Chemistry Education*) a la excelencia académica, a la alumna D<sup>a</sup>. Coral Juárez Saugar, que cursa la titulación de Ingeniería Química en la UPM.



Fotografía de los participantes en la Jornada, en la “Sala de la Máquina” de la ETSI Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid.

A lo largo de la Jornada se destacó, entre otros aspectos, la importancia de la formación y evaluación de competencias transversales o genéricas en materias de Química. A este respecto, D<sup>a</sup>. Cristina González, en representación de FEIQUE, detalló un reciente estudio, a nivel europeo, sobre las necesidades formativas en relación a este tipo de competencias, planteadas por la industria química. Las ponencias presentadas, fotografías y más detalles de la Jornada se muestran en la dirección web: <http://quim.iqi.etsii.upm.es/didacticaquimica/inicio.htm>.

Remitido por: **Gabriel Pinto Cañón**  
Vicepresidente del Grupo de Didáctica e Historia de la Física y la Química

### Primera Reunión de la Red Europea de Doctorado de Química Médica “Paul Ehrlich” (Madrid, 13-15 de julio)

Durante los pasados días 13 a 15 de julio, en el Colegio Mayor San Pablo (Madrid), tuvo lugar la Primera Reunión de la Red Europea de Doctorado de Química Médica “Paul Ehrlich”, organizada conjuntamente por las Universidades San Pablo CEU, de Alcalá y Complutense, como parte del Doctorado Interuniversitario de Química Médica (con Mención de Calidad). La reunión fue inaugurada por la Prof. Coral Barbas, Vicerrectora de Investigación de la Universidad San Pablo CEU, el Prof. Joaquín Plumet, Vicerrector de la Universidad Complutense de Madrid, y el Prof. Julio Álvarez-Builla, Decano de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Alcalá y Presidente del Comité Organizador.

Esta red tiene como finalidad promover la formación científica de doctorandos en el campo de la Química Médica, facilitar su interacción dentro del campo multidisciplinar de las Ciencias Farmacéuticas y fomentar redes profesionales y personales en toda Europa. En esta reunión se dieron cita más de 50 doctorandos europeos de programas de Doctorado de Química Médica y cerca de 40 investigadores sénior, pertenecientes a 18 universidades y centros de investigación de 6 países europeos.

En el transcurso de la misma se contó con las conferencias plenarias impartidas por la Prof. Nicole J. Moreau (Presidenta



Prof. Nicole J. Moreau (Presidenta de la IUPAC) en el transcurso de su conferencia.

de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), con el título “*From molecule to drug. A general & didactic approach*”; la Prof. María Luz López Rodríguez (Presidenta de la Sociedad Española de Química Terapéutica), con el título “*Where Medicinal Chemistry meets Biological Chemistry*” y el Prof. Angelo Carotti (Universidad de Bari), con el título “*A multidisciplinary approach to target beta-amyloid aggregation in Alzheimer’s disease*”.

Remitido por: **Sonsoles Martín Santamaría**  
Facultad de Farmacia, Universidad San Pablo CEU



**World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2011  
(Santiago de Compostela, La Coruña, 17-22 de julio)**



Un nutrido grupo de participantes en el WATOC-2011 concentrados en la Plaza de la Quintana de Santiago de Compostela.

Del 17 al 22 de julio se celebró en Santiago de Compostela la Novena edición del Congreso de la *World Association of Theoretical and Computational Chemists* (WATOC). Estas conferencias se celebran cada tres años y las sedes se eligen por el *Board* de la Asociación en refiada competencia, entre candidaturas de todo el mundo. La edición actual ha batido todos los records de participación con un total de 1328 participantes de 62 países distribuidos entre todos los continentes. Este número representa un incremento de más del 60% sobre la edición más numerosa hasta la fecha, la de Sydney (Australia) que congregó en 2008 a 812 químicos teóricos de 51 países. En la edición de Santiago se impartieron 11 conferencias plenarias, 235 conferencias invitadas, 130 comunicaciones orales y se presentaron 840 paneles. El Comité organizador premió a los 45 mejores paneles, 15 por sesión. El Congreso, con un fuerte sabor universitario, se desarrolló en el Auditorio de Galicia, donde se llevó a cabo la presentación de las conferencias plenarias, en la Facultad de Economía, donde se celebraron las sesiones de paneles, y en la Facultad de Medicina, donde se desarrollaron cinco sesiones paralelas para la presentación de las conferencias invitadas y las comunicaciones orales. Se organizaron cuatro simposios especiales, dos de ellos dedicados a dos grandes investigadores, todavía en activo: El Prof. Ruedenberg y el Prof. Joan Bertrán, y dos *in memoriam* de dos reconocidos investigadores recientemente fallecidos, el Prof. Luis Serrano Andrés y el Prof. Zvonko Maksic. La sesión inaugural, que contó con la presencia del Presidente de la Xunta de Galicia, D. Alberto Núñez Feijóo, del Rector de la Universidad de Santiago, D. Juan Casares y del

Presidente del WATOC, Prof. Leo Radom, se inició con el espectáculo “*Galicia welcomes you*” a cargo del prestigioso grupo de folklore gallego “SondeSeu”. A lo largo de la semana los participantes tuvieron oportunidad de asistir igualmente a un bellissimo concierto a cargo del grupo “Resonet” en la Catedral de Santiago, de visitar la Ria de Arousa y de degustar en diversas ocasiones típicos productos gallegos, incluyendo excelentes vinos Albariño y Mencía. Entre los participantes se contó con la presencia de los más prestigiosos investigadores en Química Teórica y Computacional del mundo. De hecho a lo largo del WATOC-2011 se hizo entrega de la *Schrödinger Medal* (G. Frenking, E. Baerends y P. Gill) y de la *Dirac Medal* (J. Harvey, D. Crawford, L. González), a los científicos acreedores de estos galardones, los más prestigiosos a nivel mundial en este campo, correspondientes a los años 2009, 2010 y 2011, respectivamente.

La prensa gallega se hizo eco a diario y desde el mismo comienzo del evento de sus actividades, dado el gran impacto que tal congreso tuvo en la Comunidad Gallega en general y en Santiago en particular. En opinión de los participantes (una buena parte de ellos en la foto adjunta) el trabajo desarrollado por los tres organizadores del Congreso, los Profs. Otilia Mó y Manuel Yáñez de la Universidad Autónoma de Madrid y el Prof. Saulo Vázquez de la Universidad de Santiago, perfectamente secundados por sus respectivos grupos de ambas Universidades, hicieron del WATOC-2011 la mejor edición de toda la historia de estos eventos científicos.

Remitido por: **Manuel Yáñez Montero**  
Co-Presidente del Comité Ejecutivo

### XXXIII Reunión Bienal de la RSEQ (Valencia, 25-28 de julio)

Entre los días 25 y 28 del pasado mes de julio de 2011, tuvo lugar en el Palacio de Congresos de Valencia la XXXIII Reunión Bienal de la RSEQ contando con la asistencia de casi 700 participantes inscritos. Durante la reunión se programaron 8 conferencias plenarias y 12 simposios simultáneos que incluyeron 52 conferencias invitadas, previamente elegidas por los miembros del comité científico, 64 conferencias seleccionadas de entre las contribuciones enviadas por los participantes, 292 presentaciones *flash* y 464 carteles. De los 52 invitados, 28 procedían de distintos países europeos, EE UU y Japón. Tanto las conferencias invitadas como las seleccionadas tuvieron una duración de 30 minutos, mientras que las presentaciones *flash* fueron de 5 minutos. Estas últimas, pese a su corta extensión, resultaron muy ilustrativas de la vitalidad de la Química en nuestro país permitiendo una mejor visibilidad de los contenidos de nuestra investigación que la simple presentación de un panel. Cada inscripción dio derecho a la presentación de una única contribución como autor responsable de la misma. Con todo ello se consiguió un alto nivel tanto científico como de participación. Cabe destacar también que la introducción de conferencias seleccionadas permitió una mayor presencia activa a los investigadores jóvenes, muchos de ellos incorporados recientemente a través del Programa Ramón y Cajal.

Las 8 Conferencias Plenarias estuvieron a cargo de los siguientes científicos y versaron sobre las distintas temáticas que se indican en los títulos: Prof. Robert J. Cava, *Department of Chemistry, Princeton University*, EE UU, “*The Impact of Chemical Bonding on the Properties of ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-type Phosphides*”; Prof. Eugenio Coronado, Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universidad de Valencia, España, “*Chemistry and Magnetism: Towards Molecular Spintronics*”; Prof. Antonio M. Echavarren, *Institut Català d'Investigació Química (ICIQ)*, España, “*Gold-Catalysis: New Cyclizations and Beyond*”; Prof. Gregory C. Fu, *Massachusetts Institute of Technology*, Boston, EE UU, “*Palladium- and Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Alkyl Electrophiles*”; Prof. John F. Hartwig, *Department of Chemistry, University of Illinois*, EE UU “*Discovery and Understanding of Transition Metal Catalyzed Reactions*”; Prof. Gary M. Hieftje, *Indiana University*, Bloomington, EE UU, “*New Tools and Techniques for Chemical Measurement and Characterization*”; Prof. Prashant V. Kamat, *Department of Chemistry and Biochemistry and Radiation Laboratory, University of Notre Dame*, EE UU, “*Nanostructure Assemblies for Solar Energy Conversion*”; y Prof. Ada E. Yonath, *Weizmann Institute of Science*, Israel, “*A decade of ribosome structures: selected take-home lessons*”.

Durante la Bienal se entregaron los siguientes **Premios de la RSEQ**: Ingeniería Química 2011, patrocinado por CEPESA, Dr. Félix García Ochoa, Universidad Complutense de Madrid; Química Física 2011, patrocinado por Bruker Española, Dr. Feliu Maseras Cuni, ICIQ; Química Inorgánica 2011, patrocinado por Bruker Española, Dr. Antoni Llobet Dalmases, ICIQ; Química Orgánica 2011, patrocinado por Janssen Cilag, Dr. Hermenegildo García Gómez, Universidad Politécnica de Valencia; Premio Hispano-Alemania Elhúyar-Goldschmidt 2011, Dr. Christian Griesinger, *Institute for*



Acto de apertura de la XXXIII Reunión Bienal y entrega de Premios de la RSEQ.

*Biophysical Chemistry*, Göttingen; Premio Hispano-Húngaro Gamboa Winkler 2010, Dra. Katalin Köver, *University of Debrecen*; Premio Hispano-Francés Catalán-Sabatier 2009, Dr. Max Mallacria, UMPC, Paris y; Premio Conferencia Lilly, patrocinado por Lilly, Dr. Rubén Martín Romo, ICIQ. También se entregaron los **premios ChemBioChem** (Javier Parra Carbonell), *ChemCatChem* (Cristina Pubill-Ulldemolins), *Eur. J. Org. Chem.* (Mónica Pérez Temprano), y *Eur. J. Inorg. Chem.* (Francisco J. Martínez Lillo), a los mejores paneles y comunicaciones *flash* en los simposios correspondientes, patrocinados por *Wiley VCH*. Algunos **grupos especializados** también patrocinaron diversas actividades: Grupo Especializado de Didáctica e Historia de Física y Química, Premio Salvador Senent a Fernando I. de Prada Pérez de Azpeitia (ver noticia en esta sección), patrocinado por el Foro Nuclear; Grupo Especializado de Calorimetría y Análisis Térmico, Premio GECAT a la mejor comunicación de jóvenes investigadores sobre Calorimetría y Análisis Térmico a Antonio Muñoz Fernández; y Grupo Especializado de Química Biológica a la mejor presentación *flash* presentada por un investigador joven a Natalia Pérez Hernández.

La Reunión contó con el MICINN como principal patrocinador y la colaboración económica de la Generalitat Valenciana, Universidad de Valencia, Universidad Politécnica de Valencia, de las empresas patrocinadoras de los premios antes mencionados y de Agilent Technologies y Sigma-Aldrich.

Se celebró durante la Bienal la constitución y primera reunión del Grupo Especializado de Química Biológica de reciente creación, a cuyos miembros estaba dirigido uno de los simposios organizados.

Durante la Bienal se presentó la exposición “Entre Moléculas” cedida por el CSIC, y se exhibieron los audiovisuales que habían sido presentados al concurso “Reacciona” organizado por la Sección Territorial de Valencia de la RSEQ y la Ciudad de las Ciencias con el patrocinio de las Universidades de Valencia y Politécnica de Valencia, para conmemorar el Año Internacional de la Química, entregándose así mismo los correspondientes premios en las categorías de Estudiantes Universitarios y de Bachillerato.

Remitido por: **Gregorio Asensio Aguilar**  
Presidente del Comité Organizador



**46<sup>th</sup> IUPAC General Assembly and IUPAC World Chemistry Congress  
(San Juan, Puerto Rico, 30 de julio-5 de agosto)**

A medida que los delegados de países de todo el mundo llegaban a San Juan de Puerto Rico para la Asamblea General de la IUPAC, se hacía evidente que esta reunión de Química es la más internacional de entre todas las que se celebran a lo largo del año. Delegados de setenta países, algunos con vistosos trajes tradicionales, llenaron las salas donde, divididos en distintas comisiones, discutieron temas de interés para la comunidad científica internacional. Como si se tratase de la ONU de la ciencia, los delegados, identificados por un cartel con el nombre y bandera de sus respectivos países, aprobaron algunas de las normas y medidas que rigen nuestro trabajo diario, la colaboración con otras sociedades internacionales y actividades que se celebrarán durante el Año Internacional de Química. Entre las reuniones que se celebraron durante la Asamblea General destacó el *World Chemistry Leadership Meeting* en la se debatieron las distintas formas en las que la Química contribuye a la producción sostenible de energía, agua, alimentos y medicinas. En esta reunión, expertos mundiales, líderes de grandes empresas y científicos de renombre destacaron pasos concretos para que la Química nos permita mantener sostenible a un mundo con siete mil millones de habitantes.

Más de 2.800 personas asistieron al Congreso Mundial de Química, que a la vez que la Asamblea General de la Química, se celebró en el Palacio de Congresos de San Juan de Puerto Rico. Siete premios Nobel, Aaron Ciechanover, Richard Ernst, Ada Yonath, Roald Hoffmann, Mario Molina, Richard Schrock y Robert Grubbs, pronunciaron sendas conferencias plenarias que llenaron cada día el auditorio central. Más de 1.100 contribuciones científicas, repartidas en 210 sesiones y 35 simposios completaron un programa científico amplísimo que incluyó temas tan variados y rele-

vantes como Fuentes Alternas de Energía, Análisis Químico e Imagen, Educación Química y Patrimonio, Química y Medio Ambiente, Química de la Vida, Síntesis Química, Química Industrial y Aplicada, Ciencia de Materiales, Química Macromolecular, Supramolecular y Nanotecnología, Química Física, Teórica y Computacional.

Pero la IUPAC, co-organizadora con UNESCO del Año Internacional de la Química, no podía olvidar que este año celebramos la gran fiesta de la Química. Decenas de actividades educativas y de divulgación acompañaron el extenso programa científico del congreso y las interminables reuniones de la Asamblea General de la IUPAC. Estas actividades no se quedaron restringidas al Palacio de Congresos. El 31 de julio, se celebró el Festival de la Química en el viejo San Juan que atrajo a numerosas personas que realizaron experimentos sencillos como el Experimento Global del AIQ. El ganador de un Oscar, Michael Wadleigh, presentó su documental "*Homo Sapiens Report*" sobre el impacto la actividad humana sobre el Planeta. Además se llevaron a cabo más de 30 cursos de educación continua abiertos a educadores y científicos puertorriqueños. Se entregaron ocho premios a 8 mujeres por sus contribuciones a la Química y los premios de la IUPAC a Jóvenes Químicos. Desde aquí queremos felicitar a Rubén Costa, de la Universidad de Valencia, que fue uno de los ganadores de la edición de este año.

El próximo Congreso Mundial de Química se celebrará en Estambul en agosto 2013. Apunta esta fecha en tu calendario y no te pierdas la mayor celebración de los avances y contribuciones de la Química.

Remitido por: **Javier García Martínez**  
Miembro de la División de Inorgánica de la IUPAC



Participantes en el Festival de Química que llenó de color el viejo San Juan en la tarde del domingo.





## Año Internacional de la QUÍMICA 2011

### Sección especial “Actividades con motivo del Año Internacional de la Química 2011”

Como nuestros lectores han ido leyendo a lo largo de los números anteriores, *Anales* ha dedicado algunas de sus páginas a dar difusión a algunas de las actividades especiales que diferentes organismos o instituciones han organizado con motivo del Año Internacional de la Química. Nos encontramos en los últimos meses de esta celebración, por lo que las actividades que se destacan en este número vienen a dar fin a esta sección. Agradecemos a todos aquellos que han participado en ella haciéndonos llegar sus anuncios.

En las siguientes páginas web se puede encontrar información completa y actualizada:

- Foro Química y Sociedad: [http://www.quimicaysociedad.org/anio\\_internacional\\_quimica.php](http://www.quimicaysociedad.org/anio_internacional_quimica.php)
- Los Avances de la Química: <http://www.losavancesdelaquimica.com/>
- CSIC: [www.quimica2011.es](http://www.quimica2011.es)
- International Year of Chemistry: <http://www.chemistry2011.org/participate/activities/>

### Año Internacional de la Química IYC 2011 – Ceremonia Internacional de Cierre

El Año Internacional de la Química 2011, decretado por la Asamblea General de las Naciones Unidas bajo los auspicios de la UNESCO y de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), ha sido y está siendo celebrado con gran éxito en todo el mundo en este año de aniversario de la concesión del Premio Nobel de Química a Marie Curie. El entusiasmo de los jóvenes, profesores, investigadores, la contribución de las industrias y el interés del público general, están contribuyendo a crear una conciencia internacional sobre la importancia de la Química y su contribución vital al bienestar de la humanidad.

El próximo 1 de diciembre tendrá lugar en Bruselas la ceremonia de clausura del Año Internacional de la Química, que hará hincapié en la creatividad y el potencial de la Química para hacer frente a los desafíos actuales de nuestra sociedad. Investigadores consagrados y emergentes debatirán sobre cómo la Química es de vital importancia para dar solución a nuestros problemas globales más críticos, entre ellos aquéllos relacionados con la alimentación, el agua, la salud, la energía, el medio ambiente y mucho más.



Logo de la IUPAC



Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura

Logo de la UNESCO

**Cuándo:** 1 de diciembre de 2011.

**Dónde:** Bruselas.

**Web:** <http://iyc2011.conceptum.eu>

### Acto de Clausura del Año Internacional de la Química en Barcelona



El Día de la Química 2011, a celebrar en Barcelona el 15 de noviembre, tendrá una especial significación: la efeméride acogerá la Ceremonia Oficial de Clausura del Año Internacional de la Química 2011 en España. Ponentes de las organizaciones del Foro Química y Sociedad hablarán en la Clausura del AIQ 2011 de la contribución de la Química a la mejora presente y futura de la calidad de vida. Durante la ceremonia tendrá lugar la presentación del primer Informe de Responsabilidad Social del Sector Químico.

La Clausura del AIQ 2011 tendrá lugar en el marco de Expoquimia - Salón Internacional de la Química. El Certamen es una de las citas europeas más importantes para

las empresas y profesionales del sector químico, una combinación única de plataforma comercial y encuentro científico que asimismo, quiere dar soluciones a mercados emergentes como energías alternativas, biotecnología, farma industrial, química fina y sectores relacionados con la alimentación. De enero a diciembre, continuando aún después de su fecha de clausura oficial, el calendario de actuaciones para el AIQ 2011 se ha visto complementado con más actividades conmemorativas de diversos ámbitos.

**Dónde:** Salón Internacional de la Química-Expoquimia, Barcelona.

**Cuándo:** 15 de noviembre de 2011.

**Web:** [www.quimicaysociedad.org/celebracion.php?id=636&vfv=dia\\_quimica.php](http://www.quimicaysociedad.org/celebracion.php?id=636&vfv=dia_quimica.php)

*Expoquimia*

**Dónde:** Recinto Ferial de Gran Vía, Barcelona.

**Cuándo:** 14 al 18 de noviembre de 2011.

**Web:** [www.expoquimia.com](http://www.expoquimia.com)

### Un día con Química

La Facultad de Farmacia de la Universidad San Pablo CEU participa en las actividades que se han venido realizando a lo largo del año 2011 con motivo de la celebración del Año Internacional de la Química. Para ello, organiza una Jornada Científica en la que se contará con una serie de conferencias invitadas y la participación de alumnos de Grado y Licenciatura a través de un concurso de comunicaciones en forma de póster sobre el impacto de la Química en la salud y en la alimentación. Esta actividad cuenta con el patrocinio de la Sección Territorial de Madrid de la Real Sociedad Española de Química.

Las conferencias estarán a cargo de: Graham Cooks (Purdue University), Javier Fernández Gadea (Laboratorios Janssen-Cilag), Tomás Torroba (Universidad de Burgos), Julio San Román (Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC) y Lourdes Prieto (Laboratorios Lilly).

**Cuándo:** 16 de noviembre de 2011.

**Dónde:** Facultad de Farmacia, Universidad San Pablo CEU. Campus de Montepríncipe.

**Plazo de inscripción:** 1 de noviembre de 2011.

**Web:** [www.farmacia.uspceu.es](http://www.farmacia.uspceu.es)

### Aragón con el Año Internacional de la Química



Aragón se ha querido unir a la celebración del AIQ y por ello entidades como la Universidad de Zaragoza, CSIC, RSEQ, la Federación de Empresas Químicas y Plásticos de Aragón, el Colegio Oficial de Químicos de Zaragoza, la Real Academia de Ciencias de Zaragoza, la Cátedra Savirón de Divulgación Científica y la Asociación Ciencia Viva han organizado conjuntamente, entre otras actividades, un ciclo de conferencias. Todavía podemos asistir a las dos últimas conferencias: “Química y música: la extraña pareja”, impartida por Santiago Álvarez (Universidad de Barcelona), y “Conversaciones en la Aljafería”, conferencia de clausura impartida por José Elguero (IQM-CSIC).

*“Química y música: la extraña pareja”*

**Cuándo:** 20 de octubre de 2011.

**Dónde:** Facultad de Ciencias de Zaragoza, Campus San Francisco.

*“Conversaciones en la Aljafería”*

**Cuándo:** 21 de noviembre de 2011.

**Dónde:** Palacio de la Aljafería

**Web:** [http://www.quimica2011.es/sites/default/files/folleto\\_ciclo\\_de\\_conferencias\\_aiq11\\_aragon\\_7.pdf](http://www.quimica2011.es/sites/default/files/folleto_ciclo_de_conferencias_aiq11_aragon_7.pdf)

### El CSIC en el AIQ 2011: más de 50.000 visitas y 2.500 descargas

El portal web que el CSIC ha puesto en marcha con motivo de la conmemoración del Año Internacional de la Química ha superado las 50.000 visitas en poco más de 6 meses y medio: desde que se lanzó la página, coincidiendo con la inauguración de la conmemoración en España el 8 de febrero de 2011, hasta el domingo 28 de agosto de 2011, ha recibido un total de 51.933 visitas por parte de 38.529 visitantes únicos, con 233.807 páginas vistas. Las 51.933 visitas proceden de un total de 72 países/territorios. Los diez con un mayor tráfico de visitas son España (22.737), Colombia (7.608), México (5.663), Argentina (3.466), Uruguay (2.858), Chile (2.060), Perú (1.640), Venezuela (1.387), Panamá (1.174) y Ecuador (535). Así, el 43,78% de las visitas proceden de España, principalmente de ciudades como Madrid, Barcelona, Valencia, Sevilla, Zaragoza, Murcia, Oviedo, Granada, Valladolid o La Coruña. Asimismo, se han producido más de 2.500 descargas del material didáctico que se puede obtener gratuitamente en las páginas web de la exposición virtual y las unidades didácticas.



**Web:** [www.quimica2011.es](http://www.quimica2011.es)

**Exposición virtual:** <http://www.quimica2011.es/exposici%C3%B3n-virtual>

**Unidades didácticas:** <http://www.quimica2011.es/materiales-did%C3%A1cticos/unidades-did%C3%A1cticas>

### Concurso de vídeos del AIQ de ChemistryViews. Anuncio del vídeo ganador

*ChemistryViews* ha organizado un concurso de vídeos sobre lo que supone la *Química en la vida diaria*, especialmente en la mejora de la salud y del medio ambiente, aunque también se tendrán en cuenta otras temáticas. El vídeo puede estar realizado en torno a experimentos serios, de ficción, composiciones humorísticas, animaciones o combinación de diferentes formatos. También se ha podido participar votando por los diferentes vídeos enviados. El anuncio del vídeo ganador tendrá lugar el 1 de diciembre.



**Cuándo:** 1 de diciembre de 2011.

**Web:** [www.chemistryviews.org](http://www.chemistryviews.org)

### El impacto de la Química en el diagnóstico y el tratamiento médico

La Fundación de Ciencias de la Salud y el CSIC colaborarán en la difusión de la investigación científica y del desarrollo tecnológico. En este contexto, la primera actividad conjunta que llevarán a cabo ambas entidades será la organización de la jornada específica divulgativa “El impacto de la química en el diagnóstico y el tratamiento médico”, que pretende servir de foro para debatir los temas relacionados con el desarrollo científico y tecnológico en ambas materias, y potenciar su difusión a la sociedad general. Este acto tendrá lugar en el Campus del CSIC de Madrid, el próximo 17 noviembre, enmarcándose así dentro de las celebraciones del Año Internacional de la Química.



Las conferencias estarán a cargo de: Manuel Martín Lomas (CICbiomaGUNE), Ana Martínez Gil (IQM-CSIC), José Luis García López (CIB-CSIC) y Juan Luengo (GSK).

**Cuándo:** 17 de noviembre de 2011.

**Dónde:** Instituto de Química-Física Rocasolano, CSIC. Madrid.

**Web:** [www.fcs.es](http://www.fcs.es)

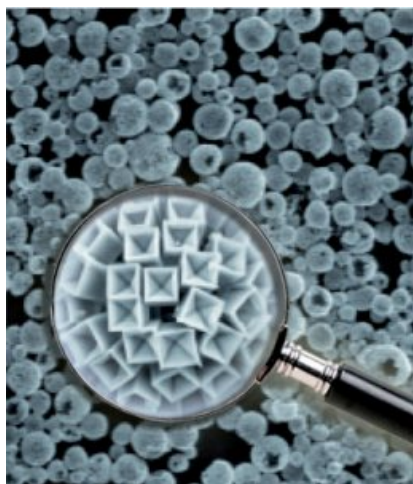


## Cristales de NaCl en forma de tolva

La utilización de ligandos orgánicos o aditivos, así como la creación de interfaces aire/líquido, líquido/líquido o sólido/líquido, figuran entre algunos de los métodos más comunes para el control de la velocidad de crecimiento de cristales inorgánicos a lo largo de distintos planos cristalográficos y por tanto para la producción de cristales de distintas morfologías.

Siguiendo esta línea, científicos de la Academia China de Ciencias y de la Universidad de Ciencia y Tecnología China han presentado un nuevo método que permite controlar el autoensamblado de sales inorgánicas, como NaCl y KCl, generando así cristales en forma de tolva o tronco de pirámide para estos compuestos (Figura 1), que normalmente cristalizan en forma de cubos regulares (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6044-6047). Estos inesperados cristales crecen en la interfaz, formada por microgotas metaestables de agua, y una fase apolar, formada por una mezcla de acetona y ciclohexano. La función de las moléculas de ciclohexano es doble; por un lado, reducen la velocidad de difusión de la acetona en las gotas de agua, lo que resulta en la sobresaturación de la sal inorgánica y origina, por tanto, la nucleación, al mismo tiempo que bloquean el crecimiento del cristal a lo largo de los planos directamente en contacto con el disolvente orgánico.

De acuerdo con los autores, esta estrategia y el mecanismo propuesto podrían extenderse para controlar la cristalización de otras sales solubles en agua.



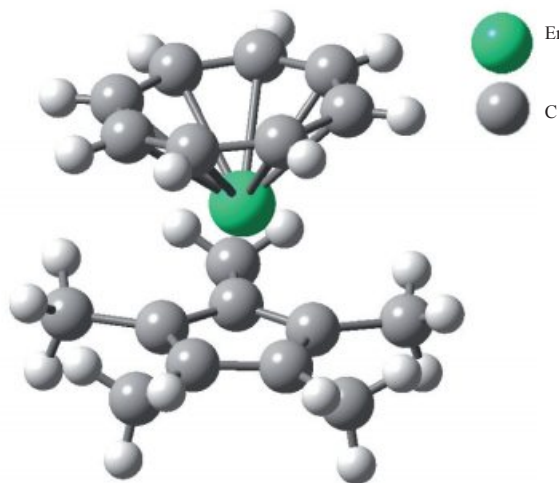
**Figura 1.** A partir de la adición de una disolución acuosa de NaCl a una mezcla de acetona y ciclohexano, científicos chinos preparan cristales de NaCl en forma de tolva, en lugar de los típicos cristales cúbicos en los que cristaliza la sal.

## Imán monomolecular organometálico

Científicos de las Universidades de Pekín y Normal de Beijing han preparado y caracterizado una nueva molécula imán organometálica formada a partir de un compuesto tipo sandwich mixto, en el que un átomo de erbio(III) se encuentra coordinado a ligandos aniónicos aromáticos de pentametilciclopentadienilo ( $C_5Me_5^-$ ) y ciclooctatetraenilo ( $C_8H_8^-$ ), (*J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4730-4733).

Los autores atribuyen las propiedades magnéticas de este compuesto, como la histéresis magnética y la existencia de dos procesos de relajación térmica con altas barreras energéticas, a la estructura cíclica de los ligandos. Dentro del complejo, los dos anillos aromáticos no están dispuestos de forma paralela, siendo el ángulo de inclinación entre ellos próximo a  $8^\circ$ , y encontrándose el ión metálico más próximo al anillo de mayor tamaño (Figura 2). La gran distancia de 7.030 Å entre átomos de Er consecutivos, junto a la disposición perpendicular de moléculas contiguas sugieren que no existen fuerzas intermoleculares o que, en caso de haberlas, éstas deben ser pequeñas.

Según los autores, los efectos cuánticos únicos que caracterizan estos compuestos los convierten en prototipos idóneos para el diseño de nuevas moléculas imán con aplicaciones en los campos del almacenamiento de información y computación cuántica.



**Figura 2.** Científicos chinos descubren las propiedades magnéticas de un imán molecular tipo sandwich en el que un átomo de Er(III) coordina dos ligandos aniónicos aromáticos.

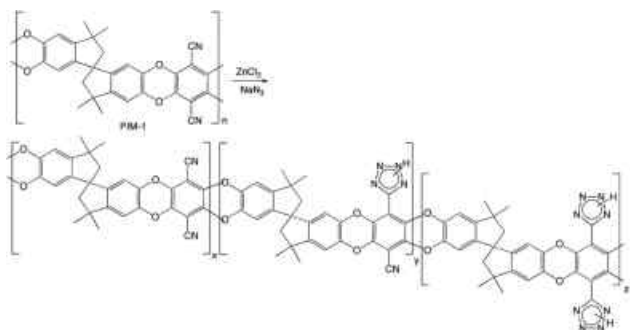
## ¡A la captura de CO<sub>2</sub>!

Inspirándose en un estudio teórico en el que se caracterizan las interacciones entre moléculas de CO<sub>2</sub> y compuestos heterocíclicos nitrogenados (*ChemPhysChem* **2009**, *10*, 374-383), un equipo internacional de científicos canadienses y coreanos ha preparado un polímero orgánico microporoso, funcionalizado con grupos tetrazol, y caracterizado por una alta permeabilidad al CO<sub>2</sub>, así como por una elevada selectividad frente a mezclas de CO<sub>2</sub> y otros gases ligeros (*Nature Mater.* **2011**, *10*, 372-375).

Para la síntesis de dicho polímero, los autores llevan a cabo una cicloadición [2+3] entre los grupos nitrilo del polímero microporoso, PIM-1, utilizado como plataforma, y la azida sódica (Figura 3), lo que resulta en la formación de grupos tetrazol. Estos heterociclos confieren una mayor rigidez al polímero, debido a los fuertes enlaces de hidrógeno que se establecen entre cadenas adyacentes, a la vez que disminuyen el tamaño de las cavidades del mismo, al enlazar moléculas

de CO<sub>2</sub>, lo que impide la adsorción y el transporte de los gases más ligeros en una mezcla gaseosa.

Según los autores una vez optimizada, la captura de CO<sub>2</sub> a partir de estos polímeros supondría una alternativa económica y más eficiente desde un punto de vista energético a otras tecnologías convencionales a partir de disoluciones acuosas de aminas.



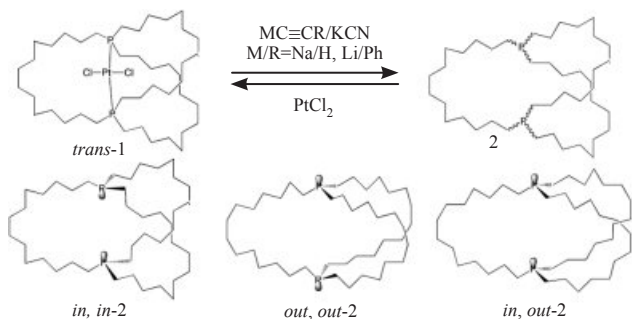
**Figura 3.** La cicloadición [2+3] entre los grupos nitrilo del polímero y azida sódica resulta en la formación de tetrazoles, aumentando la permeabilidad y selectividad del polímero hacia el CO<sub>2</sub> en una mezcla de gases.

### Difosfinas contorsionistas

Isomerismo homeomórfico es el término mediante el cual se conoce la propiedad por la que algunas moléculas, como determinados macrociclos bicíclicos, son capaces de voltearse sobre ellos mismos.

A partir del estudio de espectros de RMN <sup>31</sup>P, un equipo internacional que reúne investigadores de las Universidades Texas A&M y Friedrich-Alexander de Erlangen-Nürnberg ha conseguido esclarecer este mecanismo de isomerización para los estereoisómeros de la difosfina bicíclica alifática de la Figura 4 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6647-6651). Dicha difosfina posee tres estereoisómeros nombrados en función de la orientación relativa, interior o exterior, del par solitario sobre los átomos de fósforo como *in,in*, *out,out* o *in,out* (Figura 4).

En contra de lo esperado, ya que la energía de inversión para los átomos de fósforo es demasiado elevada para poder ocurrir este proceso a temperatura ambiente, los autores



**Figura 4.** A partir del análisis de espectros RMN <sup>31</sup>P, investigadores estadounidenses y alemanes esclarecen el mecanismo de isomerización homeomórfica para una difosfina bicíclica alifática.

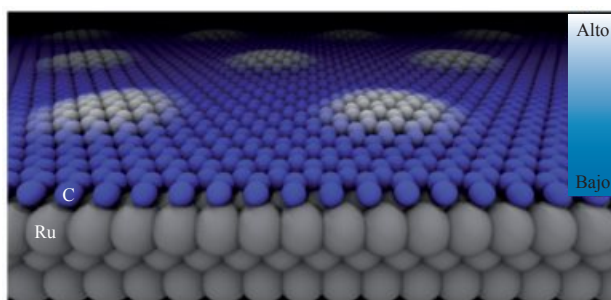
observan dos señales en el espectro RMN <sup>31</sup>P de la difosfina, que sintetizan a partir del compuesto *trans*-1 con nucleófilos tipo MC≡CR donde (R=Li, Na) o KC≡N (Figura 4). Estas dos señales corresponden a los dos isómeros más estables *in,in*, (señal más intensa) y *out,out*. La existencia de estas dos señales junto a conclusiones extraídas de modelos teóricos descartan que la isomerización ocurra a partir de la inversión de los átomos de fósforo, apuntando más bien a que el proceso se produce a partir del deslizamiento de una de las cadenas alifáticas de (CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub> a través del macrociclo formado por las otras dos cadenas.

De acuerdo con los autores entender este tipo de isomería resulta fundamental para controlar el secuestro, transporte y liberación de huéspedes tipo ácido Lewis.

### No sin van der Waals...

Un grupo de investigadores españoles ha demostrado recientemente el papel fundamental que las fuerzas de van der Waals juegan a la hora de determinar la geometría de las monocapas de grafeno crecidas sobre superficies de metales de transición, dando a conocer aspectos fundamentales relativos a sus estructura (*Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 186102).

La optimización del proceso de crecimiento de grafeno en superficies compactas de metales de transición es fundamental para su producción a escala industrial, dado que este método es uno de los más eficientes a la hora de producir muestras suficientemente grandes y sin defectos. En muchos casos, la diferencia entre la constante reticular del grafeno y del sustrato metálico provoca una perturbación periódica en las propiedades electrónicas y morfológicas del grafeno y del sustrato (Figura 5). Estas modificaciones complican el estudio experimental del sistema hasta tal punto que se requiere de cálculos teóricos para complementar la interpretación de los experimentos. Este grupo de investigadores ha demostrado como la inclusión de las fuerzas de van der Waals en cálculos basados en la teoría del funcional densidad (DFT) es fundamental para la correcta descripción de la corrugación geométrica de la monocapa de grafeno, debido al efecto atractivo ejercido por el sistema aromático extendido. Esta modificación de la teoría DFT es necesaria para reproducir correctamente el comportamiento observado en los experimentos de microscopía de efecto túnel a bajo voltaje.



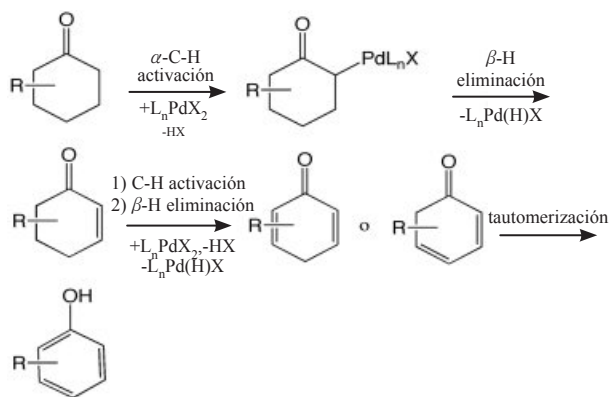
**Figura 5.** Las fuerzas de van der Waals disminuyen sensiblemente la corrugación de las monocapas de grafeno periódicamente nanoestructurado adsorbido en metales de transición.

## Eliminación en lugar de sustitución

Desafiando los métodos tradicionales basados en la sustitución de esqueletos aromáticos preexistentes para la obtención de bencenos con un determinado patrón de sustitución, científicos de la Universidad de Wisconsin-Madison diseñan una estrategia para la síntesis de fenoles a partir de sus correspondientes ciclohexanonas (*Science* **2011**, 333, 209-213).

El nuevo método, que permite incluso generar fenoles meta sustituidos, consiste en la deshidrogenación sucesiva de dos enlaces C-C saturados de la ciclohexanona, utilizando un catalizador de Pd(II) y oxígeno molecular como aceptor de hidrógeno (Figura 6). Los rendimientos de esta reacción mejoran con la utilización *o*-dimetilaminopiridina como ligando y la adición de ácido *p*-toluensulfónico, encargado de protonar la amina terciaria sobre la piridina. Estudios mecanísticos preliminares, realizados a partir del seguimiento de la conversión de ciclohexanona a fenol, revelan la disociación del sustrato y el catalizador tras cada deshidrogenación (Figura 6).

Los autores del trabajo apuntan al desarrollo de nuevos métodos de oxidación aeróbica más seguros y escalables como punto fundamental para el traslado de estos métodos de deshidrogenación a nivel de laboratorio e industrial.



**Figura 6.** Un sistema catalizador de paladio(II) que incorpora un ligando *o*-(*N,N*-dimetilamino)piridina permite la conversión de ciclohexanonas sustituidas en sus correspondientes fenoles.

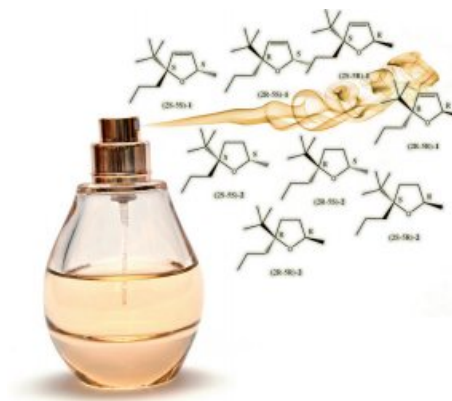
## El olor de la estereoquímica

A través de una original combinación de cálculos mecanocuánticos y espectroscopia de microondas de haz molecular con transformada de Fourier (MB-FTMW) investigadores suizos y alemanes de la firma de fragancias Givaudan y la Universidad de Aachen han conseguido profundizar en el origen químico del aroma de casis (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5576-5580), presente en perfumes como *Le monde est beau* de Kenzo o *DKNY Be Delicious* de Donna Karan.

Una vez sintetizados todos los estereoisómeros del casirano (**1**) y sus dihidroderivados (**2**), los autores miden las constantes rotacionales de los distintos conformeros, que comparan con las calculadas mediante teoría de perturbaciones de segundo orden (MP2), y caracterizan sus propiedades olfativas. De manera general, observan que los estereocentros C2 y C5 definen el carácter, afrutado o agreste, del aroma de cada

enantiómero, o determinan la intensidad de su olor. Así por ejemplo, la configuración *5R* confiere tanto al casirano como a su dihidroderivado una fragancia herbal similar a la del romero, mientras que los isómeros *5S* se caracterizan por su olor a fruta. Asimismo, la intensidad del olor de los estereoisómeros *2S* es sustancialmente mayor que la de los *2R* (Figura 7).

A partir del análisis de superposición entre compuestos similares, los autores son capaces de determinar qué características estructurales están asociadas a ciertos olores, poniendo de relieve la utilidad de la correlación estructura-olor y por tanto de la espectroscopia de microondas y los cálculos teóricos en la química de los perfumes.



**Figura 7.** La configuración de los estereocentros C2 y C5 determina la intensidad y el carácter del olor de los distintos estereoisómeros de la molécula de casirano.

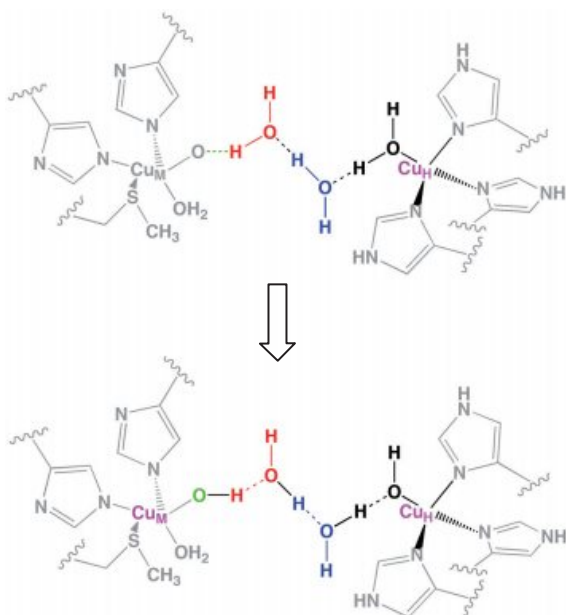
## Cables de agua para la transferencia acoplada protón-electrón en metaloenzimas

Los procesos de transferencia electrónica acoplada a protones (PCET, por sus siglas en inglés) son de enorme importancia tanto en reacciones biológicas (fotosíntesis y respiración celular) como en pilas de combustible. Estos procesos tienen lugar incluso cuando dador y aceptor se encuentran separados por grandes distancias (del orden del nm), lo cual implica que deben ser mediadas por el esqueleto proteico de los enzimas en los que ocurren o bien por el disolvente.

Investigadores de las Universidades Autónoma de Madrid y Granada han desentrañado por primera vez, con ayuda de cálculos teóricos, el mecanismo de transferencia electrónica mediada por moléculas de agua, entre los dos centros de Cu del centro activo del enzima monooxigenasa  $\alpha$ -hidroxilante de peptidilglicina (*Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 8318-8323).

Los autores del estudio modelizan el centro activo mediante dos complejos de Cu conectados a través de tres moléculas de agua, en los que sustituyen los aminoácidos histidina y metionina por metilimidazol y etil metil tioéter, y optimizan el estado de transición responsable de la PCET desde el agua, coordinada al  $\text{Cu}_{\text{Histidina}}$ , al ligando oxigenado sobre el  $\text{Cu}_{\text{Metionina}}$  (Figura 8). Este proceso, que involucra la rotura y formación de 6 enlaces O-H en una única etapa, supone energías libres de activación y reacción a 298 K de 10,1 y 4,4 kcal/mol, respectivamente, compatibles con temperaturas fisiológicas. Asimismo, los autores simulan la





**Figura 8.** Utilizando un modelo teórico, científicos españoles arrojan luz acerca del mecanismo de transferencia acoplada protón-electrón entre dos centros de Cu situados en el centro activo del enzima peptidilglicina- $\alpha$ -hidroxilante monooxigenasa.

dinámica del intercambio de hidrógeno, calculando que dicho proceso tiene lugar en un intervalo de 0,2 ps. Las moléculas de agua que interconectan los centros metálicos actúan en su conjunto como un ligando conductor en el que tiene lugar la PCET. El electrón y el protón se transfieren involucrando diferentes conjuntos de orbitales moleculares, por lo que no se trata de una transferencia de átomos de H.

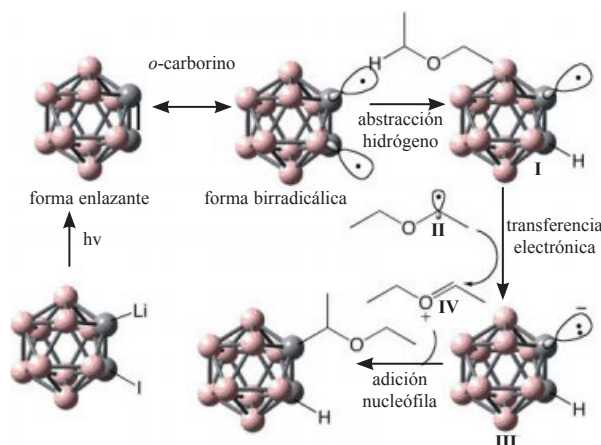
Este trabajo supone el punto de partida para entender el proceso de transferencia electrónica de largo alcance facilitada por agua, que puede ser ubicuo en la naturaleza.

### ¿Carborino enlazante o birradicálico?

Fortuitamente, mientras trataban de buscar el disolvente más apropiado para la reacción de inserción del *o*-carborino ( $B_{10}C_2H_{10}$ ) en enlaces C-C de anillos aromáticos alcoxisustituídos para formar ciclooctatetraenocarboranos (*J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9988-9989), investigadores de la Universidad China de Hong Kong descubren que, al enfrentarse a éteres alifáticos, este mismo clúster de boro se inserta en enlaces  $\alpha$ -C-H (*J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5760-5763), generando éteres  $\alpha$ -carboranilados con una excelente regioselectividad (Figura 9).

A partir de un estudio detallado de distintas condiciones de reacción, los autores sugieren que el mecanismo de formación de los éteres carboranilados se inicia con la eliminación de LiI estimulada por la irradiación con luz UV. A continuación, el intermedio carborínico formado generaría los radicales **I** y **II**, a partir de una abstracción de hidrógeno (Figura 9). Por último, la transferencia electrónica entre **I** y **II**, seguida de la adición nucleófila entre **III** y **IV**, generaría el producto final.

Del análisis de los resultados obtenidos en los anteriores estudios, los autores concluyen que en función del sustrato al



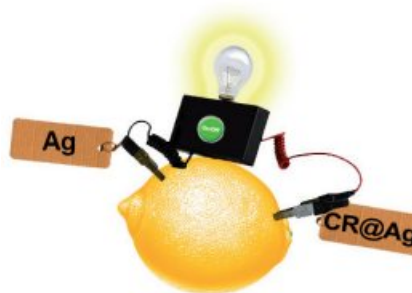
**Figura 9.** Frente a éteres alifáticos, el *o*-carborino experimenta reacciones de inserción en enlaces  $\alpha$ -C-H.

que se enfrenten, los carborinos pueden adoptar dos formas resonantes (Figura 9); frente a compuestos aromáticos, estos clústers experimentan reacciones de cicloadición [4+2] o [2+2] a partir de su forma enlazante, mientras que la reacción de inserción C-H, cuando se enfrentan a éteres alifáticos, transcurre a partir del carborino en su forma birradicálica.

### Dos electrodos, un solo metal

Utilizando un novedoso método que permite *atrapar* dopantes orgánicos en matrices metálicas para modificar así las propiedades del metal, científicos israelíes de la Universidad Hebrea de Jerusalén han diseñado un nuevo concepto de celda electroquímica en la que los dos electrodos están hechos de un mismo metal, plata, en contraposición a las celdas clásicas construidas a partir de dos metales distintos (*Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3289-3295).

Para la síntesis de la plata dopada, los autores reducen iones metálicos  $Ag^+$  con hipofosfito de sodio, en presencia del dopante congo rojo, (CR), lo que produce su precipitación y posterior agregación en matrices metálicas que incorporan el diazo derivado. Las nuevas propiedades de este electrodo permiten, tras introducirse en un electrolito junto a un segundo electrodo puro y conectar un circuito externo, generar corriente suficiente para encender un dispositivo diodo emisor de luz (Figura 10). Curiosamente, la



**Figura 10.** Investigadores israelíes construyen una novedosa celda electroquímica con el dos electrodos fabricados a partir del mismo metal.

diferencia de potencial generada es debida a las diferentes velocidades de reacción que tienen lugar en los distintos electrodos y no a una diferencia de energías libres, como es el caso de las celdas galvánicas.

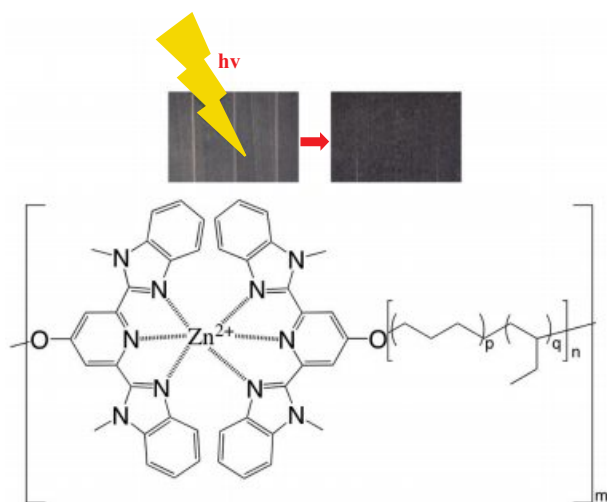
Además de haber conseguido alterar las propiedades de un electrodo metálico, modificando su potencial de reducción, los autores aseguran que esta nueva tecnología puede ser útil a la hora de aumentar la resistencia a la corrosión metálica.

### Luz UV para reparar polímeros

La mayoría de los procedimientos para la autoreparación de grietas en polímeros amorfos, basados en el calentamiento del material por encima de su temperatura de transición vítrea, suelen ser poco eficientes y lentos debido a la escasa velocidad de los procesos de difusión y entrelazado de las cadenas de polímeros. Con el fin de mejorar la eficacia de estos procesos, un equipo de investigadores suizos y estadounidenses afiliados a las Universidades de Friburgo y Case Western Reserve y el Laboratorio de Investigación del Ejército Aberdeen Proving Ground en Estados Unidos, han diseñado un nuevo polímero caracterizado por cadenas a base de poli(etileno-*co*-butileno) y ligandos terminales 2,6-bis(19-metilbenzimidazolil)piridina, unidas no covalentemente por átomos metálicos de  $Zn^{2+}$  o  $La^{3+}$  (*Nature* **2011**, 472, 334-337).

La capacidad de este polímero para autorepararse se basa en la conversión de la luz UV en calor (Figura 11). Este proceso facilita la disminución de la masa molecular del polímero, mediante la disociación temporal de los complejos metal-ligando del núcleo hidrófobo, y favorece el licuado del material, facilitando así su reparación.

Los autores descartan que la autoreparación del material se produzca mediante calentamiento infrarrojo, tras irradiar el polímero con longitudes de onda fuera del rango de absorción del complejo metal-ligando y no observar la reparación del mismo.



**Figura 11.** Un nuevo polímero formado por la unión no covalente a través de átomos metálicos de cadenas de poli(etileno-*co*-butileno) y ligandos terminales 2,6-bis(19-metilbenzimidazolil)piridina es capaz de autorepararse al ser expuesto a luz UV.

### Filmando la actividad catalítica de la fluoroacetato deshalogenasa

Científicos de las Universidades de Toronto y Health Network en Canadá arrojan luz sobre el mecanismo de defluoración de la fluoroacetato deshalogenasa a través de la obtención de imágenes de alta resolución del enzima libre, su complejo Michaelis con el fluoroacetato, un intermedio covalente tipo éster, y el complejo enzima-producto, que harían las veces de fotogramas en una película acerca de la actividad biocatalítica del enzima (*J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 7461-7468).

El proceso de defluoración tiene lugar a partir de una reacción  $S_N2$  entre un nucleófilo de aspartato que desplaza el halógeno de la molécula de fluoroacetato (Figura 12). Previo al ataque del nucleófilo, el átomo de flúor del sustrato enlaza a restos de histidina, triptófano y tirosina en el complejo enzima-sustrato, encargados por un lado de activar el enlace C-F y por otro de estabilizar el átomo de flúor una vez disociado. Por último, se produciría la hidrólisis del complejo covalente glicolil-enzima, facilitada por restos de histidina y aspartato que abstraerían el protón de la molécula catalítica de agua.

A partir del análisis de la estructura de los complejos Michaelis entre el enzima y sustratos análogos de cloro y bromo, los autores atribuyen la preferencia de la deshalogenasa por el flúor-derivado, con el enlace C-halógeno más fuerte, a la mayor energía de activación requerida para vencer el impedimento estérico que supone acomodar los haluros de mayor tamaño en el sitio activo del enzima.

Desentrañar las bases moleculares de la defluoración resulta fundamental para el diseño de nuevos enzimas que permitan degradar compuestos fluorados más complejos, que suponen una amenaza para el medio ambiente.



**Figura 12.** A partir de estructuras de alta resolución de los principales intermedios de reacción, investigadores canadienses aportan nuevos datos sobre el mecanismo de acción enzimática de la fluoroacetato deshalogenasa.



Nosotros **comprometidos**  
Tu **hogar protegido**  
Tú **satisfecho**

**3h**  
Urgencias

LLEGAMOS

**24h**

EVALUAMOS

**48h**

PLANIFICAMOS

**72h**

ARREGLAMOS

**94%**  
de satisfacción\*

Queremos  
**ser tu banco**

[www.bancosantander.es](http://www.bancosantander.es)

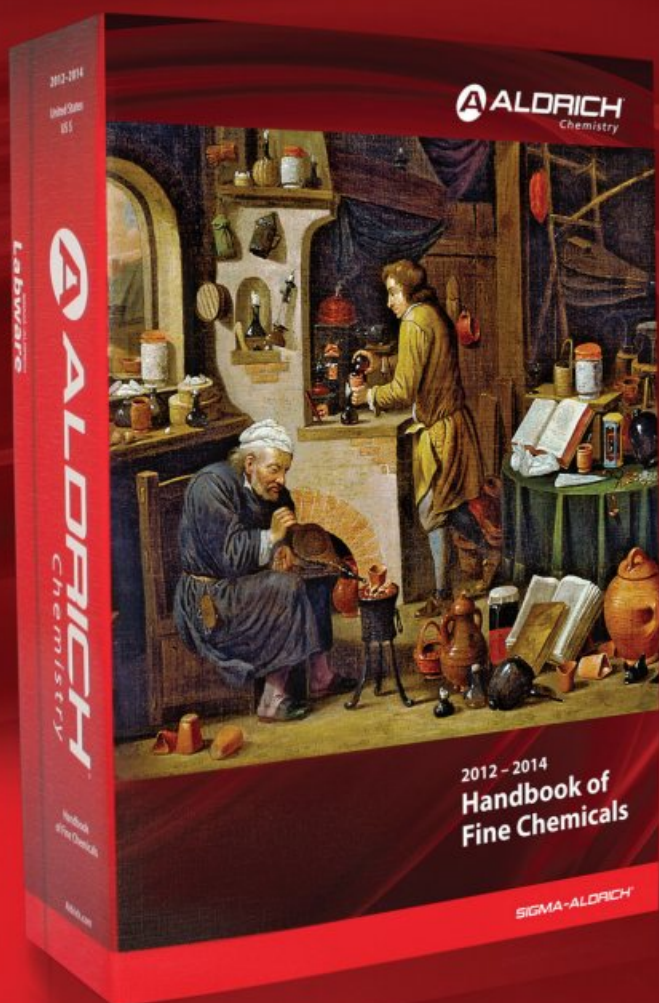


**Santander**

SEGUROS

EL VALOR  
DE LAS IDEAS





Don't forget to order  
your 2012-2014  
Aldrich Handbook.

Add **Aldrich**

The new Aldrich Handbook contains the widest selection of chemistry and materials science products and is your resource for chemical structures, literature references, and extensive chemical and physical data. Our complimentary catalog includes new and innovative reagents and building blocks, plus a focused line of Labware products to support your chemistry needs.

The Aldrich Handbook's portfolio supports the research community with:

- More than 40,000 research chemicals
- Over 4,000 new products
- 10,000 chemical structures
- 8,500 updated literature citations
- Extensive chemical and physical data

For reliable, high-quality chemicals you can trust, add your free copy of the Aldrich Handbook to your laboratory by visiting:

**Aldrich.com/newhandbook**

Enter your updated research profile for a chance to win an Apple™ iPad™. Contest closes on December 20, 2011 and the winner will be announced on January 20, 2012.

**surveymonkey.com/s/aldlaunch**

