

ANALES

de la Real Sociedad Española de

QUIMICA

ISSN 1575-3417

VOLUMEN

103

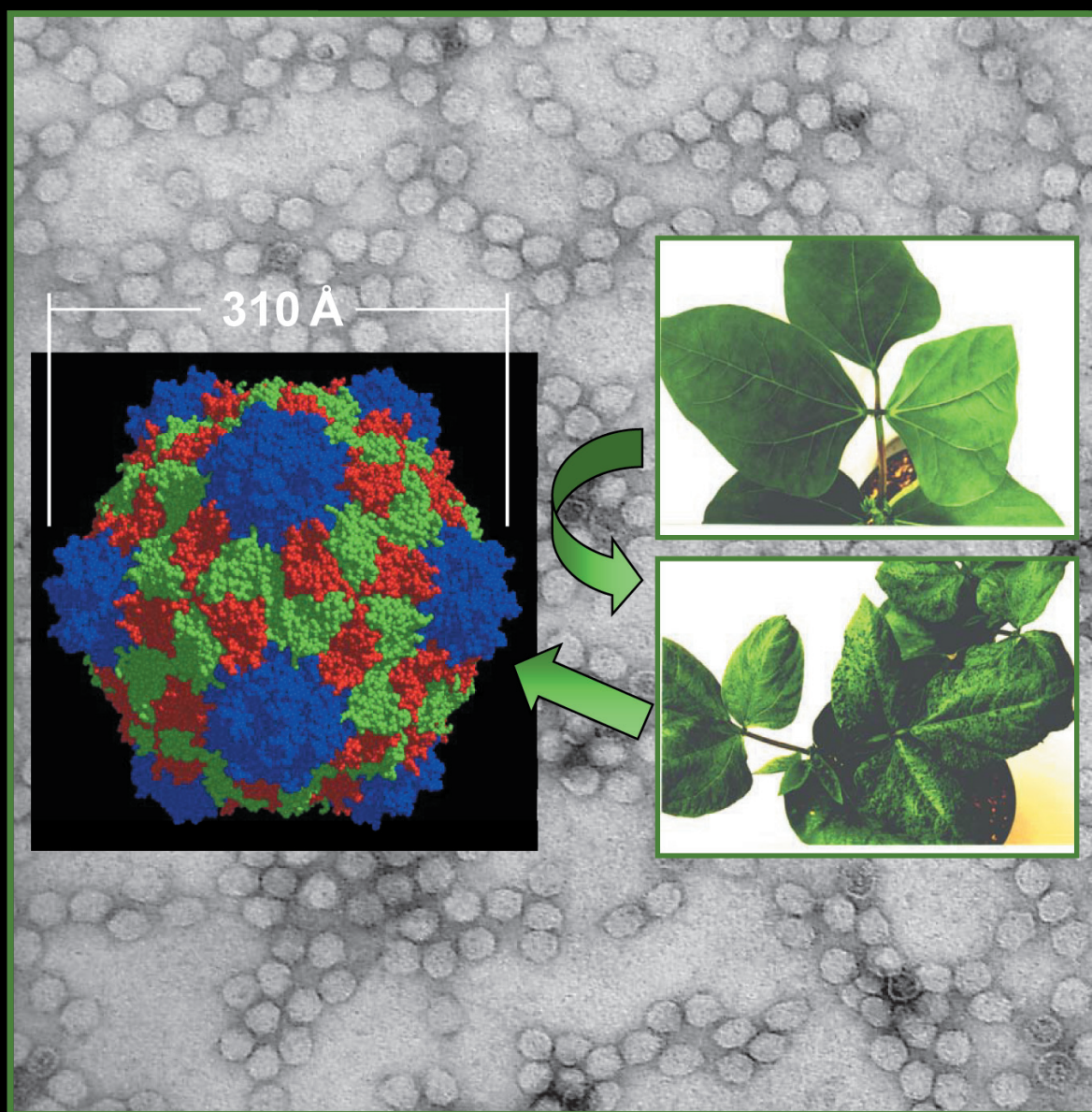
Número 2

Segunda época

ABRIL-JUNIO

2007

www.rseq.org



Entidades
Colaboradoras



Socios
Corporativos

- Aldrich Química
- Bruker
- Feique
- Fundación 3M
- Gomensoro
- Janssen Cilag
- Keraben
- Lilly España

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

Tesorero

Paloma Yáñez-Sedeño Orive

Editor General

Pascual Román Polo

Vocales

Ana Carmen Albéniz Jiménez
Marta Bruix Bayés
Juan Carlos Carretero González
M.^a 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 Floria
Asturias
Marta Elena Díaz García
Cataluña
Juan Bertrán Rusca
Castilla – La Mancha
Félix Ángel Jalón Sotes
Extremadura
Vacante
Galicia
Carlos Saa Rodríguez
Granada
Andrés Mata Arjona
Islas Baleares
Vacante
Islas Canarias
Miguel Angel Esteso Díaz
La Rioja
Pedro J. Campos García
Madrid
Otilia Mó Romero
Málaga
Juan Teodomiro López Navarrete
Navarra
Vacante
País Vasco
M^a Dolores Badía Urrestarazu
Salamanca
Miguel Angel Bañares Muñoz
Sevilla
Manuel Gómez Guillén
Valencia
Gregorio Asensio Aguilar
Valladolid
Rafael Pedrosa Saez

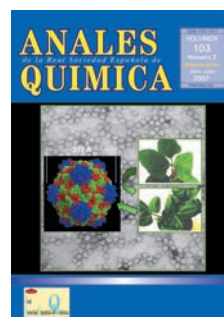
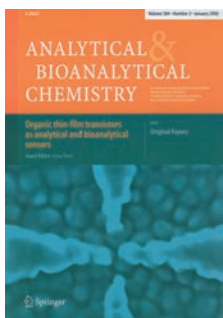
Presidentes de Grupos Especializados

Adsorción Julián José Garrido Segovia
Calorimetría José M^a Resa Díaz de Otazu
Coloides e Interfases Roque Hidalgo Álvarez
Cristalografía y Crecimiento Cristalino Santiago García Granda
Didáctica e Historia Pilar Escudero González
Electroquímica Enrique Brillas Coso
Física Atómica y Molecular Gustavo García Gómez Tejedor
Física del Estado Sólido Xavier Obradors Berenguer
Fotoquímica Fernando Castaño Almendral
Hidratos de Carbono José Luis Chiara Romero
Nanociencia y Materiales Moleculares David Amabilino
Polímeros José Manuel Pereña Conde
Química Agrícola M^a Luisa González San José
Química del Estado Sólido Teófilo Rojo Aparicio
Química Inorgánica Jaime Casabó Gispert
Química Orgánica Rafael Suau Suárez
Química Organometálica Javier Cabeza de Marco
Química Productos Naturales Alejandro Fernández Barrero
Reología Antonio Santa María Ibarburu
Resonancia Magnética Nuclear Miquel Pons Vallés
Termodinámica Jaime Amorós Arnau

Representantes

ANQUE Baldomero López Pérez
RSEF Enrique López Cabarcos

Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química





Infección de una planta del guisante oji-negro por el virus CowPea Mosaic Virus (CNMV). Estructura icosaédrica del CNMV por microscopía electrónica.

ANALES de la Real Sociedad Española de Química

Editor General
Pascual Román

Universidad del País Vasco, Bilbao
editor.general@rseq.org

Secretaría de Publicaciones
M.^a Angeles Herranz

Universidad Complutense de Madrid,
Madrid
secretaria.publicaciones@rseq.org

Comisión de Publicaciones

M.^a Luisa Blázquez

Universidad Complutense de Madrid,
Madrid

Pedro José Campos

Universidad de La Rioja, Logroño

Miguel Ángel Ciriano

Consejo Superior de Investigaciones
Científicas-Universidad de Zaragoza,
Zaragoza

Baudilio Coto

Universidad Rey Juan Carlos,
Móstoles, Madrid

Soledad Esteban

Universidad Nacional de Educación a
Distancia, Madrid

Manuela Martín

Universidad Complutense de Madrid,
Madrid

Emilio Morán

Universidad Complutense de Madrid,
Madrid

Armando Velázquez

IB El Burgo de Las Rozas, Madrid

Paloma Yáñez-Sedeño

Universidad Complutense de Madrid,
Madrid

Secretaría Administrativa

Lourdes Lozano

Real Sociedad Española de Química,
Madrid

lourdes.lozano@rseq.org

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

Centaurus Multimedia, S.L.

info@centauromultimedia.com

Luis Buñuel 2, bajo F-0

Ciudad de la Imagen

28223 Pozuelo • Madrid

Tel (+34) 902 933 093

Depósito Legal: M232-1958.

ISSN: 1575-3417

ANALES de la Real Sociedad Española de Química

Volumen 103 • Número 2 • Segunda época • Abril–Junio 2007

SUMARIO

Editorial / Pascual Román Polo 4

Investigación Química

Nanotecnología sobre virus: una plataforma supramolecular, natural y accesible para la Química Orgánica / David Díaz Díaz, M. G. Finn 5–13

Reconocimiento molecular mediante materiales biomiméticos: impresión molecular / Alfonso Fernández-González, Laura Guardia 14–22

Caracterización superficial de minerales arcillosos presentes en los depósitos de crudo / Ibon Aranberri, Alexander Bismarck 23–27

Cómo evaluar ambientalmente procesos químicos. Estudio de un caso: degradación del colorante Procion Red H-E7B / Nilbia Ruiz, Iván Muñoz, José Antonio Ayllón, José Peral, Julia García-Montaña, Francesc Torrades, Xavier Domènech 28–35

Química y Medio Ambiente

Evidencias del mecanismo de adsorción del cadmio divalente en *Lentinus edodes* / Karim P. Ramos Yáñez, Bertha P. Llanos Chang, Holger J. Maldonado García, Abel E. Navarro Aliaga 36–40

Aula y Laboratorio de Química

Hacer y pensar en el laboratorio de química / J. Mariano Merino de la Fuente, Francisco Herrero Mateos 41–46

Historia de la Química

Ingeniería Química en España: los orígenes (1850–1936) I / Ángel Toca 47–53

La música de los elementos / Santiago Álvarez-Reverter 54–63

Los premios Nóbel entre 1996 y 2006 / José Elguero Bertolini 64–66

Noticias de la RSEQ, Científicas Relevantes, Libro y Normas de Publicación

Noticias de la RSEQ / Premios de la RSEQ 2007 • Discurso de Alfredo Pérez Rubalcaba • Ernesto Carmona, académico numerario de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales • Antonio Echavarren y Juan Carlos Carretero, autores destacados en la ACS • El Prof. Sanz-Medel premiado con la “Robert Keller Lecture 2007” • Olimpiada Científica de la Unión Europea *Marzo 2007* • Constitución de la Red Europea de Jóvenes Químicos (EYCN) • Prof. F. Albert Cotton (1930–2007) “Look for great things” 67–77

Noticias Científicas Relevantes 78–80

Libro 81

Normas de Publicación 82

EDITORIAL



El pasado 9 de mayo, la FECYT presentó una jornada sobre la difusión de las medidas de apoyo a las revistas científicas españolas. En ella se mostraron las tres líneas de actuación de la FECYT (desarrollo de una política científica, actividades de divulgación de la ciencia y creación de infraestructuras de apoyo a la red de I+D+i, facilitando medios para acceder a la información científica). Además, se ha observado en bases de datos, como la de Thomson (*ISI Web of Knowledge*), que el sistema español no oferta apenas información y que es preciso crear una biblioteca electrónica de ciencia y tecnología de las revistas españolas. Un problema añadido y grave que presentan las revistas de ciencia españolas es su baja actividad de mercado y, además, tienen problemas estructurales serios, contando con escasos recursos humanos y técnicos. Por otra parte, en el caso de las ciencias "es casi imposible que una revista sea considerada para el ISI si no se edita íntegramente en lengua inglesa". Ante la escasa presencia y visibilidad de las revistas españolas de ciencia y tecnología, la FECYT ha creado el Proyecto ARCE como medida de apoyo a la profesionalización e internacionalización de las revistas científicas españolas.

La revista *Anales*, integrada en la Asociación de Revistas Científicas Españolas (AREVICIEN), está gestionando la mejora de su presencia y visibilidad en las bases de datos ICYT, DIALNET y LATINDEX. A través del Centro de Información y Documentación Científica (CINDOC) del CSIC, se está llevando a cabo una evaluación de las revistas científicas impresas con el fin de establecer, cuántos parámetros cumplen de los 33 posibles. Éstos se subdividen en las siguientes categorías: Características básicas (1–8); características de presentación de la revista (9–17); características de gestión y política editorial (18–25) y características de los contenidos (26–33). Adelaida Román y Carmen Urdín del CINDOC han evaluado *Anales* (Segunda época) y han encontrado que cumple 20 parámetros –aunque se requieren 25 para alcanzar los mínimos de calidad–. La Comisión de Publicaciones de *Anales* ha decidido que en el plazo de seis meses logre, al menos, 28 parámetros. Con el fin de que los socios de la RSEQ y colaboradores de la revista puedan conocer la nueva normativa, aparecen impresas en la página 82 de este número las *Normas de publicación de la revista Anales de la RSEQ*, que se divulgarán en los próximos números de 2007 y que aconsejamos se respeten al máximo para facilitar la publicación de los manuscritos en nuestra revista. En el futuro, sólo se divulgarán en el primer número de cada año.

Hace exactamente doce meses, desde esta misma página se informaba del crecimiento de la RSEQ y se decía que "Al cierre de este número contamos con 2.849 socios en sus tres categorías –individuales, jóvenes y profesores de instituto–" En el momento de concluir este editorial se ha alcanzado la cifra de 3.014 socios.

La sección de *Investigación* de este número se abre con un interesante artículo sobre "Nanotecnología sobre virus" (D. Díaz Díaz, M. G. Finn), seguido de tres artículos sobre: "Reconocimiento molecular mediante materiales biomiméticos" (A. Fernández-Fernández, L. Guardia), "Caracterización superficial de minerales arcillosos" (I. Aranberri, A. Bismarck) y "Cómo evaluar ambientalmente procesos químicos" (N. Ruiz y colaboradores). En la sección de *Química y Medio Ambiente* se recoge el artículo "Evidencias del mecanismo de adsorción del cadmio divalente en *Lentinus edodes*" (K. P. Ramos Yáñez y colaboradores). *Aula y Laboratorio de Química* muestra una contribución sobre: "Hacer y pensar en el laboratorio de química" (J. M. Merino de la Fuente, F. Herrero Mateos). Por último, en la sección *Historia de la Química* se presentan tres interesantes artículos: "Ingeniería Química en España: los orígenes (1850–1936) I" (A. Toca), "La música de los elementos" (S. Álvarez-Reverter) y "Los premios Nobel entre 1996 y 2006" (J. Elguero Bertolini).

Queremos manifestar nuestras felicitaciones más cordiales a los profesores e investigadores que han sido galardonados y reconocidos por su labor investigadora con los premios de la Real Sociedad Española de Química del año 2007. En especial, al profesor Luis A Oro, Premio a la Investigación y Medalla de la RSEQ y a los investigadores premiados en las áreas de Ingeniería Química (Prof. Miguel Ángel Galán), Química Analítica (Prof. María Teresa Galcerán), Química Física (Prof. Manuela Merchán), Química Inorgánica (Prof. Pedro J. Pérez) y Química Orgánica (Prof. Pedro Molina); a los cuatro investigadores noveles (Dr. Salvador Conejero, Dra. Belén Martín, Dr. Diego Peña y Dr. Jorge Ruiz); y a los profesores Gernot Frenking (Premio Elhuyar-Goldschmidt), Clément Sanchez (Premio Catalán-Sabatier) y David Leigh (RSEQ–RSC). Es de justicia hacer extensivo nuestro agradecimiento a las firmas, empresas e instituciones que, con su patrocinio, hacen posible la convocatoria anual de estos premios. En la sección de *Noticias de la RSEQ*, se presenta una amplia reseña sobre la actividad científica y profesional de los premiados, junto con otras noticias de interés.

Pascual Román
Editor General

Nanotecnología sobre virus: Una plataforma supramolecular, natural y accesible para la Química Orgánica

Resumen: Los virus, situados entre lo vivo y lo inerte, se engloban dentro de la gran variedad de sistemas moleculares funcionales, de distintos tamaños y con capacidad de autoorganización que la naturaleza nos ofrece. Muchos pueden obtenerse en grandes cantidades y manipularse a nivel genético gracias al conocimiento de su estructura por rayos X; ofreciendo a los químicos una oportunidad única de expandir el repertorio de materiales de partida para aplicaciones sintéticas y catalíticas. Topológicamente análogos a los dendrímeros pero de mucho mayor tamaño y fácil acceso, los virus se presentan como una nueva plataforma nanométrica y accesible para la química orgánica. **Palabras Clave:** Virus, nanotecnología, química.

Introducción

El concepto de nanotecnología engloba aquellos campos de la ciencia y la técnica en los que se estudian, se fabrican y/o manipulan de manera controlada materiales, sustancias y dispositivos con dimensiones comprendidas entre 1 y 100 nanómetros.^[1] Su desarrollo está dirigido, al menos en parte, por la existencia de bloques de construcción moleculares de distintos tamaños que tienen la capacidad de autoorganizarse formando superestructuras sumamente delicadas. El conocimiento estructural a nivel atómico de dichos bloques de construcción permite un control preciso de sus reactividades.^[2]

Los virus son uno de estos sistemas nanométricos que la naturaleza generosamente nos ofrece. Se trata de agentes infecciosos formados por un ácido nucleico rodeado de una envoltura proteica autoensamblada, que se reproducen utilizando el material y la maquinaria de una célula huésped provocando cambios genéticos en la misma. No poseen metabolismo ni organización celular, por lo que se les sitúa en el límite entre lo vivo y lo inerte, siendo objeto de importantes investigaciones en la biología, la bioquímica, la evolución y la medicina. Los virus constituyen uno de los ejemplos más impresionantes de reconocimiento molecular dirigido por múltiples interacciones no covalentes. Gracias a las técnicas de cristalografía de rayos X y microscopía electrónica se ha podido examinar, con resolución prácticamente atómica, uno de los más fascinantes procesos que la naturaleza ha desarrollado para llevar a cabo numerosas funciones biológicas: el autoensamblaje de bloques estructurales para formar una superestructura funcional.

Debido a que ciertos tipos de virus pueden obtenerse en grandes cantidades y ser manipulados genéticamente, éstos ofrecen una excelente oportunidad para los químicos de expandir el repertorio de materiales de partida naturales para aplicaciones sintéticas y catalíticas. El Prof. Finn y su grupo de investigación han sido pioneros en los estudios sobre el uso de sistemas polivalentes en aplicaciones terapéuticas y de diagnóstico empleando como prototipo de plataforma química el virus del mosaico de la *Vigna sinensis*, una planta trepadora tropical del género Dolichos que se cultiva para



David Díaz Díaz¹



M. G. Finn²

enriquecer el terreno y para alimentar al ganado con su semilla (*guisante ojinegro*) (Figura 1). CPMV, del inglés *CowPea Mosaic Virus*, es la abreviación que utilizaremos por comodidad para referirnos a este virus.

Obtención, estructura y caracterización del CPMV

CPMV es un virus de origen vegetal que posee una sólida estructura icosaédrica de aproximadamente 30 nm de diámetro y una masa molecular de $5,6 \times 10^6$ Da (Figura 2).^[3] Este virus, inocuo hacia el resto de los organismos vivos, puede considerarse topológicamente análogo a un dendrímero pero de mucho mayor tamaño y fácil acceso, ya que puede aislarse mediante un simple protocolo con rendimientos de 1–2 g por cada kilogramo de hojas de *Vigna sinensis* infectada (1 mg virus $\approx 10^{14}$ partículas). CPMV presenta una marcada estabilidad bajo una gran variedad de condiciones; por ejemplo, son estables durante varios días a valores de pH entre 3 y 9,5; también mantiene su integridad a temperaturas incluso superiores a 60 °C, y en presencia de disolventes orgánicos tales como DMSO o DMF. De esta manera, y como veremos a continuación, pueden llevarse a cabo alteraciones químicas del virus tanto en una disolución tampón como en una mezcla DMSO-disolución tampón (>2:1), lo que hace que el uso de reactivos orgánicos, normalmente muy hidrofóbicos, no sea un inconveniente.

La estructura del CPMV, determinada a una resolución de 2,8 Å,^[4] está compuesta de 60 copias idénticas de dos subunidades proteicas asimétricas que se encuentran ensambladas alrededor de un RNA genómico monocatenario^[5] (Figura 2). La subunidad de 23 kDa se denomina "subunidad menor" y está constituida por el dominio A y, la otra subunidad de 41 kDa, denominada "subunidad mayor", está formada por los dominios B + C. Una de las grandes ventajas que presenta esta partícula es que a través de la manipulación genética pueden insertarse secuencias específicas de aminoácidos en diversos lugares de ambas subunidades, generando quimeras de la partícula nativa.^[6]



Figura 1. a) Guisante ojinegro de la *Vigna sinensis* (www.google.es). b) *Vigna sinensis* sana. c) *Vigna sinensis* infectada por CPMV. b) y c) son fotografías tomadas por M.G. Finn.

¹Departamento de Química Orgánica, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, *direc. actual:* The Dow Chemical Company; Bachtobelstrasse 3 CH 8810 Horgen, Switzerland
C-e: DDiaz-Diaz@dow.com

²Department of Chemistry and The Skaggs Institute for Chemical Biology, The Scripps Research Institute, CA 92037
Recibido 31/10/2006. Aceptado 12/04/2007

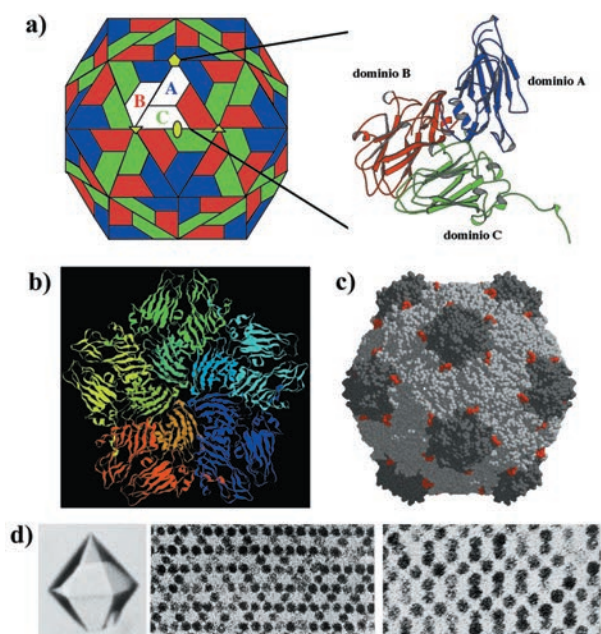


Figura 2.[9] Estructura del CPMV y sus cristales. a) Representación del CPMV mostrando la distribución de las dos subunidades que componen la "unidad asimétrica". Los trapezoides en rojo y en verde representan los dos dominios de la unidad mayor distribuida alrededor de un eje de simetría de orden 3. Los trapezoides azules representan la subunidad menor alrededor de los ejes de simetría de orden 5. b) Organización de 5 unidades asimétricas en un pentámero centrado alrededor de un pequeño orificio en cada eje de simetría de orden 5. c) Esquema de la estructura del virus CPMV obtenida a partir de difracción de rayos X. d) Izquierda: un cristal hexagonal del CPMV. Fotografías de microscopía electrónica de los cristales seccionados perpendicularmente al eje *c* (centro) y al eje *a* (derecha). Un cristal típico contiene 10^{13} partículas.

La determinación de la concentración del virus en disolución se calcula a partir de una curva de calibrado fabricada midiendo la absorción a 260 nm de varias disoluciones a distintas concentraciones conocidas; así por ejemplo, para una concentración de CPMV de 0,1 mg/ml se obtiene un valor de absorbancia de 0,8. Por último, la caracterización de las partículas virales se lleva a cabo mediante la combinación de una serie de técnicas experimentales entre las que cabe destacar: la cromatografía líquida de exclusión rápida (FPLC), la ultracentrifugación de gradiente de sacarosa y la microscopía electrónica de transmisión.

Reactividad general del CPMV

Desde el punto de vista de la utilidad y aplicación de estas plataformas naturales, la reactividad química de los residuos de cisteína y lisina determina los aspectos más interesantes del CPMV.

Reactividad de los residuos de lisina

Tal y como se observa en la Figura 3, tanto *N*-ésteres succinimídicos **1** como isotiocianatos derivados de fluoresceína **2** reaccionan selectivamente con los residuos de lisina expuestos al medio.[7] La fluoresceína absorbe a 494 nm mientras que la proteína lo hace a 260 nm, observándose bandas sin solapamiento y con unas absorciones molares bien establecidas. Así, comparando las intensidades de estas ban-

das y midiendo los valores de absorción a distintas concentraciones de una disolución de las partículas químicamente modificadas es posible calcular el número de residuos modificados en el virus. El proceso exige un protocolo concreto para eliminar aquellas interacciones no específicas del colorante con el virus que de otro modo afectarían a los valores de absorción medidos.

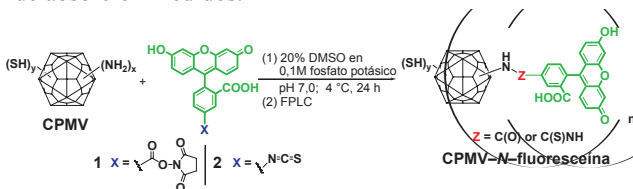


Figura 3. Reacciones de ligación sobre partículas de CPMV.

De esta forma, se ha llegado a incorporar entre 60 y 70 moléculas de **1** sobre el CPMV a pH neutro y empleando una proporción colorante:proteína = 200:1 (Figura 4). Este resultado sugiere que tan solo un residuo de lisina en cada unidad asimétrica es reactivo bajo dichas condiciones. Una reactividad algo mayor se observa a pH 8,3, siendo posible introducir cerca de 90 moléculas de colorante por partícula viral. Sin embargo, utilizando una proporción colorante:proteína = 4000 se puede obtener una carga máxima de 240 moléculas de colorantes por partícula viral a ambos valores de pH, lo que demuestra que cuatro residuos de lisina por cada unidad asimétrica son accesibles bajo condiciones extremas. Por otro lado, el isotiocianato **2** presenta una menor reactividad, y como consecuencia una mayor selectividad, requiriendo el uso de aproximadamente 1000 equivalentes para poder incorporar 60 moléculas de colorantes por partícula viral, siendo muy difícil incrementar dicho número. La electroforesis bajo condiciones desnaturizantes de las partículas conjugadas de CPMV muestra que en el caso de la reacción con isotiocianatos, las lisinas reactivas están asociadas a la subunidad menor (Figura 5). Sin embargo, con *N*-ésteres succinimídicos se observa también incorporación en algunos residuos de la subunidad mayor.[7]

Como ya se ha mencionado, las partículas decoradas con moléculas de colorante son caracterizadas mediante sedi-

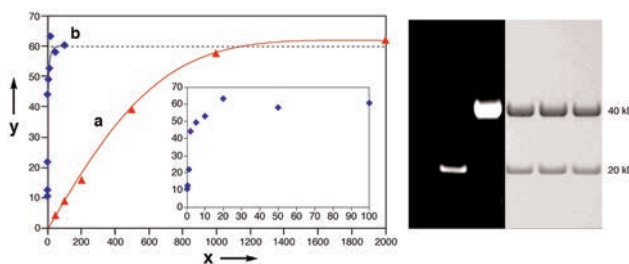


Figura 4. a) Número de moléculas de colorante unidas covalentemente al (a) CPMV nativo y (b) CPMV-mutante con cisteínas adicionales insertadas genéticamente (ver debajo), en función de la relación creciente de reactivo **1** a virus (*x* = equivalentes colorante-maleimida por unidad asimétrica; *y* = colorantes unidos por partícula). b) Análisis de electroforesis en gel de poliacrilamida (SDS-PAGE): (VN) CPMV nativo; a) conjugado CPMV-1 con 17 moléculas de colorantes ancladas a la cápside; b) mutante CPMV-1 con 60 colorantes ancladas a la cápside. A la izquierda (fondo negro), gel visualizado bajo luz UV mostrando la fluorescencia de emisión localizada en la subunidad menor del virus nativo y en la mayor del mutante. A la derecha, el gel visualizado bajo tinción con azul de Coumassie, mostrando ambas subunidades.

mentación de gradiente de sacarosa, microscopía electrónica y cromatografía líquida rápida de intercambio iónico (Figura 5). Las dos primeras son usadas para verificar que las partículas conjugadas permanecen intactas, exhibiendo las mismas velocidades de sedimentación que las partículas virales iniciales. La última pone en evidencia que una única sustitución por cada unidad asimétrica afecta dramáticamente a las propiedades de la partícula, en este caso su interacción con una columna de intercambio iónico. Esto se deduce claramente de la excelente separación de los picos asociados a las partículas conjugadas y a las de partida, y de la aparición de la absorbancia de la fluoresceína vinculada solamente al segundo pico (partículas conjugadas).^[7]

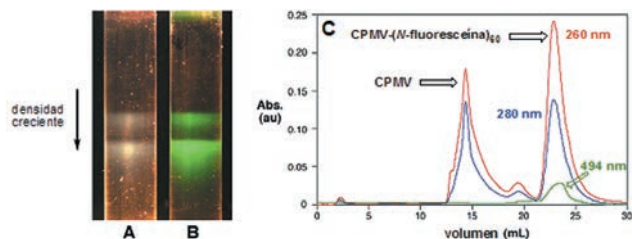


Figura 5. Análisis de las partículas CPMV decoradas con colorante. Ultracentrifugación a través de gradientes de sacarosa del a) CPMV nativo y b) CPMV-(*N*-fluoresceína)₆₀ preparado con **1**. Las dos bandas en cada muestra contienen partículas virales que encapsulan dos componentes del RNA genómico de distinto tamaño, lo que hace que las partículas tengan distintas densidades. c) FPLC de intercambio iónico de una mezcla de CPMV nativo y CPMV-(*N*-fluoresceína)₆₀.

Mediante esta estrategia se han conseguido preparar conjugados CPMV-(biotina)_n que han mostrado una gran afinidad por partículas de poliestireno modificadas con avidina dando lugar a la formación específica de agregados cuando se mezclan ambos sistemas.^[7]

Reactividad de los residuos de cisteína

Para aumentar la versatilidad del virus como plataforma química, sería de gran utilidad tener residuos de cisteína expuestos al medio que pudieran ser modificados químicamente. Sin embargo, la estructura resuelta de rayos X muestra que CPMV no posee dichos residuos accesibles en la superficie de su cápside. No obstante, gracias a las técnicas de mutagénesis dirigida, es posible preparar mutantes del CPMV con cisteínas expuestas en una de las dos posiciones exteriores de la unidad asimétrica. De esta manera, ha sido posible insertar 5 residuos de cisteína entre las posiciones 98 y 99 de la subunidad mayor.^[8] Un aspecto destacable de esta estrategia es que ha permitido la formación de agregados a través de enlaces disulfuros en ausencia de agentes reductores. Además, estos residuos de cisteína son más reactivos, reaccionando más rápidamente con los reactivos específicos para estos grupos tales como maleimidas y bromoacetamidas. Esta característica ha permitido introducir unas 60 moléculas de colorante en la subunidad menor. Por otro lado, algunos lugares de la subunidad mayor pueden, también, modificarse bajo condiciones experimentales determinadas (Figura 6).^[8-9] Es muy importante resaltar que no sólo los residuos de lisina y cisteína son modificados independientemente sino que el residuo interno de cisteína permanece activo en la partícula mutada, de modo que las dos posiciones quedan química-

mente diferenciadas bajo condiciones de reacción específicas. Por ejemplo, la reacción con 50 equivalentes de **4**, seguido de purificación y posterior reacción con 1000 equivalentes de 5-maleimida tetrametilrodamina **5**, dio como resultado partículas de CPMV decoradas con 55 fluoresceínas y 49 rodaminas por partícula viral, según confirmaron los análisis mediante espectroscopía UV/vis.^[8]

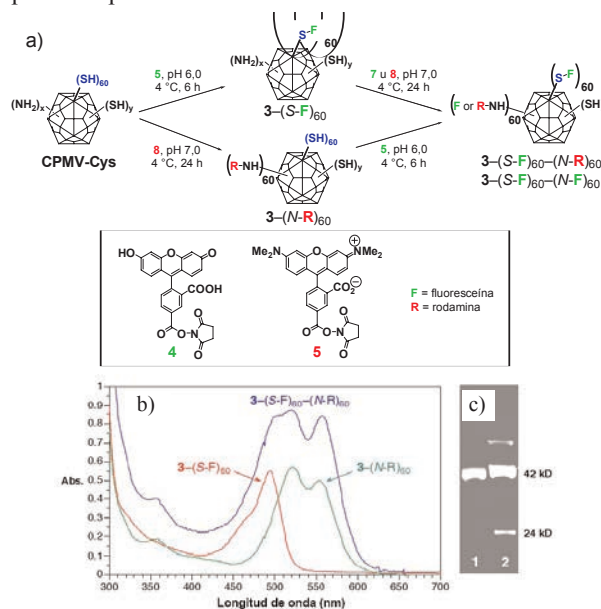


Figura 6. a) Rutas sintéticas. b) Espectro de absorbancia UV/visible de los conjugados virus-colorantes indicados. c) Gel de proteínas desnaturizante mostrando el marcaje específico de las subunidades menor y mayor, visualizado directamente bajo luz UV: carril 1, 3-(S-F)₆₀; carril 2, 3-(S-F)₆₀-(N-F)₆₀.

Por último, la unión de partículas de oro a los residuos de cisteína se ha llevado también a cabo exitosamente, con la formación de viriones de absorbancia característica a 420 nm (Figura 7).^[9]

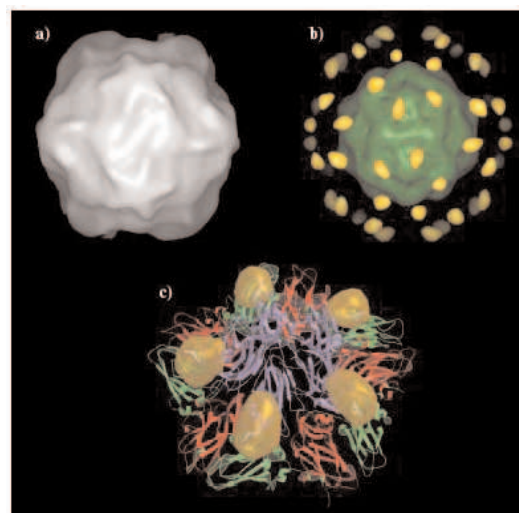


Figura 7.^[9] Análisis por microscopía crio-electrónica del mutante de cisteína del CPMV. a) Reconstrucción en 3D y resolución de 29 Å de las partículas marcadas con grupos de nano-oro de 1,4 nm de diámetro. b) Mapa de densidad mostrando el ácido nucleico (en verde) y las partículas de oro (en amarillo). c) Sección pentamérica alrededor del eje de simetría de orden 5 exponiendo el oro anclado al sitio de la mutación de cisteína.

Esta reactividad proporciona un claro ejemplo de instalación de estructuras químicas en posiciones específicas de un sistema proteico, generando así un híbrido funcional altamente versátil para diversas aplicaciones.

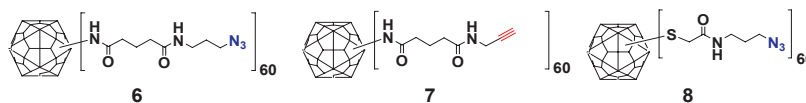


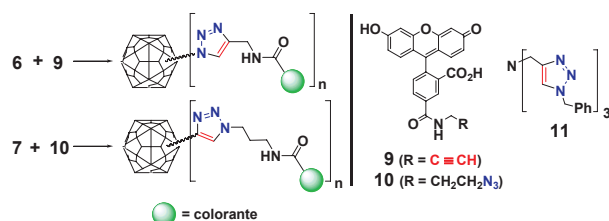
Figura 8. CPMV decorado con grupos azidas y acetilenos.

Cicloadiación [3+2] de alquinos y azidas sobre CPMV

La reacción de cicloadiación de Huisgen entre azidas y alquinos^[10] para generar 1,2,3-triazoles, es un proceso irreversible y termodinámicamente favorable (30–35 kcal/mol) que ha adquirido un gran interés en los últimos años. Sharpless y colaboradores^[11] descubrieron recientemente que la adición de sales de Cu(I) a esta reacción, no sólo aumenta la velocidad de la reacción sino que además hace que transcurra de manera regioselectiva generando exclusivamente el isómero de triazol 1,4-disustituido. La naturaleza poco reactiva tanto de las azidas como de los alquinos, su fácil introducción en compuestos orgánicos, su pequeño tamaño y su compatibilidad con los grupos funcionales presentes en biomoléculas, es lo que ha hecho de la cicloadiación entre azidas y alquinos catalizada por Cu(I) (CuAAC) un proceso químico que ha encontrado un gran número de aplicaciones en síntesis orgánica, ciencia de los materiales y biología molecular.^[12]

Esta versátil reacción ha sido también aplicada con éxito sobre el virus CPMV estableciéndose como una estrategia útil y novedosa para modificar biomoléculas complejas (Figura 8). Así, aprovechando la reactividad química discutida en el apartado anterior se pueden instalar de manera modular las unidades estructurales de azidas y alquinos para formar las partículas conjugadas del tipo **6**, **7** y **8**.^[13]

Tabla 1. Cicloadiación [3+2] entre CPMV-azidas/alquinos **6–8** con colorante-alquino **9** y colorante-azida **10**.^[a]



| entrada | reactivos ^[b] | CuSO ₄ (mM) | 11 (mM) | TCEP (mM) | Cu | carga ^[c] (rend %) |
|---------|--------------------------|---------------------------|-------------------|--------------|----|----------------------------------|
| 1 | 6+9 | 1,0 | 2,0 | 2,0 | – | <1 (94) |
| 2 | 6+9 | 1,0 | 2,0 | – | – | <1 (80) |
| 3 | 6+9 | 1,0 | – | – | + | 23 (87) |
| 4 | 6+9 | 1,0 | 2,0 | – | + | 60 (94) |
| 5 | 6+9 | 1,0 | 2,0 | 2,0 | – | 60 (96) |
| 6 | 6+9 | 1,0 | – | 2,0 | + | 17 (95) |
| 7 | 6+9 | 1,0 | – | 2,0 | – | 10 (94) |
| 8 | 6+9 | 1,0 | 2,0 | 2,0 | + | 60 (86) |
| 9 | 6+9 | 1,0 | 2,0 | – | + | 22 (87) |
| 10 | 6+9 | – | – | – | – | 2 (100) |
| 11 | 7+10 | 1,0 | 2,0 | – | + | 10 (96) |
| 12 | 7+10 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | – | 48 (80) |
| 13 | 7+10 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | + | 43 (75) |

[a] Condiciones: 2.0 mg/mL de **6–8**, 117 equivalentes de **9**, 234 equivalentes de **10**; pH = 8,0 (disolución tampón de fosfato potásico conteniendo 5% de *tert*-butanol), 4 °C, 16 horas, [b] El uso del virus **8** dio los mismos resultados que el **6** dentro del error experimental, [c] Número de moléculas ancladas por virión.

La eficacia de la CuAAC sobre los conjugados virus-N₃ **6** y **8**, y virus-acetileno **7** queda reflejada en la reacción con derivados de fluoresceína conteniendo grupos complementarios. Como se observa en la Tabla 1, la reacción de acoplamiento no tiene lugar en ausencia de Cu(I) (entrada 1) o agente reductor (entrada 2), demostrando la necesidad de dicho metal en su estado de oxidación 1.^[13]

Las especies de Cu(I) se generan fácilmente mediante reducción *in situ* de CuSO₄ con cobre metálico (entrada 3). Por otro lado, para que la CuAAC sea efectiva a temperaturas suaves y en condiciones diluidas se requiere la presencia de un ligando capaz de estabilizar el estado de oxidación 1 del metal. De esta manera, la adición de ligandos como el tris(triazol)amina **11** aumenta la velocidad de la reacción considerablemente estabilizando el estado de oxidación del Cu(I) en agua, y permitiendo así la transformación de todos los grupos azidas sobre el virus a los correspondientes triazoles (entrada 4). Tris(carboxietil)fosfina (TCEP), un agente reductor soluble en agua utilizado para proteger los residuos de cisteína en proteínas de acoplamientos oxidativos, también permite la reacción en presencia de **11** (entrada 5) pero no en su ausencia (entradas 6 y 7). En general, una concentración mínima de 0,5 mM de CuSO₄ es necesaria para mantener una alta eficiencia del proceso. Aunque CPMV es estable a una concentración de 20 mM en Cu(II) y 10 mM en Cu(I), en presencia de cualquier combinación de TCEP, alquino, y azida; la formación de los triazoles enlazados a la cápside en presencia de Cu(II) produce la descomposición del virus, a menos que el ligando **11** esté presente. Dicho ligando inhibe el acoplamiento oxidativo de acetilenos terminales catalizado por Cu(II) para generar dienos.

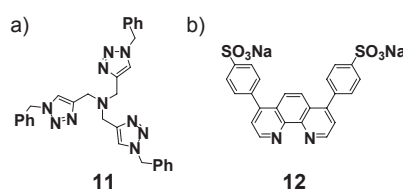


Figura 9. Ligandos a) **11** y b) **12** para CuAAC solubles en disolventes orgánicos y en agua respectivamente.

TCEP reacciona sólo muy lentamente con azidas alifáticas, sin embargo, sí se enlaza fuertemente a centros de cobre con lo que una alta proporción TCEP/Cu puede llegar a ser inhibitoria del proceso. Aunque el ligando **11** acelera mucho la reacción cuando ésta es homogénea, la falta de solubilidad del ligando en agua hace que la reacción en medios acuosos sea demasiado lenta y obliga al uso de grandes excesos de reactivo. Recientemente se publicó una mejora de la reacción en fase acuosa^[13] que utiliza el ligando, sulfonato de batofenantrolinea **12** que es soluble en agua (Figura 9). Con esta alternativa se pudo realizar la reacción de CuAAC sobre la superficie viral con una efectividad y rendimientos muy superiores a los obtenidos con el ligando **11**.^[14]

Esta nueva estrategia ha supuesto una revolución en lo que respecta a la funcionalización efectiva y quimioselectiva del

virus con bloques estructurales de importancia biológica tales como oligosacáridos, péptidos, polímeros, ADN/RNA e incluso proteínas (Figura 10).^[14]

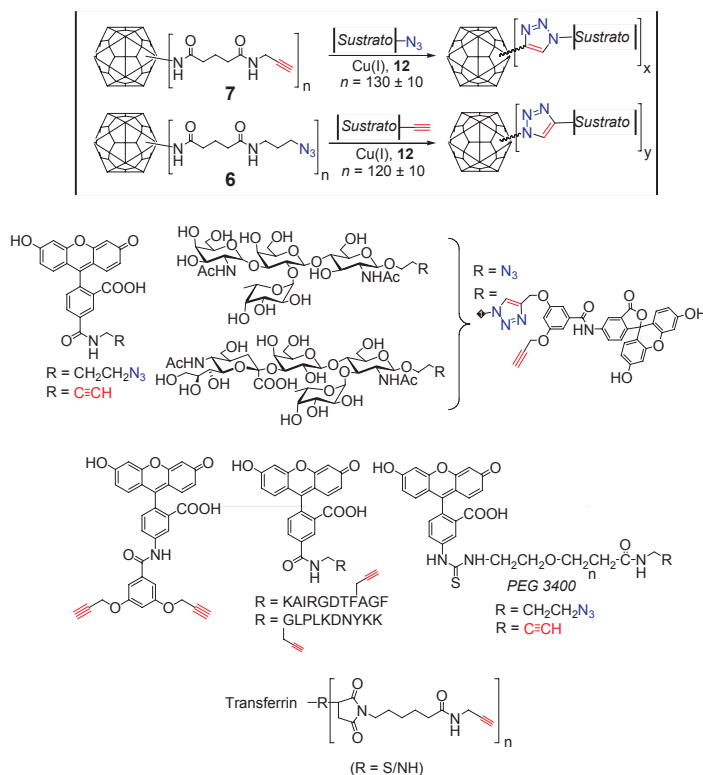


Figura 10. Reacción CuAAC entre distintos sustratos conteniendo grupos alquinos o azidas y CPMV funcionalizados con grupos azidas o alquinos respectivamente.

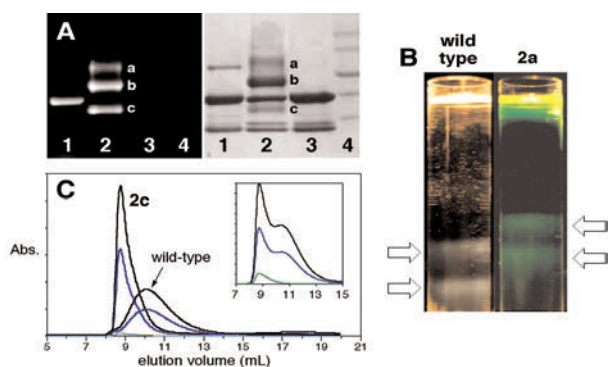
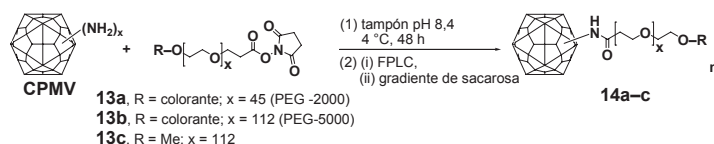


Figura 11. Ruta sintética para la construcción de derivados CPMV-PEG. a) Análisis SDS-PAGE de la reacción: gel visualizado bajo luz UV (fondo negro) y gel teñido con azul de Coomassie (fondo claro). Carril 1: CPMV-*N*-fluoresceína con el colorante enlazado a la subunidad mayor; carril 2: **14b**, con 29 ± 3 unidades de PEG-fluoresceína por cápside; carril 3: CPMV nativo; carril 4: marcador de proteínas por tamaño. b) Ultracentrifugación de gradiente de sacarosa del CPMV nativo y **14a** ($n = 29 \pm 3$), mostrando el característico color verde de los PEG conteniendo fluoresceína. c) Cromatogramas FPLC solapados de CPMV nativo y **14c** ($n = 29 \pm 3$), mostrando el menor tiempo de retención del último. En el recuadro interior: FPLC de una mezcla de CPMV nativo y **14b** ($n = 29 \pm 3$). Absorbancia a 260 nm (negro), 280 nm (azul) y 495 nm (verde).

Polímeros y carbohidratos sobre CPMV

Conjugados CPMV-polímeros

En el año 2003 se describió la síntesis de los primeros híbridos virus-polímeros^[15] mediante bioconjugación de polietilenglicoles (PEGs), utilizando como reactivos fluoresceína-PEG *N*-succinimida **13a-b** (PM 2000 y 5000) y metoxi-PEG *N*-succinimida **13c** (PM 2000 y 5000) a pH = 8,4 como se muestra en la Figura 11. El número de cadenas de polietilenglicol introducidas en el virus, así como la caracterización de los nuevos conjugados virales se llevó a cabo mediante las técnicas ya mencionadas. Alrededor de 60 cadenas de PEG-2000 y 29 de PEG-5000 por partícula viral se unieron covalentemente bajo condiciones extremas. Estos conjugados CPMV-PEGs poseen la habilidad de provocar una respuesta inmune, lo que constituye un aspecto muy importante de este apartado ya que la modulación de dicha respuesta en mamíferos es esencial para la aplicación de los virus como vectores en la liberación de fármacos incluyendo la terapia génica. Por último, la combinación de la reacción de polimerización radicalaria con transferencia de átomo (ATRP)^[16] y la reacción de cicloadición entre azidas y alquinos, ambas catalizadas por Cu (I), ha permitido el anclaje de restos glicopoliméricos sobre el virus de una manera altamente eficiente (Figura 12).^[17]

Tal y como se muestra en la Figura 13, la elución más rápida de **16** en FPLC es indicativa de un aumento sustancial del tamaño de la partícula. Por otro lado, la absorbancia del colorante a 495 nm sólo aparece para **16** lo que confirma el éxito de la reacción de bioconjugación. La naturaleza ancha de las bandas obtenidas por electroforesis (Figura 13b) proviene de la polidispersidad de los polímeros.

Conjugados CPMV-carbohidratos

La multivalencia es la propiedad de la que la naturaleza ha hecho uso para aumentar la eficiencia en los procesos biológicos dirigidos por interacciones no covalentes débiles. Los sistemas polivalentes de carbohidratos basados en polímeros lineales y dendrímeros son unas excelentes herramientas para el estudio de procesos celulares basados en receptores de azúcares. Por otro lado, y debido a que estos sistemas multivalentes proporcionan una mayor respuesta bioquímica cuando se comparan con azúcares monoméricos en disolución,^[18] proporcionan una interesante estrategia en el desarrollo de nuevos agentes terapéuticos.

En esta línea, se ha llevado a cabo la unión covalente de azúcares al CPMV mediante la reacción con α -D-manopiranosilfenil-isotiocianato **17**, tal y como se muestra en la Figura 13, obteniéndose 42 ± 5 azúcares por virion.^[19]

Si se utiliza una quimera de CPMV con residuos de cisteína insertados genéticamente, es posible llevar a cabo la reacción primero con fluoresceína bromoacetamida **19** sobre dichos residuos y utilizar las

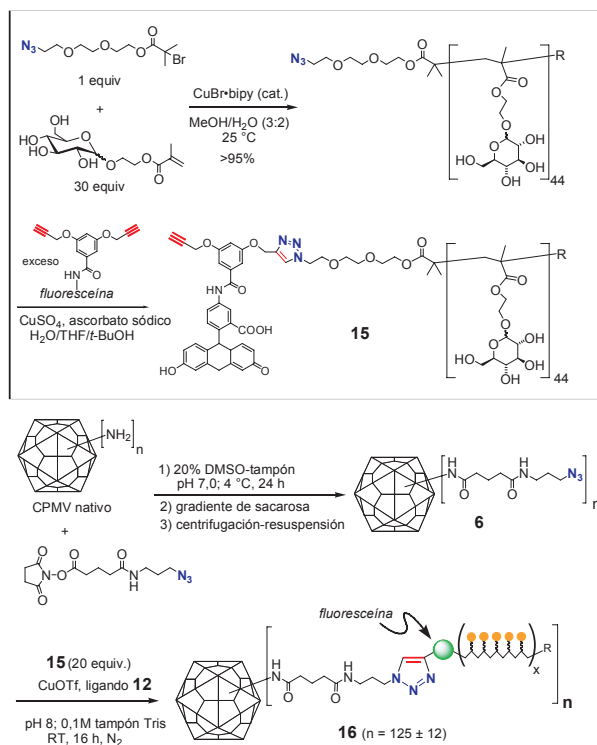


Figura 12. Síntesis de glicopolímeros y conjugados virus-polímero.

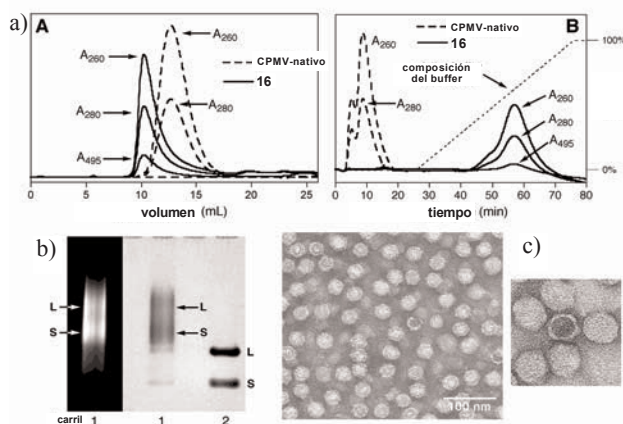


Figura 13. a) FPLC en una columna (con-A)-sefarosa del CPMV nativo y del conjugado **16** con un tampón the composición: 20 mM Tris-HCl, pH 7,4; 0,15mM NaCl, 0,1 mM Ca^{2+} y 0,1 mM Mn^{2+} (solución A) y 1M glucosa (solución B). b) Electroforesis (SDS-PAGE) de **16** (carril 1) y CPMV nativo (carril 2). Izq.: Gel bajo luz UV, dcha.: gel teñido con azul de Coomassie. c) Fotografía mediante microscopía de transmisión electrónica (MET) de **16** y ampliación captando una partícula CPMV-nativa rodeada de **16**.

partículas modificadas posteriormente para decorarlas con carbohidratos utilizando ahora los residuos de lisina (Figura 14).^[19]

El efecto multivalente cooperativo que existe en el virus puede utilizarse de forma beneficiosa para inhibir la aglutinación de eritrocitos. Éste es un proceso de gran importancia que se lleva a cabo mediante el uso de la concavalina-A (con-A). Esta lectina vegetal existe en disolución tampón de fosfato como un tetrámero capaz de asociarse en presencia de iones Ca^{2+} y Mn^{2+} a cuatro unidades de α -D-manopiranosidos o α -D-glucopiranosidos dando lugar a geles formados por agregados dendríticos de glicósidos. De esta forma, este fenómeno de aglutinación se puede observar también cuando se incubaba

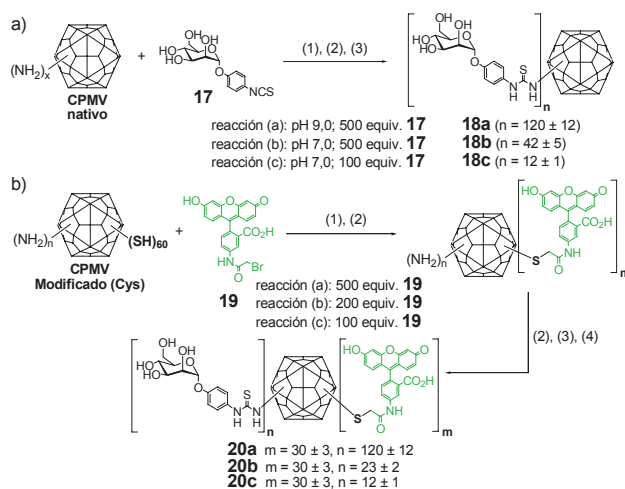


Figura 14. a) 1) 20% DMSO en tampón, 4 °C, 48 h; 2) diálisis; 3) FPLC. b) 1) 20% DMSO en tampón, pH 7,0; 4 °C, 48 h; 2) FPLC; 3) 20% DMSO en tampón, pH 9,0; 4 °C, 48 h; 4) diálisis; 5) FPLC.

la con-A con una disolución del conjugado CPMV-**18a** en presencia de Ca^{2+} y Mn^{2+} (0,1 M) (Figura 15). Los resultados de estos ensayos de aglutinación demostraron que las unidades de manosa presentes en el virus fueron entre 690 y 890 veces más efectivas que la manosa monomérica en el proceso de inhibición de aglutinación de eritrocitos. Dichos datos son comparables con aquellos publicados para dendrímeros como el PAMAM conteniendo entre 95 y 172 azúcares^[20] y glicopolímeros de alto peso molecular.^[21]

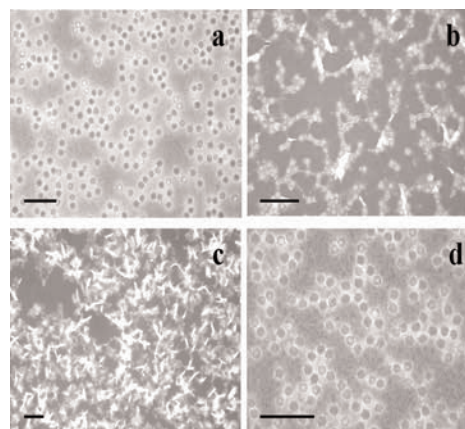


Figura 15.^[19] Imágenes MET (barra de escala = 200 nm). a) Virus **18a**; b) Aglutinación entre **18a** y con-A en presencia de Ca^{2+} y Mn^{2+} después de 30 minutos a temperatura ambiente; c) muestra *d* después de 12 horas a 4 °C; d) adición de glucosa a la muestra *c*.

Organización supramolecular del CPMV mediante interacciones covalentes y no covalentes

Conjugados CPMV-oligonucleótidos

Las partículas virales pueden también ser inducidas a autoensamblarse en virtud del reconocimiento de bases complementarias de ácidos desoxirribonucleótidos anclados a su superficie.^[22] Así lo ha demostrado un estudio reciente donde se anclaron al CPMV aproximadamente 30 oligonucleótidos complementarios –por su extremo 5'– compuestos de secuencias de tres pares de base ricas en GC. Para ello se utilizaron

tanto los residuos de lisina como de cisteína introducidos genéticamente (Figura 16). Experimentos de dispersión de luz dinámica a múltiples ángulos demostraron que las estructuras conjugadas poseen un radio hidrodinámico sustancialmente mayor que el virus nativo. Cuando se incuban partículas en las que se han incorporado oligonucleótidos complementarios ocurre un fenómeno de agregación dirigido por el reconocimiento molecular entre bases nucleicas complementarias (Figura 15).^[22]

Dicho proceso es termoreversible, siendo posible destruir los agregados al aumentar la temperatura a 45 °C o bien al añadir oligonucleótidos competitivos como se muestra en la Figura 17. El emparejamiento de bases complementarias es esencial para dicha agregación, ya que ésta no se observa al incubar virus no modificados con virus que posean una secuencia oligonucleótida. Este reconocimiento supramolecular de los virus conjugados con oligonucleótidos complementarios posee una gran importancia en campos como el estudio de transferencias energéticas en contextos biológicos. Así por ejemplo, el reconocimiento entre A (partículas decoradas con un colorante dador (fluoresceína)) y B (otras decoradas con uno aceptor (carboxirodamina)) permite su acercamiento recíproco a una distancia suficientemente próxima (radio de Förster, $R_0 = 55 \text{ \AA}$) como para permitir una transferencia de energía detectable.^[22]

Oxidación de los residuos de tirosina

Otra estrategia para generar agregados de partículas virales consiste en la oxidación y posterior acoplamiento de los residuos de tirosina. De este modo, cuando CPMV es incubado en

presencia del tripéptido NH₂Gly-Gly-His-COOH (GGH), acetato de níquel y un peróxido oxidante (magnesio monoperóxido -MMPP-), se produce una unión covalente a través de los límites de cada subunidad pentamérica.^[23] La cadena peptídica proporciona un ambiente de coordinación favorable para el centro metálico Ni, y un intermedio de Ni(III) cuya existencia se ha propuesto actúa abstrayendo un electrón del anillo aromático de un residuo accesible de tirosina, dejando un radical tirosil después de la pérdida de un protón. Este intermedio radicalario, altamente reactivo, induce el acoplamiento de tirosinas adyacentes generando aductos interconectados con propiedades químicas y biológicas destacables (Figuras 18–19). Dicho proceso puede inducirse también de manera altamente efectiva en condiciones fotoquímicas si se lleva a cabo en presencia de determinados complejos de rutenio.

Conclusiones y perspectivas

Analizando los resultados expuestos en este manuscrito, resulta evidente que los virus forman un verdadero matrimonio entre Biología y Química. Están ubicados en los límites de separación entre la materia viva y la inerte, y su estructura de rayos X es conocida en numerosos casos. Estas características han hecho de ellos una novedosa nanoplatforma sobre la que llevar a cabo reacciones químicas de una manera controlada y altamente efectiva. Dichas reacciones pueden realizarse tanto en la superficie como en el interior del virus de manera diferenciada, haciendo uso de los residuos expuestos de lisina, cisteína o bien a través de grupos carboxilatos.^[24] En complemento a las modificaciones químicas realizadas en el

CPMV hasta la fecha, hay que considerar también a los conjugados porfirínicos, análogos de los dendrímeros, que han sido fabricados para mimetizar la catálisis y transporte electrónico de diversas proteínas. Igualmente importantes son los complejos de gadolinio elaborados para el desarrollo de nuevos agentes de contraste para resonancia magnética.^[25] La posibilidad de controlar la reactividad del virus mediante manipulación genética, el hecho de localizar una gran concentración de moléculas en su vecindad, así como unir covalentemente dos estructuras moleculares diferentes y a distancias específicas sobre un mismo virus, ofrece líneas de actuación muy interesantes, no sólo en síntesis orgánica y en ciencias de los materiales sino también en el diseño y desarrollo de nuevas vacunas y antivirales terapéuticos. En la actualidad ya se están llevando a cabo estudios para investigar el destino de las partículas CPMV *in vivo* tras su administración oral en animales,^[26] donde los resultados preliminares están mostrando, por ejemplo, que el virus es capaz de mantenerse estable en el tracto gastrointestinal (37 °C y valores bajos de pH) y diseminarse sistemáticamente a tejidos muy diversos. Por otro lado, dentro del campo de los biosensores, el diseño de sistemas modelos para el estudio de las interacciones receptor-ligando en la interfase célula-sustrato se ha convertido

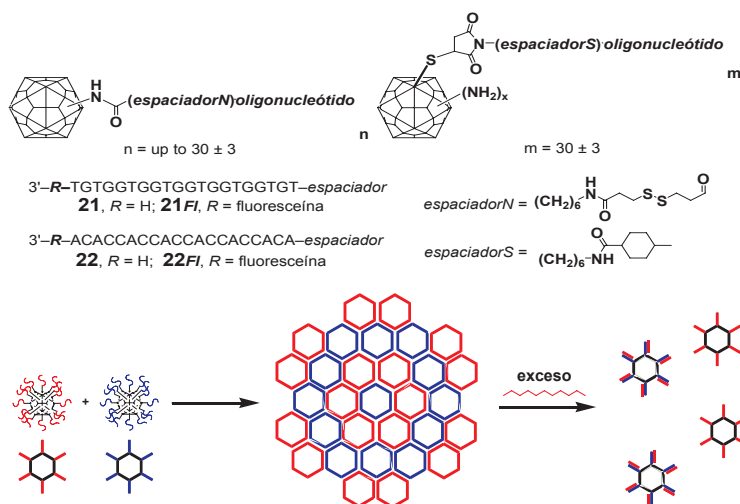


Figura 16. Agregación reversible de los conjugados CPMV-oligonucleótidos. Virus marcados **21** y **21FI** contienen la secuencia oligonucleótida complementaria a **22** y **22FI**.

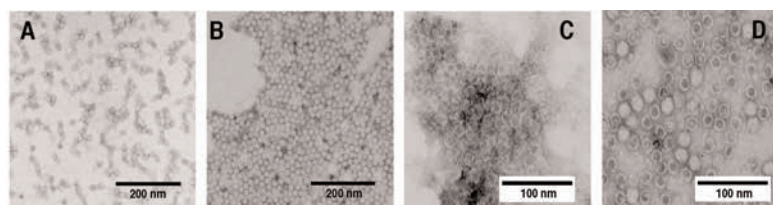


Figura 17.^[22] Dependencia de la agregación de los conjugados CPMV-oligonucleótidos complementarios con la temperatura. a) 4 °C, 16 h, b) temperatura ambiente, 16 h c) 40 °C, 16 h, d) 45 °C, 12 h.

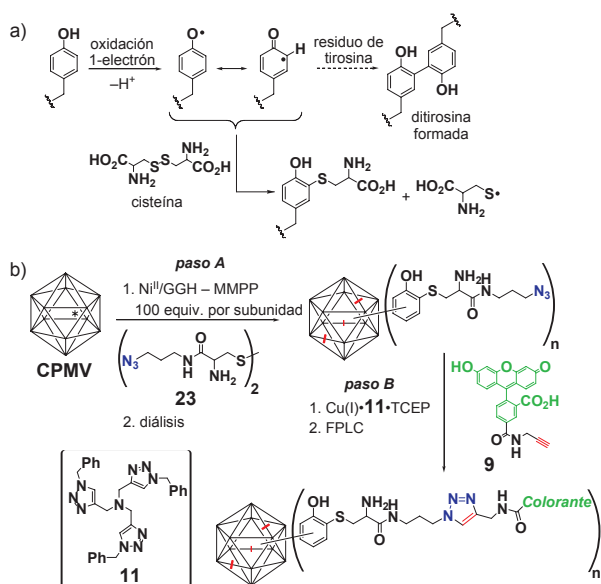


Figura 18. (a) Mecanismo propuesto para la interconexión e inhibición por cisteína. (b) Inhibición de la reacción de interconexión por **23** y reacción de los sitios modificados mediante CuAAC para poder ser detectados mediante electroforesis en gel.

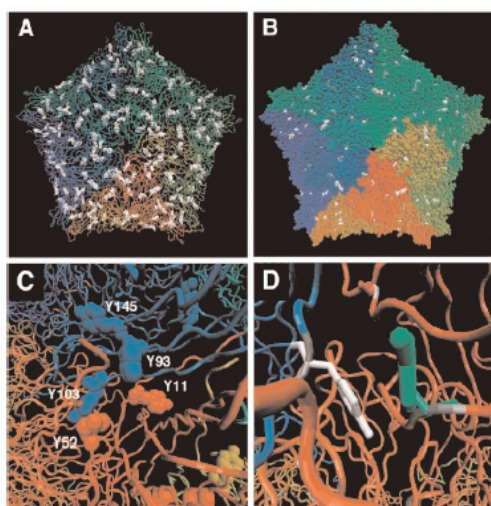


Figura 19.^[23] Estructura cristalina: a) Superficie exterior de la unidad asimétrica alrededor del eje de simetría de orden 5, con los residuos de tirosina en blanco y el esqueleto carbonado de la unidad en diferentes colores. b) Las tirosinas se muestran en blanco, las unidades asimétricas se muestran en representación CPK para mostrar los residuos expuestos en la superficie. c) Imagen expandida del espacio entre las subunidades pequeñas en azul y rojo, mostrando el esqueleto proteico. d) Imagen expandida mostrando la cercanía de las tirosinas Y52 (verde) y la Y103 (blanca) de las subunidades adyacentes. 3.81 Å se-paran el carbono *ipso* (para al OH) de Y52 de los carbonos *orto* al OH de Y103.

en un área de gran interés, ya que la habilidad de generar colecciones de biomoléculas con características nanométricas bien definidas sin alterar su bioactividad es de suma importancia en el campo de la nanobiotecnología. En este sentido, la inmovilización quimioselectiva de quimeras del CPMV ha sido también posible mediante técnicas de nanolitografía.^[27]

Resulta obvio que la combinación de una información estructural detallada, un control genético de la secuencia proteica, y las técnicas de síntesis orgánica permitirá en esta

nueva era la creación de un número considerable de interesantes estructuras funcionales a partir de partículas virales, las cuales han estado confinadas, prácticamente desde su descubrimiento, a los límites de la biología molecular. Su fácil aislamiento y estabilidad adentra ahora a los virus en los confines de la química; y sin duda, las aplicaciones más destacables surgirán de aprovechar las características de polivalencia y autoensamblado de estas fascinantes partículas naturales.

Agradecimientos

D. D. D. agradece al MEC de España la concesión de un contrato Ramón y Cajal, al comité editorial de *An. Quim.* la invitación para escribir este artículo, al Dr. Rafael Z. Méndez (IUBO-ULL) por sus correcciones y al Prof. José Juan M. Tellado (IUBO-ULL) por su apoyo, confianza e inestimable ayuda en la culminación de este trabajo. Igualmente, agradecemos al censor de este manuscrito por sus acertados comentarios.

Bibliografía

- [1] G. Ozin, A. Arsenault, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, Royal Society of Chemistry, London, 2005.
- [2] J. G. Martínez, *An. Quim.* **2006**, *102*, 5–11.
- [3] T. Lin, Z. Chen, R. Usha, C. Stauffacher, J. Dai, T. Schmidt, J. Johnson, *Virology* **1999**, *265*, 20–34.
- [4] J. White, J. E. Johnson, *Virology* **1980**, *101*, 319–324.
- [5] J. E. Johnson, J. Speir, *J. Mol. Biol.* **1997**, *269*, 665–675.
- [6] C. S. Porta, V. E. Spall, J. Loveland, J. E. Johnson, P. J. Barker, G. P. Lomonosoff, *Virology* **1994**, *202*, 949–955.
- [7] Q. Wang, E. Kaltgrad, T. Lin, J. E. Johnson, M. G. Finn, *Chem. Biol.* **2002**, *9*, 805–811.
- [8] Q. Wang, T. Lin, J. E. Johnson, M. G. Finn, *Chem. Biol.* **2002**, *9*, 813–819.
- [9] Q. Wang, T. Lin, J. E. Johnson, M. G. Finn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 459–462.
- [10] a) R. Huisgen en *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, (Ed. A. Padwa), Wiley: New York, **1984**; Capítulo 1, pp. 1–176; b) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599.
- [11] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2596–2599.
- [12] Q. Wang, S. Chittaboina, H. N. Barnhill, *Lett. Org. Chem.* **2005**, *2*, 136–138, y referencias citadas.
- [13] Q. Wang, T. R. Chan, R. Hilgraf, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3192–3193.
- [14] S. S. Gupta, J. Kuzelka, P. Singh, W. G. Lewis, M. Manchester, M. G. Finn, *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16*, 1572–1579.
- [15] K. S. Raja, Q. Wang, M. J. Gonzalez, M. Manchester, J. E. Johnson, M. G. Finn, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 472–476.
- [16] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- [17] (a) S. S. Gupta, K. S. Raja, E. Kaltgrad, E. Strable, M. G. Finn, *Chem. Commun.* **2005**, 4315–4317. (b) E. Kaltgrad, S. S. Gupta, D. D. Díaz, M. G. Finn, manuscrito en preparación.
- [18] M. Mammen, S.-K. Choi, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *110*, 2908–2953.
- [19] K. S. Raja, Q. Wang, M. G. Finn, *ChemBioChem* **2003**, *4*, 1348–1351.

- [20] E. K. Woller, M. J. Cloninger, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 7–10.
[21] M. Kanai, K. H. Mortell, L. L. Kiessling, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9931–9932.
[22] E. Strable, J. E. Johnson, M. G. Finn, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1385–1389.
[23] S. Meunier, E. Strable, M. G. Finn, *Chem. Biol.* **2004**, *11*, 319–326.
[24] N. F. Steinmetz, G. P. Lomonosoff, D. J. Evans, *Langmuir* **2006**, *22*, 3488–3490.
[25] Referencias y detalles adicionales pueden obtenerse directamente de los autores.
[26] C. S. Rae, I. W. Khor, Q. Wang, G. Destito, M. J. Gonzalez, P. Singh, D. M. Thomas, M. N. Estrada, E. Powell, M. G. Finn, Manchester, *M. Virology* **2005**, *343*, 224–235.
[27] J. C. Smith, K.-B. Lee, Q. Wang, M. G. Finn, J. E. Johnson, M. Mrksich, C. A. Mirkin, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 883–886.



V PREMIOS *Lilly* de INVESTIGACIÓN para ALUMNOS DE DOCTORADO

3 Premios de 1.500 €
para alumnos de doctorado de las Áreas de
Química Orgánica, Farmacéutica y Analítica

14 de septiembre de 2007
Finaliza el plazo para la recepción de solicitudes.
19 de octubre de 2007
Entrega de premios en las instalaciones de Lilly de Alcobendas (Madrid).

Bases de los premios y otros datos en www.lilly.es, sección I+D/Investigación Básica

Eli Lilly es una compañía farmacéutica global, con centros de investigación en EEUU y Europa, líder en el descubrimiento, desarrollo y comercialización de nuevos medicamentos. El centro de I+D en Alcobendas, dedicado a Química Médica, Orgánica y Analítica, a través del Comité Europeo para Relaciones Académicas (EUACC), se complace en convocar en España los V Premios de Investigación para alumnos de doctorado.

Eli Lilly en Europa:

España: Alcobendas, www.lilly.es Reino Unido: Windlesham, www.lilly.co.uk Irlanda: Kinsale, www.lilly.ie



Lilly
Respuestas que importan.

Reconocimiento molecular mediante materiales biomiméticos: impresión molecular

Resumen: El reconocimiento molecular es el fenómeno mediante el cual una especie química es reconocida e identificada selectivamente por un receptor adecuado. Este mecanismo es el que logra, por ejemplo, que el sistema inmune identifique a los microorganismos o que los enzimas actúen sobre sus respectivos sustratos. Los científicos han dedicado gran parte de su esfuerzo investigador a imitar este fenómeno, lo cual ha dado origen al desarrollo de materiales *biomiméticos*, entre los que destacan los obtenidos mediante *impresión molecular*. Dicha tecnología recurre al principio de utilizar una molécula para la creación de su sitio de reconocimiento. En este artículo se resumen los principios básicos de la impresión molecular.

Palabras claves: Reconocimiento molecular, materiales biomiméticos, impresión molecular.

Introducción: Concepto de impresión molecular

La naturaleza ha sido siempre una inagotable fuente de inspiración para el hombre. Los fenómenos que en ella ocurren y sus características no han dejado indiferentes a los científicos, que a lo largo de la Historia han tratado de explicarlos e imitarlos. A través de los años se ha buscado comprender cómo transcurren los procesos biológicos, en particular aquellos relacionados con actividades catalíticas y/o de *reconocimiento molecular* de un sustrato.

El reconocimiento molecular puede describirse como la unión específica de una molécula a un receptor molecular. Entre los sistemas biológicos en que se da este tipo de procesos están los enzimas, anticuerpos o receptores hormonales capaces de identificar selectivamente a un sustrato, antígeno u hormona, respectivamente. Por supuesto, estos sistemas de identificación química selectiva son de enorme interés en la ciencia actual en campos como la química analítica, médica o farmacéutica.

Ya en 1894 Emil Fischer^[1] empleó la analogía "llave-cerradura" para esquematizar el modo en que los sustratos interactúan con los enzimas. Según esta propuesta los enzimas están provistos de "grietas" y/o "depresiones" superficiales que son complementarias al sustrato, de modo que encaja sobre estos sitios activos del enzima como si se tratase de una llave en su cerradura. Con el paso del tiempo, los científicos han dedicado gran parte de su esfuerzo investigador al desarrollo de procesos *biomiméticos*, que hoy en día han sido definidos por la IUPAC como aquellos que se refieren a un procedimiento de laboratorio diseñado para imitar un proceso químico natural^[2], o dicho de manera más coloquial, aquellos procesos de imitación de la naturaleza. Uno de los que recientemente está recibiendo un gran impulso es el conocido como *impresión molecular*.

La tecnología de impresión molecular recurre al simple principio de utilizar una molécula como molde para la creación de su sitio de reconocimiento. Esto se consigue mediante la formación de una matriz polimérica altamente entrecruzada alrededor de dicha molécula (o de un análogo estructural de la misma). La clave del éxito de este proceso reside en maximizar el número de interacciones entre los grupos funcionales de la molécula seleccionada y los de la matriz, tal como ocurre en la naturaleza.

Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo, c/ Julián Clavería 8, 33006 Oviedo.
C-e: guardialaura.uo@uniovi.es; fernandezgalfonso@uniovi.es
Recibido 25/07/2006. Aceptado 22/12/2006



Alfonso
Fernández-González



Laura
Guardia

El papel fundamental que desempeñan las interacciones intermoleculares, hace que la impresión molecular se englobe dentro de la *química supramolecular*, que abarca toda la química del diseño, síntesis y estudio de entidades formadas por asociaciones de dos o más especies. Más concretamente, la impresión molecular pertenece a la rama de la química supramolecular denominada *química biomimética*, la cual se ocupa de la síntesis y caracterización de materiales en los que participan fundamentalmente interacciones del tipo huésped-receptor (llave-cerradura).

El proceso se describe esquemáticamente en la Figura 1. En una primera etapa [Figura 1(a)], la llave seleccionada (molécula molde) se pone en contacto con una variedad de bloques (monómeros funcionales) que construirán la cerradura (matriz polimérica); [Figura 1(b)]. Finalmente, una vez que la unión entre los componentes es firme, la extracción de la llave dejará un molde selectivo para la misma que, idealmente, no reconocerá a ninguna otra [Figura 1(c)].

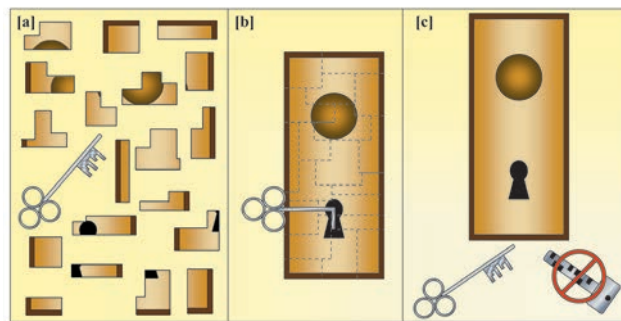


Figura 1: Símil del proceso de impresión molecular basado en el mecanismo llave-cerradura.

El proceso químico de impresión molecular

En el proceso químico de generación de materiales molecularmente impresos pueden distinguirse básicamente tres pasos:

Elección de la molécula molde: *analito de interés*

Hasta la fecha se han desarrollado materiales molecularmente impresos para una amplia variedad de analitos, como por ejemplo: fármacos^[3,4], herbicidas^[5] y otras muchas sustancias de importancia e interés biológico^[6] y/o medioambiental. En general se han utilizado moléculas molde de bajo peso mole-

cular, ya que cuanto mayor es el tamaño y menor la rigidez del compuesto a imprimir, menor es la probabilidad de crear una cavidad bien definida y selectiva para la molécula. Por otra parte, dado que los procesos de reconocimiento y extracción de la molécula molde del polímero implican fundamentalmente la difusión de la misma a través de la matriz polimérica hacia y desde la cavidad impresa, una molécula de gran tamaño encontrará impedimentos estéricos más importantes que una de menor tamaño.

Rachkov y Minoura^[7], han sugerido una solución para paliar esta situación inspirados nuevamente en la naturaleza. Dado que cuando un anticuerpo reconoce a un antígeno, por lo general, no lo hace en su totalidad sino sólo una pequeña porción del mismo (epítipo), de la misma manera se puede sintetizar un material molecularmente impreso que solamente reconozca una zona característica de la molécula voluminosa. Gracias a esta solución, se han desarrollado materiales impresos capaces de reconocer no sólo a macromoléculas sino incluso células enteras en disolución^[8].

Generación de la huella molecular

De forma general es posible elegir entre dos rutas de síntesis: no covalente y covalente. En la síntesis no covalente, Figura 2 (a), la molécula molde interacciona con los monómeros funcionales en una primera etapa denominada de preorganización, en la que tiene lugar un ordenamiento de los monómeros alrededor de la misma. A través de interacciones de tipo van der Waals, $\pi-\pi$, electrostáticas y de enlaces de hidrógeno, entre los grupos funcionales de la molécula molde y de los monómeros funcionales, se forma un "complejo" que es el prelude de lo que más adelante será la huella de la molécula.

En los procesos de impresión molecular no covalente, el disolvente juega un papel muy importante, ya que es el que gobierna la fuerza de las interacciones, además de influir en la morfología final del polímero en función de su capacidad porogénica. De forma general, cuanto más polar es un disolvente menor es la capacidad de reconocimiento en el material resultante. Los disolventes que tienen tendencia a acentuar la fuerza de las interacciones no covalentes son aquéllos que poseen una baja constante dieléctrica, como el tolueno o el diclorometano. Por otro lado, el disolvente también controla el área superficial y el tamaño medio de poro que se genera en los polímeros, lo que puede llegar a ser crítico en el proceso de reconocimiento molecular.

En la ruta covalente [Figura 2 (b)] se requiere un paso previo adicional para transformar la molécula molde en un derivado polimerizable, que jugará el mismo papel en la síntesis que el "complejo" anteriormente descrito.

Proceso de polimerización.

En cualquiera de las dos rutas propuestas, covalente y no covalente, es necesario iniciar el proceso de polimerización. Tras la mezcla de los monómeros funcionales con la molécula molde

(en el caso de la síntesis no covalente) o la síntesis del derivado polimerizable (en el caso de la covalente) se adiciona un agente entrecruzador, típicamente dimetacrilato de etilenglicol, en mayor proporción molar que el monómero. Asimismo, se agrega también un agente iniciador de la polimerización. Dicho iniciador es el encargado de generar los radicales que darán comienzo a la polimerización.

El proceso de iniciación de la polimerización puede ser de tipo térmico o fotoquímico. La elección entre uno u otro, depende fundamentalmente del tipo de molécula que se esté usando como molde. Si es una molécula termosensible, se utiliza una fuente de radiación ultravioleta, llevando a cabo la polimerización a 4°C. En el caso de una molécula fotosensible, se recurre a la temperatura como fenómeno generador de radicales.

Si una molécula es a la vez termo y fotosensible, es preferible recurrir a procesos de síntesis que no requieran iniciación radicalaria. La alternativa se encuentra en el empleo de materiales sol-gel, cuya polimerización se inicia simplemente mediante catálisis ácida o básica, eliminando la necesidad de temperatura o radiación que pueda dañar a la molécula molde.

Extracción de la molécula molde.

Esta etapa tiene como finalidad la eliminación de la molécula molde del interior de la matriz polimérica, de manera que se genere una cavidad estable y complementaria en forma y distribución de grupos funcionales a la de dicho compuesto. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante procesos de lavado, extracción sólido/líquido, tratamiento térmico, digestión en microondas, e incluso utilizando agentes químicos que destruyan la molécula molde. La elección del proce-

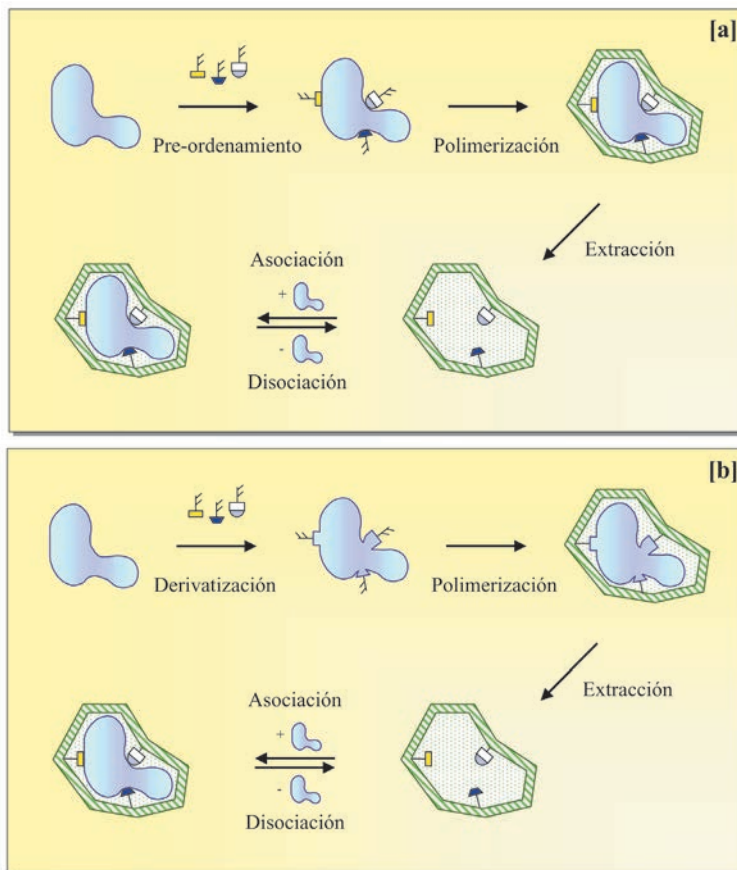


Figura 2: [a] Proceso de impresión molecular no covalente; [b] Proceso de impresión molecular covalente.

dimiento de lavado depende fundamentalmente de la ruta de síntesis elegida. Una simple etapa con un disolvente más polar que el empleado en la síntesis para los polímeros no covalentes o una hidrólisis ácida en el caso de polímeros preparados por vía covalente suelen ser los métodos más ampliamente utilizados.

A la luz de todo lo anterior, se deduce que ambas estrategias presentan ventajas y desventajas. La impresión molecular covalente nos permite obtener sitios de reconocimiento más homogéneos con una elevada constante de afinidad, lo que genera una alta especificidad de reconocimiento hacia la molécula molde. Sin embargo, debido precisamente a estas características, posee como desventajas una baja cinética de enlace y una mayor dificultad a la hora de encontrar reacciones que puedan utilizarse en esta ruta de síntesis. Por otra parte, la impresión no covalente es simple y versátil, con la generación durante su síntesis de una amplia variedad de uniones (iónicas, dipolares, enlaces de H, etc.), análogas a las que tienen lugar en los procesos biológicos. Si bien el tipo de interacciones que se originan son en sí mismas débiles y no específicas, la presencia de múltiples puntos de unión ocasiona la creación de un sitio de reconocimiento altamente selectivo. Esta ruta de síntesis es, además, más flexible en la elección de reactivos y por lo tanto más fácil de implementar. Como desventaja, la impresión no covalente se caracteriza por dejar una distribución no uniforme de sitios de unión debido al alto número de asociaciones que pueden formarse entre la molécula molde y los precursores durante la etapa de preorganización. La consecuencia directa de esto es que, así como una parte del material impreso puede reaccionar de manera favorable con el analito de interés, otra puede hacerlo de forma menos favorable e incluso reaccionar con otras especies químicas.

La mayoría de los trabajos y publicaciones realizadas hasta el momento se basan en el modelo no covalente dada su mayor simplicidad práctica. De hecho, el auge de la técnica de impresión molecular se ha producido a partir de la síntesis de los primeros materiales molecularmente impresos por vía no covalente.

Materiales empleados

La correcta elección de los reactivos a utilizar en la síntesis del material impreso es de máxima importancia ya que de la misma depende que el fenómeno de reconocimiento molecular sea selectivo.

Es posible sintetizar polímeros molecularmente impresos empleando compuestos de diferente naturaleza^[9], por ejemplo: orgánicos (de base acrílica, poliuretanos, poliésteres, etc.), inorgánicos (p.e. polisiloxanos, polisilanos, policarbosilanos) u organometálicos (p.e. poligermanatos o poliestannatos), así como combinaciones de los anteriores.

En la mayor parte de los materiales molecularmente impresos desarrollados hasta el momento se han empleado precursores / monómeros orgánicos; sin embargo, en la última década está cobrando interés la síntesis de materiales

similares pero con base inorgánica, lo que requiere el uso de la tecnología sol-gel.

Polímeros orgánicos

Como se infiere de lo anteriormente expuesto, los componentes fundamentales para la preparación de polímeros molecularmente impresos de naturaleza orgánica son: los monómeros funcionales, el entrecruzador, el iniciador de la polimerización y el disolvente porogénico [Figura 3]. Dado que la técnica más utilizada es la síntesis por vía no covalente, en lo que sigue nos centraremos en este proceso.

a) Monómero funcional

En general, el monómero funcional se selecciona en función de la naturaleza de la molécula molde^[10]. Por ejemplo, si existen en ella grupos funcionales básicos, será adecuado para generar interacciones iónicas o de enlace de hidrógeno el empleo de precursores con grupos funcionales ácidos (ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido *p*-vinilbenzoico, etc). Por el contrario, si en la molécula molde hay presentes grupos ácidos la elección más apropiada sería la de bases heteroatómicas débiles como vinil-piridina. Finalmente, en el caso de que la molécula molde fuera capaz de formar complejos con determinados iones, el empleo de monómeros funcionales quelantes como el vinil-imidazol sería la opción más conveniente.

b) Entrecruzador

Para conseguir un reconocimiento molecular adecuado es necesario obtener materiales con una nanoestructura tridimensional apropiada. Esto se logra mediante la copolimerización del "complejo" preformado con agentes entrecruzadores. Entre los más comúnmente utilizados se pueden mencionar el dimetacrilato de etilenglicol y trimetacrilato de trimetilpropano para polímeros acrílicos y metacrílicos, el divinilbenceno para polímeros de estireno así como el triacrilato/tetraacrilato de pentaeritrol para polímeros selectivos a péptidos.

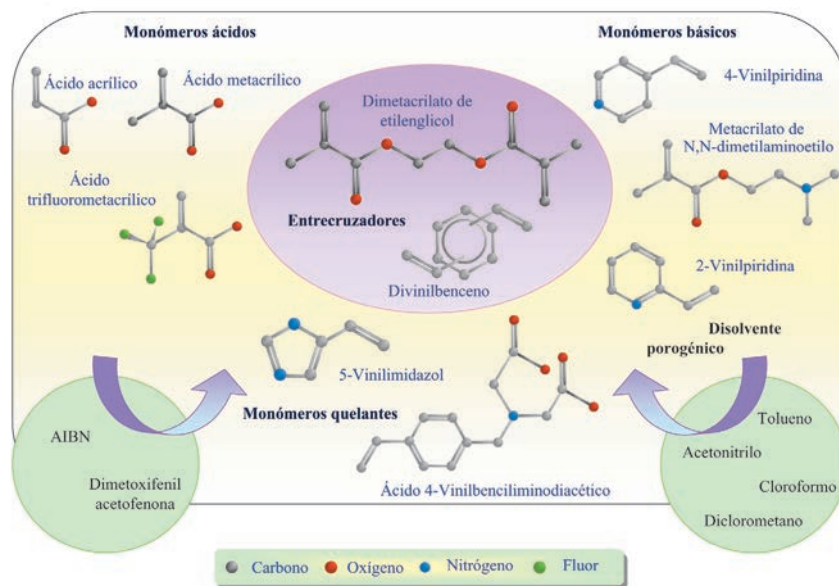


Figura 3: Ejemplo de reactivos necesarios para la obtención de un polímero orgánico.

c) *Iniciador radicalario*

Los iniciadores de la polimerización más empleados son compuestos de tipo azo, tales como el 2,2'-azobisisobutironitrilo o el azobisdimetilvaleronitrilo, con los cuales se consigue una velocidad de descomposición apropiada con un calentamiento de la mezcla de reacción moderado (50–60 °C). Cuando la molécula molde es térmicamente inestable es posible generar radicales libres a baja temperatura, por debajo de 4 °C, mediante radiación UV empleando un fotoiniciador radicalario como, por ejemplo, la dimetoxifenil acetofenona.

d) *Disolvente porogénico*

La elección del disolvente en el que será llevada a cabo la síntesis es crítica en la mayoría de los polímeros impresos. Esto se debe a que la naturaleza del disolvente gobierna la fuerza de las interacciones e influye en la morfología final del material (tamaño y distribución de poros, área superficial), particularmente cuando la síntesis se lleva a cabo por vía no covalente.

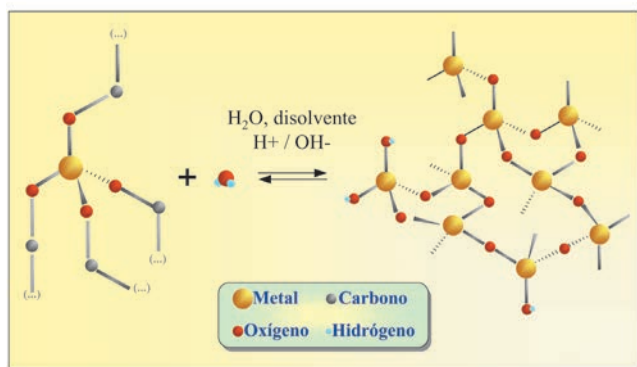


Figura 4: Formación de la red sólida tridimensional en el proceso sol-gel

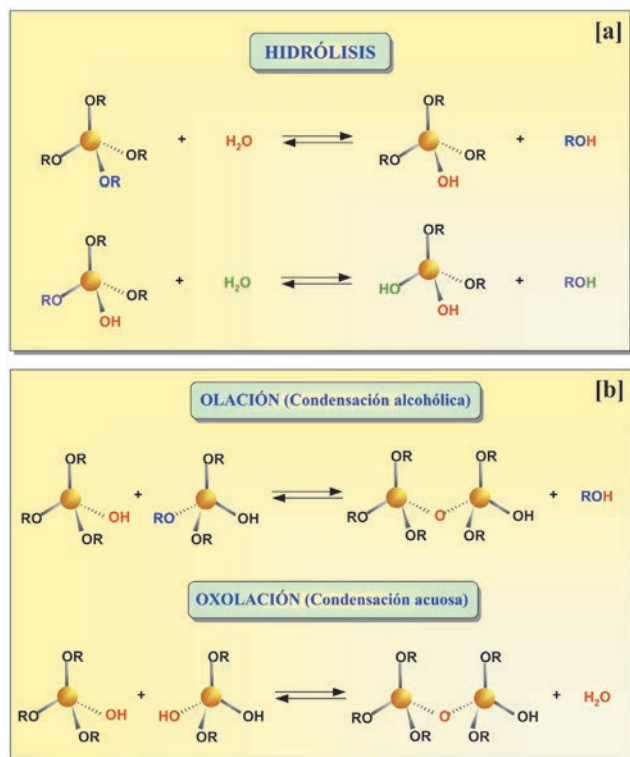


Figura 5: Pasos involucrados en la preparación de un material xero-gel [a] Hidrólisis que involucra la preparación; [b] Condensación.

lente. Debido a la importante participación en la morfología, se suele referir al disolvente como porógeno. Así por ejemplo, los disolventes con polaridad moderada (por ejemplo: acetonitrilo, cloroformo), o con baja constante dieléctrica (por ejemplo: tolueno, diclorometano) son los más utilizados en la síntesis de polímeros orgánicos por vía no covalente ya que favorecen las interacciones entre molécula molde y monómeros funcionales. Si el disolvente es polar, compite con los monómeros funcionales por los puntos de interacción con la molécula molde.

Polímeros inorgánicos

Como ya se ha mencionado, en la última década ha ido ganando importancia el desarrollo de materiales molecularmente impresos derivados de compuestos inorgánicos, sintetizados fundamentalmente a partir del empleo de la tecnología sol-gel.

El proceso sol-gel involucra la fabricación de materiales cerámicos o similares al vidrio a través de la hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos^[11] adecuados. Podríamos describir globalmente este proceso diciendo que se trata de la creación de una red sólida a través de sucesivas reacciones de policondensación en un medio líquido (Figura 4).

Generalmente los precursores alcóxidos que se emplean son del tipo $M(OR)_n$, donde M puede ser Si, Ti, Zr, Al, B, etc. y R es un grupo alquilo (C_xH_{2x+1}). Estos precursores son utilizados disueltos en un disolvente orgánico polar, por ejemplo un alcohol, como agente porogénico y en presencia de una determinada proporción de agua.

Una vez que se ha iniciado la reacción de hidrólisis, las etapas de hidrólisis y condensación sucesivas ocurren simultáneamente. De esta forma, la viscosidad de la disolución se va incrementando gradualmente, desde un sol (suspensión coloidal de partículas muy pequeñas, 1–100 nm) hasta formar una red porosa y rígida de gel. Dependiendo de las condiciones de reacción (por ejemplo, relación $[M]:[H_2O]$, tipo y concentración de catalizador, precursores alcóxidos, etc.) la gelificación puede tener lugar en segundos, minutos, días e incluso hasta meses^[12].

Los pasos de hidrólisis [Figura 5 (a)] y condensación (olación y oxolación) [Figura 5 (b)] generan como subproductos moléculas de bajo peso molecular, tales como alcoholes y agua, que se eliminan durante el proceso de secado originando así una red de MO_2 porosa (Figura 4).

Según sea la elección de los precursores y su proporción, el tipo de catálisis (ácida o básica), el empleo o no de aditivos y el disolvente (Figura 6), el material xero-gel presentará diferente morfología, distribución de tamaño de poro, área superficial específica, polaridad, etc., por lo que esta tecnología permite obtener una gran variedad de materiales con propiedades muy diversas.

Las suaves condiciones de reacción (temperatura ambiente) en las que tiene lugar la formación de esta clase de materiales admiten la inclusión en su estructura de moléculas termo- y/o fotosensibles para las cuales está limitada la síntesis de polímeros orgánicos impresos. Por otra parte, al utilizar la tecnología sol-gel, es posible la síntesis de materiales impresos en medio acuoso, situación complicada en la impresión molecular orgánica, donde el uso de disolventes orgánicos limita su aplicación a moléculas que sean solubles en estos medios.

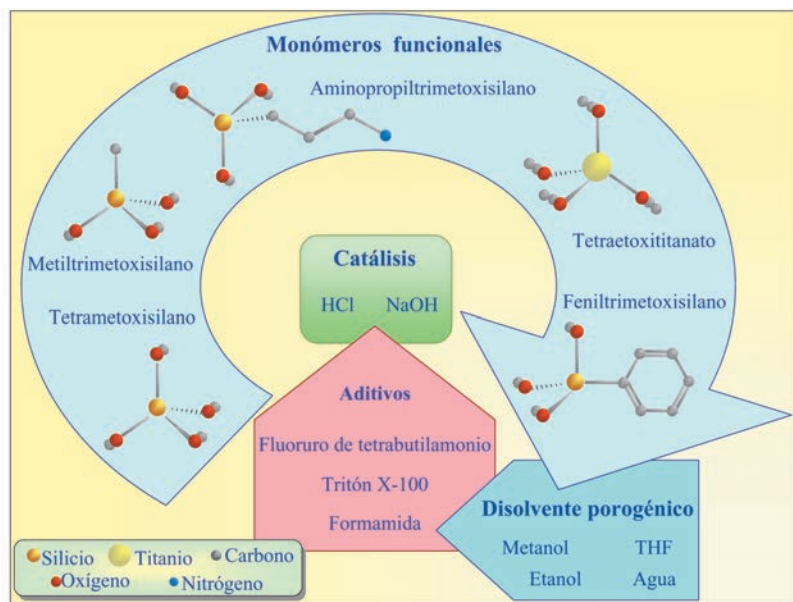


Figura 6: Ejemplo de reactivos necesarios para la obtención de un polímero mediante el proceso sol-gel.

a) *Monómeros funcionales: Precursores alcóxidos*

Como en el caso de los polímeros orgánicos, la correcta elección del tipo y proporción de los precursores empleados para la síntesis de un xero-gel impreso es un factor sumamente importante, ya que determinará la naturaleza del material, como por ejemplo: balance hidrofílico/hidrofóbico, capacidad de generar enlaces π - π , porosidad, etc.

En los primeros trabajos de impresión molecular empleando la tecnología sol-gel se usaban como precursores sílice, metalo-silicatos y óxidos de titanio, aluminio y zirconio. Si bien estos resultan apropiados en muchos casos, también presentan limitaciones en su utilización debido a la carencia de grupos funcionales modificables y a que generan materiales de baja porosidad. Actualmente, la posibilidad de sintetizar materiales híbridos inorgánicos/orgánicos ha abierto un abanico de nuevas opciones. Estos precursores híbridos utilizados en el proceso sol-gel son denominados comúnmente *ormosils* (silanos orgánicamente modificados) y su empleo permite obtener una amplia diversidad de materiales sólo con variar la proporción de los mismos.

b) *Aditivos*

Durante el proceso de secado los materiales xero-gel pueden sufrir fracturas. Para controlar este fenómeno, se suelen agregar a la mezcla de reacción agentes habitualmente denominados "aditivos químicos para el control del secado" (DCCAs), tales como Tritón X-100, formamida^[13] o sales de amonio cuaternario, los cuales evitan o minimizan las fracturas por secado^[11,14,15].

Entre los DCCAs destaca, en forma especial, en el caso de los geles de silicio, el uso del *fluoruro de tetrabutilamonio*, ya que su presencia juega simultáneamente dos papeles durante el proceso sol-gel. Por un lado, evita las fracturas que se originan en el material durante la etapa de secado debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre la superficie de silanoles y el amonio cuaternario^[16] y por otra parte tiene funciones de catalizador, ya que el anión F^- actúa promoviendo la

activación del enlace Si-O, induciendo mediante un mecanismo de catálisis nucleofílica la policondensación de la red a través de enlaces Si-O-Si^[17].

c) *Disolvente porogénico*

Para la preparación de un material xero-gel se utilizan en general disolventes de elevada polaridad, por ejemplo: agua, etanol, metanol, THF, mezclas de ellos. Tanto la elección del disolvente como su proporción en la mezcla de reacción será un factor de relevancia a considerar ya que variará las características finales del material.

En primer lugar, la relación disolvente/precursor modificará el tamaño de poro y el entrecruzamiento que presentará el material; en segundo lugar, el tipo de disolvente juega un papel importante en la cinética de la etapa de gelificación; siendo en general, mayor el tiempo de este proceso cuanto más voluminosa sea la molécula de éste. Es posible, en consecuencia, alcanzar la viscosidad del sol deseada y determinadas características, con sólo controlar dicho tiempo. Por ejemplo, cuanto mayor sea el tiempo de gelificación mayor será la viscosidad del sol inicial, lo cual originará materiales xero-gel con un mayor grado de entrecruzamiento. Finalmente, es importante tener presente en todo momento las posibles interacciones del disolvente con el resto de los reactivos; por ejemplo: si se utiliza THF y fluoruro de tetrabutilamonio como aditivo, el poder nucleofílico del F^- será menor que si utilizásemos un alcohol, de manera que el poder catalítico de este ión sufrirá una cierta inhibición^[17].

d) *Catálisis*

El pH del medio de reacción y por lo tanto el tipo de catálisis empleado en el proceso sol-gel es un parámetro que influye notablemente en las características del material^[14].

En condiciones de catálisis ácida^[18], la etapa de hidrólisis [Figura 5 (a)] es la determinante de la velocidad global de reacción lo cual origina materiales débilmente entrecruzados que se compactan fácilmente durante la etapa de secado y generan xero-geles densos, microporosos y de elevada área superficial. Por el contrario, bajo condiciones de catálisis básica^[18], la hidrólisis pasa a ser la etapa rápida, siendo la condensación [Figura 5 (b)] la que determina la velocidad global de reacción dando como resultado cadenas más largas y con mayor entrecruzamiento. Estos materiales no sufren cambios significativos de estructura durante la etapa de secado, generando xero-geles mesoporosos y de porosidad elevada.

Materiales molecularmente Impresos: Configuraciones

Los materiales molecularmente impresos pueden ser preparados en diferentes configuraciones: bloques, láminas, partículas, o esferas, cada una de las cuales presenta ventajas y desventajas según las diferentes aplicaciones para las que se pretenda utilizar el material^[19].

Preparación en bloque

Para la preparación de polímeros impresos de tipo monolítico, una vez que se efectúa la mezcla de reactivos, es necesario esperar el tiempo suficiente para que tenga lugar la polimerización, llevándose a cabo este proceso en un recipiente adecuado. Siguiendo éste procedimiento se obtiene un polímero en bloque que puede ser posteriormente particulado, moliéndolo y tamizándolo antes de su uso [Figura 7 (a)].

Entre las principales desventajas de este proceso podemos mencionar la pérdida de material durante el tamizado, la amplia distribución de tamaño de las partículas y la forma irregular de las mismas. Por otra parte, durante el proceso de molienda se generan calor y tensiones en el material que pueden modificar las características físico-químicas del polímero originando, por ejemplo, nuevos sitios de enlace no específicos.

A pesar de sus desventajas, gracias a su simplicidad, este formato es muy utilizado para evaluar el éxito del proceso de impresión tanto por técnicas dinámicas como estáticas.

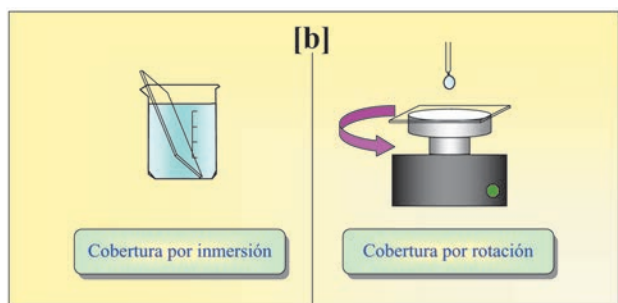
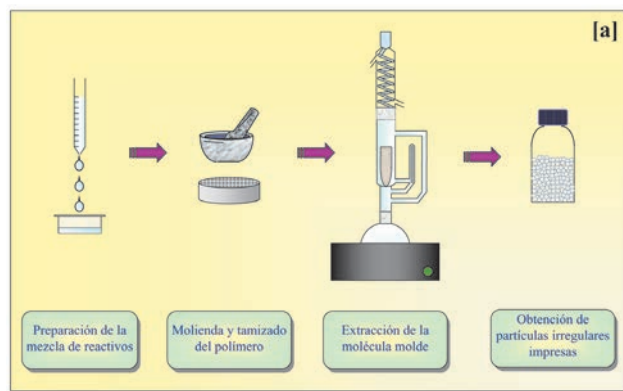


Figura 7: Diferentes configuraciones en las cuales es posible obtener una material molecularmente impreso. [a] Bloque; [b] Láminas delgadas; [c] Esferas recubiertas

Láminas delgadas

Es posible efectuar la preparación de un polímero impreso en láminas delgadas por inmersión del elemento seleccionado como soporte (placa de vidrio, placas de oro, electrodos, etc) en la mezcla de reactivos (cobertura por inmersión o *dip-coating*) o mediante el empleo de un *spin-coater* (cobertura por rotación, o *spin-coating*) [Figura 7 (b)].

Este formato presenta como ventajas la obtención de cavidades con forma y tamaño bien definidos que no sufren alteraciones debido a que no son necesarios procesos de acondicionamiento posteriores (molienda, tamizado) y por la fácil accesibilidad de la molécula en estudio a prácticamente la totalidad de los sitios activos del material. Debido a estas características la configuración en láminas delgadas es la más utilizada para aplicaciones en sensores, principalmente debido a sus rápidos tiempos de respuesta y sencillez de uso.

Partículas esféricas recubiertas

Los polímeros impresos pueden obtenerse en forma de pequeñas esferas del tamaño deseado, si la síntesis del mismo se realiza en condiciones operacionales adecuadas, por ejemplo en presencia de un exceso de disolvente. Ésta configuración presenta el inconveniente de que la partícula en ocasiones no ofrece un fácil acceso al centro de la misma, hecho que dificulta los procesos de lavado y reconocimiento. Para solventar este inconveniente se han venido utilizando partículas esféricas recubiertas. En esta configuración una capa de material molecularmente impreso recubre la superficie de una esfera que ha sido previamente activada. En general se utilizan como soporte perlas de sílice, poliestireno y trimetacrilato de politrimetilolpropano. Los grupos funcionales presentes en estas perlas permiten el anclaje del polímero y por lo tanto un recubrimiento superficial efectivo [Figura 7 (c)]. Al utilizar esta configuración, los sitios de enlace son más accesible para la molécula molde, por lo que la transferencia de masa y cinética de enlace son más rápidas.

Aplicaciones de los Polímeros de Impresión Molecular

Como ha quedado reflejado en los apartados anteriores, la capacidad artificial de reconocer especies (bio)químicas a escala molecular (*biomimetismo*) se desarrolló al tratar de imitar a la naturaleza en el mismo proceso. Así pues, no es de extrañar que las aplicaciones de estos materiales traten, en cierto modo, de imitar también a la naturaleza. Por ejemplo, algunas de las más importantes aplicaciones de los materiales poliméricos impresos son como anticuerpos artificiales y como catalizadores. En el primer caso actúan como sustituyentes de los anticuerpos naturales en algunos ensayos clínicos. En esto, los materiales artificiales ofrecen una mayor estabilidad a largo plazo, condiciones de trabajo más flexibles así como un costo significativamente inferior, aunque es cierto que su selectividad y sensibilidad en algunos casos no son tan buenas como las de los materiales biológicos. En el campo de la catálisis, se emplean materiales impresos que han sido preparados con un análogo estructural del estado de transición de una reacción química. El material así obtenido, tiene entonces la capacidad de incorporar y estabilizar al estado de transición de la reacción en la matriz polimérica, originando

así un efecto catalítico, actuando como un enzima artificial. De esta forma se han catalizado reacciones de hidrólisis^[20], cicloadiciones Diels-Alder^[21] o reacciones en las que participan compuestos organofosforados^[22].

Algunas de las aplicaciones más usuales de los polímeros de impresión molecular se hallan en el campo del análisis clínico, medioambiental y agroalimentario, donde dadas sus características se emplean como fases sensoras, o de retención/liberación selectiva del analito de interés.

Sensores

Un sensor es un dispositivo que debe responder de forma sensible, selectiva, continua, reversible y, en la medida de lo posible, rápida a los cambios espaciales y temporales de concentración de una(s) determinada(s) especie(s) en una muestra. Está implícito, pues, en la definición, que los sensores deben disponer de un elemento de reconocimiento iónico o molecular que le otorgue la capacidad de respuesta selectiva. Si bien los materiales biológicos se emplean con cierta frecuencia como elementos de reconocimiento en los sensores (biosensores), presentan también las desventajas de tener un tiempo de vida muy limitado y unas condiciones físico-químicas (pH, temperatura, concentración salina, disolventes) muy estrictas para su correcto funcionamiento y/o almacenamiento. Por esta razón siempre ha sido deseable el desarrollo de materiales artificiales que, teniendo una selectividad similar a la biológica, no presenten tales limitaciones, siendo los polímeros impresos una alternativa ideal en este sentido.

Además, la versatilidad que muestran estos materiales respecto a su configuración y propiedades hace que sean fácilmente adaptables a diferentes sistemas de transducción (parte del sensor que convierte la información química resultante de la interacción con la fase sensora en una señal medible, generalmente de tipo eléctrico). Así, los materiales impresos se han utilizado en sensores de naturaleza óptica, por ejemplo un sol-gel impreso para el antibiótico nafcilina con transducción por fosforescencia^[23], de tipo metalo-orgánico impreso para histamina con transducción fluorescente^[24], un sensor compuesto por un conjunto de siete polímeros impresos para reconocer siete diferentes aminas aromáticas^[25], o el desarrollo de una nueva clase de inmunoensayo donde se sintetizan polímeros impresos para teofilina y diazepam los cuales actúan imitando los anticuerpos generalmente utilizados para la determinación en suero humano de estas drogas^[26]; sensores másicos empleando microbalanzas de cristal de cuarzo para la detección de vapores de tolueno y p-xileno^[27], para la determinación enantioselectiva de L-triptófano^[28], así como sensores electroquímicos para el análisis de colesterol^[29] o el reconocimiento enantioselectivo de L- y D-tirosina^[30].

Separaciones cromatográficas

Dentro de la química analítica, las técnicas cromatográficas de separación, son las que probablemente se han visto más beneficiadas con el advenimiento de la tecnología de impresión molecular. Pese a la gran selectividad que presentan estos materiales, en ocasiones las adsorciones inespecíficas o las cinéticas lentas dificultan su utilización en el campo de los sensores. Sin embargo, gracias al elevado número de platos teóricos que caracterizan a las técnicas cromatográficas, al

utilizar el material impreso como fase estacionaria, la capacidad de reconocimiento del mismo se ve enormemente potenciada. Se ejerce así una fuerte retención sobre la molécula molde cuando ésta atraviesa el polímero, permitiendo su separación.

La combinación de la impresión molecular con la cromatografía líquida de alta resolución ha resultado tan eficaz, que se han descrito trabajos que permiten la separación de enantiómeros en mezclas racémicas, utilizando como fase estacionaria un polímero impreso con uno de los enantiómeros puros^[31,32].

Extracción en fase sólida (SPE) y adsorbentes

Como extensión de la aplicación como fase estacionaria en cromatografía, los polímeros impresos han sido también ampliamente utilizados como fases estacionarias para la adsorción, preconcentración y purificación de compuestos. De esta forma, se han descrito procedimientos de extracción en fase sólida que emplean polímeros impresos para la preconcentración de pesticidas o herbicidas en muestras acuosas^[33,34].

El procedimiento es muy similar al cromatográfico, y consiste en empaquetar el polímero impreso en un cartucho de extracción en fase sólida donde, posteriormente, se retiene el analito de interés. Recientemente, la compañía *MIP Technologies* ha empezado a comercializar un cartucho para extracción en fase sólida empleando un polímero impreso para cloramfenicol; la importancia de la detección de este compuesto se debe a que su nivel de tolerancia en alimentos es cero debido a sus posibles efectos cancerígenos^[35]

Dispensadores de medicamentos

Desde el punto de vista de alguien no dedicado a la química analítica, las aplicaciones de la tecnología de impresión molecular en farmacología y química médica resultan mucho más fascinantes y atractivas, aproximándose en algunas ocasiones a la ciencia-ficción.

La aplicación más sencilla de estos materiales es como dispensadores de medicamentos en forma controlada (en inglés, *Drug-deliverers*). La habilidad del polímero molecularmente impreso para unirse al analito (fármaco) de interés con elevada afinidad ha permitido su aplicación, por ejemplo como excipiente^[36]. La permeabilidad a través del material impreso será más lenta que la que ocurre si se utilizase uno no impreso; de esta forma, es posible extender el perfil de liberación del principio activo modificando la composición del polímero empleado^[37].

Pero el potencial de estos materiales va más allá. Recientemente, se están llevando a cabo investigaciones que pretenden utilizar polímeros impresos como portadores inteligentes de medicamentos. Una de las formas más sencillas de hacerlo consiste en liberar el producto mediante un desplazamiento competitivo del mismo con una molécula estructuralmente análoga, que actuaría como activador de la dosificación. Alternativamente, podrían diseñarse polímeros impresos con actividad "alostérica"^[37], es decir, con capacidad de liberar el medicamento al reaccionar con una molécula diferente, que sería el activador en este caso.

En teoría, sería incluso posible que este diseño alostérico de

los polímeros impresos permitiera la liberación del medicamento en el interior de determinadas células, convirtiéndose en una poderosa herramienta contra enfermedades como las producidas por algunos virus o el cáncer^[38].

Catalizadores

Otra de las aplicaciones más extendidas de los polímeros de impresión molecular es como catalizadores. Se ha demostrado que si se obtienen anticuerpos para moléculas similares al estado de transición de una reacción química, pueden ser empleados como catalizadores de la misma^[39]. Basándose en este principio, otros autores diseñaron y sintetizaron materiales impresos con análogos estructurales, de forma que los polímeros obtenidos pueden ser empleados como catalizadores^[40]. El primer ejemplo de sílice impresa empleada para catalizar una reacción química fue publicado por Morihara y colaboradores^[41]. En este trabajo la sílice se imprimió con un análogo estructural del estado de transición para la butanolisis del anhídrido benzoico, resultando un polímero con capacidades catalíticas para la mencionada reacción. Una variante a la impresión clásica de sílice es la llevada a cabo por Katz y Davis, en la que se modifica superficialmente la sílice amorfa empleando un compuesto aromático con sustituyentes silanos. La posterior eliminación de los grupos aromáticos, genera un material que actúa como catalizador morfoselectivo^[42]. Los polímeros orgánicos también pueden utilizarse con esta finalidad. Zhang y colaboradores, han empleado monómeros orgánicos para sintetizar materiales impresos empleados como nanorreactores para una reacción regioselectiva de cicloadición^[43].

Adicionalmente, pueden generarse materiales impresos a partir de complejos metálicos polimerizables. Becker y Gagné, por ejemplo, aprovechan la sinergia entre la química de coordinación y el fenómeno de impresión molecular para la búsqueda de nuevos materiales catalíticos^[44].

Conclusiones

La técnica de impresión molecular se ha establecido recientemente como una alternativa prometedora a los materiales biológicos empleados clásicamente en diferentes aplicaciones químicas, con características atractivas como por ejemplo su bajo coste, resistencia, versatilidad, alta selectividad y sencillez de preparación. Aunque el método más empleado para la optimización de la composición de los materiales impresos sigue siendo meramente experimental, cada vez se tiende más a las aproximaciones más racionales como son el empleo de programas de ordenador basados en cálculos computacionales de dinámica molecular.

Las aplicaciones de los materiales impresos se han orientado fundamentalmente a la rama analítica de la química, donde su empleo como fases estacionarias en cromatografía de líquidos supone uno de sus usos más extendidos. Sin embargo, estos materiales han sido empleados con resultados satisfactorios en otros campos del análisis químico como los sensores o la extracción en fase sólida, así como en otras áreas de la química como la catálisis.

Aunque en las últimas décadas se ha avanzado mucho en la tecnología de impresión molecular, aún queda mucho camino por delante, especialmente en lo que se refiere a la síntesis y diseño racional de los materiales. Especialmente, los mate-

riales inorgánicos e híbridos merecen una mayor atención, dado su potencial y su escaso desarrollo hasta la fecha.

Más información

Para los lectores que deseen ampliar sus conocimientos sobre el tema de la tecnología de la impresión molecular, los autores recomiendan la siguiente bibliografía:

- "Molecularly Imprinted Polymers", M. E. Díaz-García, A. Fernández-González, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, **2005**, Ed. Elsevier, 2ª edición.
- "Molecularly Imprinted Materials: Science and Technology", M. Yan, O. Ramström, Ed. CRC, **2004**, 1ª edición.
- "Molecular imprinting in Sol-Gel materials: Recent developments and applications", M. E. Díaz-García, R. Badía, *Microchimica Acta*, **2005**, *149*, 19–36.
- "Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications", J. D. Wright, N. A. J. M. Sommerdijk, Ed. CRC, **2001**, 1ª edición.
- "Mimicking molecular receptors for antibiotics – analytical implications", A. Fernández-González, L. Guardia, R. Badía, M. E. Díaz-García, *Trends in Analytical Chemistry*, **2006**, *25(10)*, 949–957.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a las doctoras Marta Elena Díaz-García y Rosana Badía, (responsables del grupo de investigación "Sensores Ópticos y Bioanálisis" del Departamento de Química Física y Analítica, Facultad de Química, Universidad de Oviedo) por la orientación y aportaciones recibidas en la confección del presente artículo.

Laura Guardia y Alfonso Fernández González agradecen a la Consejería de Educación y Ciencia del Principado de Asturias y a la Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología (FICYT) la concesión de una beca predoctoral y la financiación mediante el proyecto IB05-012, respectivamente.

Bibliografía

- [1] E. Fischer, *Ber Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985–2993.
- [2] M. W. G. Bolster, *Pure & Applied Chemistry*, **1997**, *69(6)*, 1251–1303.
- [3] R. E. Fairhurst, C. Chassaing, R. F. Venn, A. G. Mayes, *Biosensors and Bioelectronics*, **2004**, *20(6)*, 1098–1105.
- [4] A. Olwill, H. Hughes, M. O'Riordan, P. McLoughlin, *Biosensors and Bioelectronics*, **2004**, *20*, 1045–1050.
- [5] M. N. Velasco García, T. Mottram, *Biosystems Engineering*, **2003**, *84(1)*, 1–2.
- [6] P. Manesiotis, A. J. Hall, J. Courtois, K. Irgum, B. Selligren, *Angewandte Chemie*, **2005**, *44(25)*, 3902–3906.
- [7] A. Rachkov, N. Minoura, *Biochemical and Biophysical Acta*, **2001**, *1544(1–2)*, 255–266.
- [8] F. L. Dickert, O. Hayden, *Analytical Chemistry*, **2002**, *74(6)*, 1302–1306.
- [9] V. Chandrasekhar, "Inorganic and organometallic polymers", Springer Ed., **2005**.
- [10] S. Al-Kindy, R. Badía, J. L. Suárez-Rodríguez, M. E. Díaz-García, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **2000**, *30(4)*, 291–309.
- [11] C. Brinker, G. Scherer, *Academic Press, New York*, **1990**, 907.

- [12] M. M. Collinson, *Trends in Analytical Chemistry*, **2002**, 21(1), 30–38.
- [13] R. F. S. Lenza, W. L. Vasconcelos, *Materials Research*, **2001**, 4(3), 189–194.
- [14] G. Orcel, L. L. Hench, I. Artaki, J. Jones, T. W. Zerda, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1988**, 105(3), 223–231.
- [15] N. de la Rosa, L. Esquivias, *Journal of Material Science Letters*, **1991**, 10(21), 1237–1242.
- [16] O. Lev, *Analisis*, **1992**, 20(9), 543–553.
- [17] B. Boury, R. J. P. Corriu, V. Le Strat, P. Delord, *New Journal of Chemistry*, **1999**, 23, 531–538.
- [18] A. M. Buckley, M. Greenblatt, *Journal of Chemical Education*, **1994**, 71(7), 599–602.
- [19] M. E. Díaz-García, A. Fernández-González, "Molecularly imprinted polymers". *Encyclopedia of Analytical Sciences*, 2ª edición, Elsevier Ltd., **2005**, 172–182.
- [20] Y. Kawanami, T. Yunoki, A. Nakamura, K. Fujii, K. Umamo, H. Yamauchi, K. Masuda, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1999**, 145(1–2), 107–110.
- [21] A. Visnjovski, R. Schomäcker, E. Yilmaz, O. Brüggemann, *Catalysis communications*, **2005**, 6(9), 601–606.
- [22] R. Say, M. Erdem, A. Ersöz, H. Türk, A. Denizli, *Applied Catalysis A: General*, **2005**, 286(2), 221–225.
- [23] A. Fernández-González, R. Badía, M. E. Díaz-García, L. Guardia, A. Viale, *Journal of Chromatography. B.*, **2004**, 804, 247–254.
- [24] A. Tong, H. Dong, L. Li, *Analytical Chimica Acta*, **2002**, 446(1), 31–37.
- [25] N. T. Greene, K. D. Shimizu, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127(15), 5695–5700.
- [26] G. Vlatakis, L. I. Andersson, R. Müller, K. Mosbach, *Nature*, **1993**, 361, 645–647.
- [27] M. Matsuguchi, T. Uno, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2006**, 113(1), 94–99.
- [28] F. Liu, X. Liu, S-C. Ng, H. S-O. Chan, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2006**, 113(1), 234–240.
- [29] L. C. S. Chou, C-C. Liu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2005**, 110(2), 204–208.
- [30] H-J. Liang, T-R. Ling, J-F. Rick, T-C. Chou, *Analytica Chimica Acta*, **2005**, 542(1), 83–89.
- [31] D. Wistuba, V. Schurig, *Journal of Chromatography A*, **2000**, 875 (1–2), 255–276.
- [32] H. Y. Aboul-Enein, R. I. Y. Stefan, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **1998**, 28(3), 259–266.
- [33] R. Carabias-Martínez, E. Rodríguez-Gonzalo, E. Herrero-Hernández, M. E. Díaz-García, *Journal of Separation Sciences*, **2005**, 28, 453–461.
- [34] J. Bastide, J. P. Cambon, F. Breton, S. A. Piletsky, R. Rouillon, *Analytica Chimica Acta*, **2005**, 542(1), 97–103.
- [35] MIP Technologies (<http://www.miptechnologies.com>).
- [36] C. J. Allender, C. Richardson, B. Woodhouse, C. M. Heard, K. R. Brain, *International Journal of Pharmaceutics*, **2000**, 195, 39–43.
- [37] S. Shinkai, M. Takeuchi, *Biosensors and Bioelectronics*, **2004**, 20(6), 1250–1259.
- [38] B. Sellergren, C. J. Allender, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2005**, 57, 1733–1741.
- [39] X. Zhu, A. Heine, F. Monnat, K. N. Houk, K. D. Janda, I. A. Wilson, *Journal of Molecular Biology*, **2003**, 329, 69–83.
- [40] G. Wulff, *Chemical Reviews*, **2002**, 102(1), 1–27.
- [41] K. Morihara, S. Kurihara, J. Suzuki, *Bulletin Chemical Society of Japan*, **1988**, 61, 3991–3998.
- [42] A. Katz, M. E. Davis, *Nature*, **2000**, 403(6767), 286–289.
- [43] H. Zhang, T. Piacham, M. Drew, M. Patek, K. Mosbach, L. Ye, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128(13), 4178–4179.
- [44] J. J. Becker, M.R. Gagné, *Accounts of Chemical Research*, **2004**, 37(10), 798–804.



CURSOS DE VERANO 2007

Escuela de Verano sobre Historia de la Química

Programa

El curso se estructura en seis bloques docentes durante tres días.

- Bloque 1. Alquimia y tecnología química hasta el Renacimiento.
- Bloque 2. La Química a lo largo de la Historia. Siglos XVIII y XIX.
- Bloque 3. La Química de los siglos XIX y XX.
- Bloque 4. El año de Mendeléiev (1834–1907).
- Bloque 5. Aspectos metodológicos y didácticos de la Historia de la Química.
- Bloque 6. La Historia de la Química como asignatura.

Director

Dr. D. Pedro J. Campos García - Catedrático de Química Orgánica. Universidad de La Rioja.

Entidades colaboradoras

RSEQ – Ministerio de Educación y Ciencia.

Más Información:

Fundación de la Universidad de La Rioja
Cursos de Verano
Avenida de la Paz, 107
26006 Logroño (La Rioja) España
Tel: + (34) 941 299 184
Fax: + (34) 941 299 183
C-e: cursosdeverano@unirioja.es

Caracterización superficial de minerales arcillosos presentes en los depósitos de crudo

Resumen: El comportamiento interfacial de fluidos en contacto con superficies sólidas está delimitado en gran medida por las características electroquímicas de sus superficies. El pH del medio que lo rodea, la concentración de las especies iónicas que se encuentran en la disolución, así como la presencia de otro tipo de compuestos como agentes tensoactivos o polímeros son los parámetros que controlan las propiedades superficiales. En este artículo se trata de explicar y medir mediante la determinación del potencial zeta, las interacciones que ocurren entre las superficies de los sólidos existentes en los depósitos de crudo y las disoluciones donde se encuentran dichas superficies.

Palabras Clave: Adsorción, potencial zeta, agentes tensoactivos.

Introducción

Las interacciones entre los distintos componentes que se encuentran en disolución y las superficies sólidas presentes en ella son de enorme importancia en muchísimos aspectos de nuestra vida diaria, tales como por ejemplo, detergentes, pinturas, cosméticos, pesticidas y productos farmacéuticos. La mayoría de estas aplicaciones suponen la dispersión de partículas sólidas en disoluciones acuosas y por lo tanto es imprescindible el entendimiento de las interacciones que ocurren en la interfase sólido/disolución.

El objetivo global del presente artículo es explicar detalladamente las interacciones entre las superficies de los minerales arcillosos presentes en los pozos petrolíferos con los iones que se encuentran en la fase acuosa que las rodea. Los pozos deben ser estimulados con el fin de incrementar la producción de crudo presente en los depósitos de petróleo. Las técnicas más utilizadas para dicha estimulación son la fracturación hidráulica y la fracturación ácida. La fracturación hidráulica consiste en la inyección de fluidos en la formación rocosa del depósito con la suficiente fuerza como para romper las rocas que rodean el depósito. En la fracturación ácida en cambio, un ácido es inyectado a alta presión y velocidad con el fin de generar la suficiente presión para la ruptura de la formación rocosa. En este tipo de fracturación, el ácido reacciona con las rocas y da lugar a varios procesos. El más probable es una rotura heterogénea de la superficie rocosa que finalmente volverá a cerrarse y la formación de una corriente altamente concentrada en hidrocarburos^[1].

Los fluidos fraccionadores contienen aditivos y materiales arenosos que sostienen la parte fracturada después de utilizar la presión hidráulica necesaria para romper la roca. Éstos actúan conjuntamente con tales aditivos para producir la ruptura hidráulica cuando se bombea el fluido. A continuación son transportados a lo largo de la roca fracturada y finalmente son reutilizados para generar el crudo.

Con el objetivo de modelar los minerales presentes en los pozos petrolíferos, las superficies escogidas en este proyecto han sido superficies idealmente lisas como las obleas de silicio, que contienen una fina capa de sílice (óxido de silicio) y



Ibon Aranberri^a



Alexander Bismarck^b

superficies de muscovita mica. Las primeras son utilizadas para modelar los minerales de tipo arenisca y las segundas para hacer lo propio con los minerales arcillosos.

Como un simple modelo físico, los minerales arcillosos son estudiados debido a la heterogeneidad de sus superficies. Sus propiedades físico-químicas superficiales son debidas al hecho de que un átomo de silicio puede unirse a átomos de oxígeno para formar extensas, planas y muy finas capas en las cuales cada átomo de silicio está rodeado por cuatro átomos de oxígeno en una configuración tetraédrica.

Adsorción

La adsorción es la capacidad de los substratos sólidos de atraer a sus superficies moléculas de gas o disoluciones las cuales están en contacto. La adsorción puede ser de naturaleza física o química. La primera, y la que se tratará en este trabajo, es debida sobre todo a fuerzas de van der Waals y a las fuerzas electrostáticas existentes entre las moléculas adsorbidas y los átomos del substrato o adsorbente. Por lo tanto, los adsorbentes son comúnmente caracterizados por su polaridad. Adsorbentes polares o liófilos, son aquellos que sus átomos presentan afinidad hacia sustancias polares como el agua o los alcoholes y un ejemplo común son los aluminosilicatos (alúmina porosa o sílice-alúmina). Por otro lado existen los adsorbentes no polares o liofóbos que no tienden a interactuar con el agua, como por ejemplo la mayoría de los polímeros.

El Potencial zeta

Las propiedades y el comportamiento de cualquier material pueden verse altamente afectado por la carga en su superficie. El potencial zeta (ζ) es un importante indicador de la carga superficial y su medición proporciona una información clara para el entendimiento y control de los fenómenos relacionados con dicha carga^[2]. Debido a que la adsorción de cualquier ion depende de su estructura química, de su concentración en disolución, así como de la estructura superficial del sólido, las medidas de potencial ζ pueden aplicarse con el fin de estudiar, los siguientes fenómenos:

- Cálculo del punto isoeléctrico (i.e.p., pH para el cual $\zeta = 0$) de diferentes sólidos
- Caracterización de la estructura química superficial de los sólidos

^a GAIKER Centro Tecnológico, Parque tecnológico, Edificio 202, 48170 Zamudio, Bizkaia. C-e: Aranberri@gaiker.es

^b Imperial College London, South Kensington, SW7 2AZ, Londres, Reino Unido. Recibido 20/11/2005. Aceptado 25/04/2007

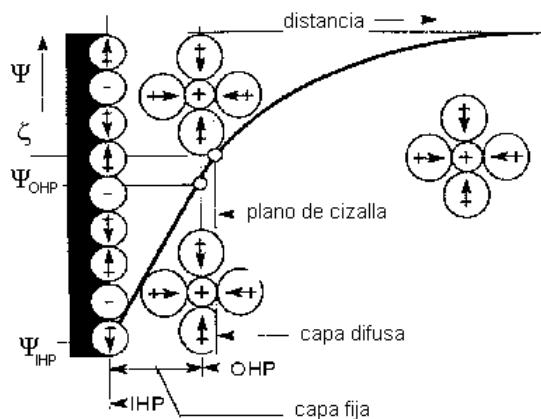


Figura 1. Representación esquemática de la doble capa electroquímica de acuerdo con el modelo de Gouy-Chapman-Stern-Graham (GCSG).

- Determinación de la energía libre de adsorción de tensoactivos sobre los sólidos
- Cálculo de la densidad de carga superficial
- Cálculo del espesor de la capa polimérica adsorbida

Significado del Potencial zeta

Cuando dos fases se hallan en contacto, generalmente se desarrolla una diferencia de potencial entre ellas^[3]. La región que se encuentra entre las dos fases está marcada fuertemente por una separación de cargas eléctricas. Por lo tanto, sobre la superficie del sólido, existe un exceso de carga de un determinado signo, que es neutralizado por la carga de signo contrario que se encuentra distribuida de alguna manera a lo largo de la disolución.

Si por ejemplo, la superficie de la fase sólida en agua se encuentra positivamente cargada, su potencial electrostático será positivo respecto a la disolución; y si ésta contiene iones disueltos, cuanto más nos alejamos de la superficie sólida y más nos adentramos en la disolución, el potencial decrecerá, más o menos regularmente hasta un valor igual a cero infinitamente lejos de la superficie. La región donde el líquido tiene un potencial electrostático positivo, acumulará un exceso de cargas negativas y repelerá los iones positivos del electrolito. La disposición de las cargas positivas en la superficie del sólido y en la disolución, se conoce comúnmente como *la doble capa eléctrica* en la interfase. De acuerdo con el modelo de GCSG^[4], la doble capa eléctrica está dividida, por un lado la capa interior (IHP) y exterior (OHP) de Helmholtz y por otro lado la capa difusa.

En los experimentos electrocinéticos, se aplica una fuerza exterior al sistema sólido/líquido y se genera un movimiento relativo del líquido respecto al sólido. Este hecho genera una separación de carga en la doble capa eléctrica. Los iones que se encuentran unidos fuertemente a la superficie sólida, permanecerán igual, mientras que los iones unidos más débilmente, se moverán conjuntamente con la fase líquida. Uno de los conceptos más importantes a introducir es el plano o superficie de cizalla. Este es un plano imaginario que se considera muy cercano a la superficie del sólido y dentro del cual el líquido es estacionario. El potencial ζ es el potencial en el plano de cizalla, que se encuentra entre la superficie cargada y la disolución electrolítica, es decir es el potencial existente en la frontera entre las fases móvil y estacionaria. En otras

palabras, si la fuerza externa aplicada es conocida, el potencial ζ permite caracterizar el equilibrio entre los iones que se encuentran en la disolución electrolítica y los adsorbidos en la superficie sólida. ¿Y cuál es la distancia a la que llega el potencial ζ ? Esta distancia está caracterizada por la longitud recíproca de Debye, $1/\kappa$. Este valor es la distancia que caracteriza la caída exponencial del potencial en la disolución y depende de la fuerza iónica^[5], siendo $1/\kappa = 9.6 \text{ nm}$ para $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. En disoluciones electrolíticas débiles por lo tanto, el potencial llega a una distancia relativamente larga en el medio que lo rodea, mientras que en una disolución altamente electrolítica, el potencial sólo se observa cerca de la interfase.

Potencial de flujo

Electrocinético es el calificativo general que se aplica a los fenómenos que aparecen cuando se intenta arrancar de una superficie la parte móvil de la doble capa eléctrica. Si se aplica un campo eléctrico tangencialmente a la superficie cargada en contacto con agua o un electrolito acuoso, se ejerce una fuerza sobre las dos partes de la doble capa. La superficie cargada, junto a los iones adsorbidos a ella, tenderá a moverse en la dirección apropiada, mientras que los iones en la parte de la doble capa fuera de la superficie de cizalla, junto con las moléculas de agua asociadas, tenderán a mostrar una migración neta en la dirección opuesta. El potencial de flujo consiste en la creación de un gradiente de potencial cuando se hace fluir un líquido a lo largo de una superficie cargada estacionaria. El experimento básico del flujo de potencial^[6] es mostrado en la figura 2. Para ello se necesita un soporte sólido (en nuestro caso las obleas de sílice y minerales de muscovita mica). Asumamos que la superficie está cargada negativamente y que en disolución se encuentran el mismo número de contra-iones. Si un líquido es bombeado y se hace pasar a través de las dos muestras en dirección de las flechas, parte de las cargas positivas entrarán en el sistema y se acumularán en el electrodo e_2 . Por lo tanto aparecerá una diferencia de potencial ($\Delta\Phi$) entre los dos electrodos, el cual se verá compensado por la corriente eléctrica de sentido opuesto debido a la presencia de electrolitos en la célula.

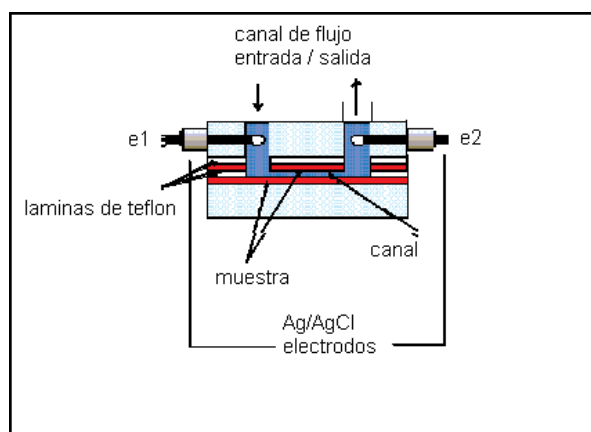


Figura 2. Principio y esquema del flujo de potencial

Se define intensidad de corriente I_s en condiciones estacionarias como

$$I_s = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot \epsilon_o \cdot \epsilon_r \cdot r^2 \cdot \zeta}{\eta \cdot L} \quad [1]$$

donde ΔP es la presión aplicada, ϵ_0 y ϵ_r son las permitividades en el vacío y el relativo respectivamente, η la viscosidad de la disolución y r y L son el radio y la longitud del capilar.

Por otro lado, existe una intensidad de corriente, también llamada intensidad de Ohm, I_R , de igual magnitud pero de sentido contrario a I_S , que se define como,

$$I_R = \frac{\Delta U}{R}; R = \frac{L}{\kappa \cdot q} \quad [2]$$

donde ΔU es el potencial eléctrico y R es la tensión eléctrica creada a lo largo del capilar debido a la presencia electrolítica, es la conductividad del medio y q la sección del capilar.

$$\text{Si } I_S = I_R \quad \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot r^2 \cdot \zeta}{\eta \cdot L} = \frac{\Delta U \cdot \kappa \cdot \pi \cdot r^2}{L} \quad [3]$$

Finalmente, a partir de la expresión anterior, obtenemos la ecuación de Smoluchowski,

$$\frac{\Delta U}{\Delta P} = \zeta \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}{\eta \cdot \kappa} \quad [4]$$

donde conociendo los parámetros relacionados a la disolución y representando ΔU frente a ΔP , el potencial ζ se obtendrá a partir de la pendiente.

Propiedades superficiales de los sólidos

Obviamente, la naturaleza de las superficies de los sólidos juega un papel crucial en la adsorción de las especies iónicas en la interfase sólido/líquido. En general, los adsorbentes pueden dividirse en dos grupos, hidrófilos e hidrófobos. Los primeros, de los cuales hablaremos durante este trabajo, tienen superficies con gran afinidad hacia el agua debido a la presencia de grupos polares. La carga superficial en los minerales es debida tanto a la tendencia de adsorber los iones en disolución como por la disociación de sus propios grupos hidroxilos superficiales. Esta posible disociación tiene lugar en función del pH, teniendo en cuenta que una superficie recubierta de sílice puede describir como^[7]



Este tipo de superficies está cargado positivamente para valores bajos de pH (ácido) y negativamente para valores altos de pH (básico). El pH para el cual la carga neta superficial es cero, se denomina, punto de carga cero (p.z.c.) y los iones H^+ y OH^- se denominan iones determinantes de potencial. Los minerales arcillosos están constituidos por capas que contienen unidades $[SiO_4]$ tetraédricas y $[AlO_6]$ octaédricas compartiendo átomos de oxígeno. Generalmente, algunos iones Si^{+4} son remplazados por el átomo de Al^{+3} y por lo tanto las superficies obtienen una carga negativa por ion substituido.

La acidez o basicidad de las superficies sólidas pueden determinarse cualitativamente midiendo el potencial ζ de la superficie en función del pH. Observando y analizando la forma de la curva $\zeta = f(\text{pH})$, (figura 3), se puede concluir si los procesos de adsorción y/o disociación han sido los pre-

dominantes. Asumiendo que la formación de la doble capa eléctrica es debida a la disociación de los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del sólido, un valor constante del potencial ζ en la región alcalina significa la disociación de tales grupos y por lo tanto la superficie mostrará carácter ácido. En cambio, si los grupos disociados son ácidos, la superficie mostrará carácter básico, y por lo tanto un valor de ζ constante a valores bajos de pH. En cada curva, la posición del punto isoeléctrico es una medida cuantitativa de la acidez o basicidad de la superficie sólida. Grupos funcionales superficiales ácidos muestran un i.e.p bajo, mientras que para los grupos superficiales básicos se muestran i.e.p. altos.

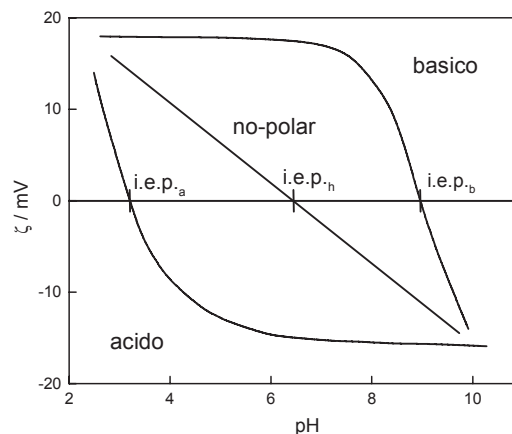


Figura 3. Esquema general de distintas curvas de $\zeta = f(\text{pH})$

Experimental

En este trabajo se escogieron superficies de arenisca, mica y obleas de silicio debido a su semejanza con las superficies hidrófilas ideales. En el caso de la mica por ejemplo, el origen de la carga está relacionado con el desequilibrio existente debido al reemplazo de unos cationes por otros de distinta carga en las capas tetraédricas y octaédricas del mineral. Este desequilibrio es neutralizado por los cationes hidratados o no, presentes en la disolución y que adsorberán sobre el sólido.

Los potenciales fueron determinados utilizando el "Elektrokinetik analyzer" (EKA, Anton Paar KG, Graz, Austria) basado en el fenómeno de flujo de potencial. Los adsorbentes estudiados mayoritariamente fueron obleas de silicio y superficies de mica dispuestos sobre una célula para su medida. Con el fin de estudiar el potencial ζ dependiente de la concentración de KCl, el analizador del potencial ζ se llenó con agua doblemente destilada. La conductividad del agua fue inferior a 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ antes de proceder a medir. Inicialmente se determinó el potencial ζ del sólido en contacto con agua pura y a continuación, se calculó el potencial de los distintos sólidos para cada concentración de KCl. A partir de estos datos es posible estudiar el grado interacción (específica o electrostática) entre la superficie sólida y los iones en disolución.

Por otro lado, las medidas del potencial ζ de los sólidos en función del pH, fueron determinadas en una disolución electrolítica de 1 mM KCl. La fuerza iónica se mantuvo constante y el pH fue variado en un intervalo de 3–11, añadiendo 0.1 mM HCl o KOH según se deseara. Debido a que el agua destilada es ligeramente ácida, $\text{pH} = 5.6$, inicialmente se deter-

minó el potencial ζ desde $\text{pH} \approx 5.6$ hasta $\text{pH} \approx 3.0$. A continuación, se lavó todo el sistema con agua doblemente destilada hasta volver a las condiciones semejantes a las iniciales y se volvió a medir el potencial ζ esta vez desde $\text{pH} \approx 5.6$ hasta $\text{pH} \approx 11.0$.

Caracterización fisicoquímica de superficies

La figura 4 muestra el potencial ζ de una superficie de mineral muscovita mica en contacto con varias disoluciones electrolíticas en función del pH. Según se observa, prácticamente para todos los valores de pH, el potencial ζ de la mica en presencia de disoluciones de KCl es negativo.

Como ya ha sido explicado anteriormente, (ecuación [5]), la acidez o basicidad de la superficie varía en función del pH. Para valores de pH menores de 3.5 (i.e.p.), la superficie de mica presenta grupos funcionales positivos en su superficie y a partir de este pH, la superficie muestra grupos negativos. Se aprecia, por lo tanto, que el comportamiento es idéntico al de una superficie ácida, mostrando mayoritariamente sobre ella, grupos SiO^- . A lo largo de este proyecto, todas las medidas se realizaron a pH neutro y por lo tanto el sólido presenta grupos iónicos negativos en su superficie. Por otro lado, también se aprecia que el punto isoeléctrico varía muy ligeramente en función de la fuerza iónica. Este hecho significa que la adsorción de los iones Cl^- puede ser específica, es decir, no coulombica.

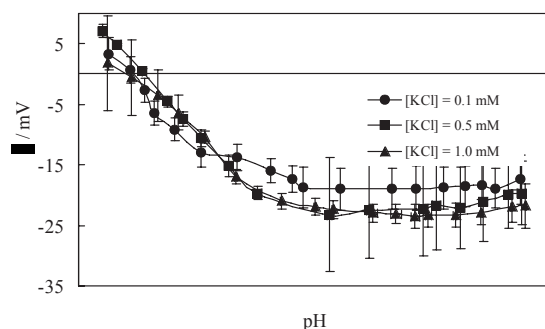


Figura 4. Potencial ζ de mica en función del pH siendo la concentración electrolítica 0.1 mM KCl (círculos); 0.5 mM KCl (cuadrados) y 1mM (triángulos).

En la figura 5 se comparan los potenciales ζ de distintos sólidos cuyas superficies presentan una capa de sílice (SiO_2). Exceptuando la muestra de arena, todas las demás curvas de potencial ζ muestran una tendencia similar. El i.e.p. para la oblea de silicio es aproximadamente 4.1, para el cristal de cuarzo 4.0 y para el portaobjetos 3.8. La muestra de arena, cuya procedencia se desconoce, presenta un potencial negativo menor en valor absoluto y un i.e.p. menor de 3. Debido a esta característica de la arena (su no-idealidad respecto a una superficie hidrófila ácida), se han descartado estos sólidos para simular los minerales presentes en los depósitos de crudo.

Si comparamos los puntos isoeléctricos de las superficies de mica (figura 4) con el de las obleas de silicio (figura 5), ambas son parecidas pero se observa que para las superficies de micas el i.e.p. es algo menor. Este resultado sugiere pensar que las superficies de mica presentan mayor carácter ácido que las obleas de silicio.

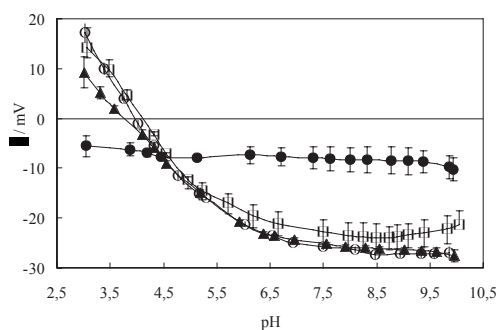


Figura 5. Potencial ζ de varios sólidos con superficies de sílice en contacto con una disolución 1 mM KCl en función del pH. Arena (círculos rellenos); obleas de silicio del tipo p-100 (cuadrados abiertos); cristal de cuarzo (triángulos rellenos); portaobjetos (círculos abiertos)

Adsorción de iones

Asumiendo que el potencial ζ es idéntico al potencial superficial del sólido, el potencial ζ también depende de la concentración del electrolito en disolución. La figura 6 muestra la dependencia del potencial ζ en función de la concentración del electrolito para las obleas de silicio y mica. En ella, se observan dos partes bien diferentes. Para pequeñas concentraciones de electrolito, el potencial ζ permanece constante. Esto es debido a la adsorción de iones aún es mínima en la superficie. A partir de $[\text{KCl}] \approx 1\text{mM}$, a medida que aumentamos este parámetro, el carácter negativo del potencial ζ aumenta debido a la adsorción en exceso de los aniones presentes en la disolución. Este tipo de curva de potencial ζ en función de la concentración electrolítica es semejante a la mostrada mediante un mecanismo de adsorción específica.

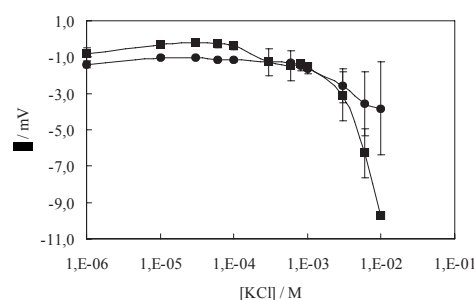


Figura 6. Potencial ζ de obleas de silicio y mica en función de $[\text{KCl}]$. Oblea de silicio (círculos) y mica (cuadrados).

Conclusiones

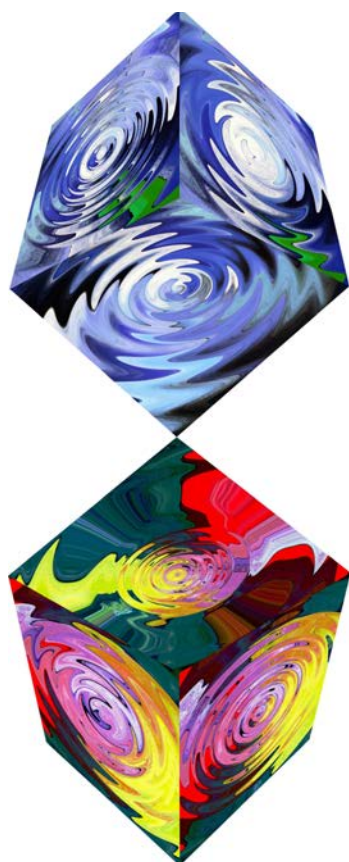
La adsorción de agentes tensoactivos es un proceso complejo que depende no solamente de las propiedades de los sólidos sino también de las especies que se encuentran en disolución. Las propiedades electrocinéticas de las superficies de los minerales que se encuentran en los pozos juegan un importante papel en la determinación del mecanismo de adsorción.

Los puntos isoeléctricos de las superficies de sílice y muscovita mica han sido determinados mediante medidas de potencial ζ en función del pH y en presencia de baja concentración de KCl. Sus respectivos valores son $\text{pH} = 4.1$ y $\text{pH} = 3.5$. La pequeña variación del punto isoeléctrico en función

de la concentración electrolítica para las superficies de mica, indica que existe una ligera adsorción de iones Cl^- sobre tal superficie. Es importante señalar también que en estos procesos de adsorción, el punto de carga cero es similar al i.e.p.

Bibliografía

- [1] P. Valkó, L. Norman, A. A. Daneshy, Well Stimulation in Petroleum Well Construction (Eds.: M.J. Economides, L. T. Watters, S. Dunn-Norman.), J. Wiley, Chichester, **1988**, 471.
- [2] R. J. Hunter, Introduction to Modern Colloid Science, Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [3] D. J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Oxford, Butterworth-Heinemann, **1992**.
- [4] H. J. Jacobasch, F. Simon, P. Weidenhammer, *Colloid Polym Sci.*, **1998**, 276, 434.
- [5] D. B. Hough, H. M. Rendall *Adsorption of Ionic Surfactants in Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*, (Eds.: G. D. Parfitt and C. H. Rochester.), Academic Press, London, **1983**, 247–319.
- [6] F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello, *Polymer Surfaces from Physics to Technology*, John Wiley & Son Ltd, **1994**.
- [7] R. Aveyard, *Adsorption at A/L, L/L and S/L interfaces in Surfactants*, Th. F. Tadros Ed, Academic Press, London, **1984**, 166–173.



IV SIMPOSIUM DE INVESTIGADORES JÓVENES RSEQ-Sigma-Aldrich UNIVERSIDAD DE BURGOS 20-22 Noviembre, 2007

DIRIGIDO A:

• Investigadores de cualquier área de la química menores de 35 años, preferiblemente doctores en periodo postdoctoral, pero está abierto a doctorandos en el último periodo de realización de la Tesis Doctoral.

OBJETIVOS:

- Fomentar la difusión de la investigación realizada por las nuevas generaciones de químicos.
- Establecer cooperaciones entre científicos jóvenes.
- Fomentar la interdisciplinariedad de la química del siglo XXI.

Comité Científico:

Nazario Martín (UCM, RSEQ)
Jesús Jiménez-Barbero (CSIC, RSEQ)
Jose Luis Alonso (UVA)
Daniel Miguel (UVA)
Bernardo Moreno (USAL)
Tomás Torroba (UBU)
Javier Márquez (Sigma-Aldrich)

Comité Organizador (UBU):

Tomás Torroba, María García-Valverde, Teresa Rodríguez, Josefa Rojo

Financiación:

Sigma-Aldrich
Real Sociedad Española de Química
Caja de Burgos
Universidad de Burgos

ESTRUCTURA: 50 Comunicaciones + 40 Carteles. El Comité científico seleccionará el tipo de presentación de los participantes tras evaluar los resúmenes presentados.

INSCRIPCIONES: La inscripción al Simposium es de 80 euros.

ALOJAMIENTO: El Comité organizador financiará el alojamiento de los 90 participantes seleccionados durante un máximo de 3 noches (20-22 noviembre) en hotel de tres estrellas, incluyendo desayuno. Las comidas se realizarán por cuenta del simposium en el campus de la Universidad. La dirección del alojamiento seleccionado se informará a los candidatos una vez finalizado el proceso de selección.

FECHAS IMPORTANTES:

15 de septiembre 2007 Inscripción. Envío de Resumen.

15 de octubre 2007 Decisión sobre la concesión de alojamiento y tipo de comunicación.

22 de noviembre Comienzo del simposium.

INFORMACIÓN:

Tomás Torroba, Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Plaza Misael Bañuelos s/n, 09001 Burgos
Tfno: 947258088. Fax: 947258831.
E-mail: ttorroba@ubu.es

Cómo evaluar ambientalmente procesos químicos. Estudio de un caso: degradación del colorante Procion Red H-E7B.

Resumen: La Química Verde es una disciplina reciente de la química cuyo objetivo es diseñar compuestos y procesos químicos que reduzcan o eliminen la generación de sustancias peligrosas para la salud humana y el medio ambiente, haciendo un uso sostenible de los recursos. Para cuantificar ambientalmente las mejoras introducidas en una reacción química de acuerdo con estrategias de Química Verde, o bien para comparar distintas alternativas, se requiere realizar balances de cargas ambientales y valorar éstas. En este artículo se presenta un modo de llevar a cabo esta valoración ambiental en el caso de la comparación de distintas alternativas. **Palabras Clave:** Química verde, procesos avanzados de oxidación, evaluación ambiental.

Introducción

El relativamente elevado impacto ambiental asociado a la producción y uso de compuestos químicos en una variada gama de aplicaciones, ha conllevado a la actual percepción negativa que la sociedad tiene en general de la química. Ello ha propiciado el desarrollo de acciones desde distintos ámbitos relacionados con la química, como la industria química con acuerdos voluntarios de fomento de prácticas ambientalmente correctas, como por ejemplo el programa internacional Compromiso de Progreso (Responsible Care) o la más reciente Plataforma Tecnológica Española de Química Sostenible (PETEQUS), o bien desde la administración, como es el caso de la iniciativa REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals) propiciada por la CE y recientemente aprobada y destinada a la protección de la salud humana y del medio ambiente, mediante un adecuado control y registro de los compuestos químicos y formulaciones que se comercializan.

En la misma línea de reducción y, sobre todo, prevención de impactos ambientales asociados a los procesos químicos, se enmarca la Química Verde. Este ámbito de la Química, que empezó a desarrollarse en la década de los años 90, tiene como objetivo *el diseño de compuestos y procesos químicos que reduzcan o eliminen la generación de sustancias peligrosas para la salud humana y el medio ambiente, haciendo un uso sostenible de los recursos.*^[1] Para ello, se intenta incidir en mejoras a nivel molecular a lo largo del proceso químico propiciando, entre otras cosas, el uso de catalizadores, el ahorro de recursos a través de la economía de átomos, intentando que el producto incorpore el mayor número de átomos de reactivos o evitando en lo posible el consumo de productos auxiliares y de compuestos tóxicos, la utilización eficiente de la energía por medio de técnicas que optimizan su consumo, y en lo posible, utilizar recursos renovables, tanto materiales como energéticos.^[2]

La Química Verde incide, pues, en la prevención ambiental, ya que se centra en evitar los impactos a lo largo de todo el proceso químico mediante un uso adecuado de los recursos a disposición del químico. Gracias a este interés e inquietud creciente, se han ido desarrollando a lo largo de la última



De izq. a dcha. José A. Ayllón^a, Nilbia Ruiz^a, José Peral^a, Xavier Domènech^a, Julia García-Montaño^a, Francesc Torrades^b e Iván Muñoz (falta foto)

década, procedimientos y técnicas destinadas a la mejora ambiental de reacciones y procesos químicos, siendo una muestra de este desarrollo, el otorgamiento del premio Nobel del año 2005 a los investigadores Yves Chauvin, Robert H. Grubbs y Richard R. Schrock, por sus trabajos relacionados con las reacciones de metátesis para síntesis orgánica.

Herramientas de evaluación ambiental. El Análisis del Ciclo de Vida

Ya más recientemente, además de la investigación y del desarrollo de procedimientos ambientalmente más benignos, el interés en el campo de la Química Verde, se centra en la cuantificación de los impactos ambientales asociados al proceso químico. Gracias a ello, es posible elegir entre distintos diseños para la obtención de un compuesto químico, o bien la cuantificación del impacto ambiental de las distintas etapas constitutivas del proceso químico global.^[3] En este sentido, se han propuesto diferentes técnicas para cuantificar el grado de benignidad ambiental de una reacción química, ya sea a partir de la utilización de indicadores basados en el consumo de materiales o de energía^[3,4], o bien a partir del uso de indicadores ambientales, tales como el efecto invernadero, la lluvia ácida, etc...^[5,6] Otro tipo de metodologías están basadas en la consideración de las cadenas productivas, en concreto en el ciclo de vida de productos y procesos, como es el caso de la herramienta Intensidad Material Por Servicio (IMPS), basado en el cómputo del consumo de materiales a lo largo del ciclo de vida^[7]; el Índice de Sostenibilidad de Procesos (ISP), basado en el grado de utilización de recursos renovables a lo largo de la cadena de producción^[8]; o el Análisis de Flujo de Sustancias (AFS), en el que se realiza un análisis de las entradas y salidas de un elemento o sustancia en particular en un sistema determinado, ya sea geográfico o que implique una instalación industrial concreta.^[9]

Entre las herramientas de evaluación ambiental basadas en el análisis de la cadena productiva, quizás la más aceptada y desarrollada en su metodología es el Análisis del Ciclo de Vida (ACV). En esta herramienta, se tienen en cuenta las cargas ambientales asociadas a lo largo de todo el ciclo de vida del producto o proceso que se analiza (extracción de recursos primarios, procesado, distribución, uso y gestión de residuos), y se evalúan dichas cargas en función de distintos impactos sobre el medio ambiente. Estas herramientas de estudio ambiental de los productos tienen como objetivo analizar de forma objetiva, metódica, sistemática y científica

^aDepartament de Química. Universitat Autònoma de Barcelona. 08123 Bellaterra

^bDepartament d'Enginyeria Química. ETSEIAT. Universitat Politècnica de Catalunya

C-e: xavier.domenech@uab.es

Recibido 02/04/2006. Aceptado 27/06/2006

el impacto ambiental ocasionado por éstos, desde su origen en las materias primas a partir de las cuales se han fabricado, hasta que se convierten en residuo una vez utilizados.

La realización de un ACV debe ceñirse a una metodología consistente en cuatro fases^[10]:

1. *Definición de objetivos y alcance del estudio.* En esta fase se enmarca el estudio, definiéndose su propósito y especificándose la unidad funcional, los límites del sistema, los impactos ambientales que se consideran, la calidad de los datos utilizados, criterios de asignación de las cargas ambientales, etc.

2. *Análisis de inventario.* Consiste en la obtención de los datos correspondientes a las entradas y salidas del sistema, tanto referidos al consumo de materias primas y energía, como a las emisiones al medio ambiente, a lo largo de todo el ciclo de vida del producto o proceso.

3. *Evaluación de impactos.* Esta fase incide en la interpretación de los datos inventariados, mediante su adecuada gestión, de tal manera que sea posible dar una idea del impacto ambiental asociado al producto o proceso que se analiza. En concreto, en esta fase se distribuyen las cargas ambientales en distintas categorías de impacto consideradas (*clasificación*) y se cuantifican (*caracterización*), dando lugar a la obtención de un perfil ambiental, consistente en la valoración del daño ambiental para las distintas categorías de impacto.

4. *Interpretación.* Esta etapa del ACV corresponde a la interpretación de los resultados obtenidos en el estudio. El objetivo de esta fase es combinar la información obtenida en el inventario con la obtenida en la evaluación de los impactos, llegando a formular conclusiones y recomendaciones.

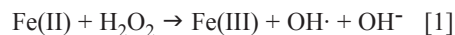
La consideración de todas las etapas del ciclo de vida y la evaluación ambiental teniendo en cuenta múltiples categorías de impacto, han hecho del ACV una herramienta de referencia en los análisis ambientales. En particular el ACV se ha introducido como herramienta adecuada para el análisis ambiental de procesos químicos, para evaluar cuáles son los reactivos más impactantes o la etapa del proceso global que más incide en el coste ambiental, así como también resulta útil para comparar distintos diseños desde el punto de vista ambiental.^[11,12,13]

Evaluación ambiental de la degradación oxidativa del colorante Procion-Red

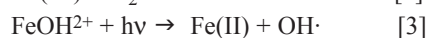
A continuación, y con el fin de mostrar el uso de esta herramienta, se desarrolla la aplicación del ACV a un proceso químico como es la degradación de la molécula Procion Red H-E7B (C.I.141) (ver Figura 1), un colorante comercial habitualmente presente en efluentes contaminados de la industria textil. El proceso de degradación que se va a evaluar desde el punto de vista ambiental es la reacción de foto-Fenton. Esta reacción, en la que se consumen como reactivos agua oxigenada y una sal de Fe(II), se encuadra dentro de la tipología de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), caracterizados por la generación *in situ* de radicales OH.^[14] Esta especie es

un reactivo muy oxidante (2,8 V vs ENH), capaces de degradar compuestos orgánicos recalcitrantes, fundamentalmente por medio de reacciones de abstracción de hidrógeno y por adición a dobles enlaces.^[15]

La reacción de foto-Fenton es un proceso catalítico con respecto al Fe(II), que se inicia con la reacción de Fenton:



Esta reacción genera radicales OH, que inician la degradación del compuesto orgánico. No obstante, a un pH próximo a 3 el Fe(III) producido por la reacción [1] se hidroliza (proceso [2]) y, en presencia de luz de longitudes de onda inferiores a 410 nm, el hidroxocomplejo formado se fotoliza (proceso [3]) para generar más radicales OH y formar Fe(II), el cual vuelve a alimentar el proceso [1]:



La reacción de foto-Fenton es un proceso químico que reúne varios de los requerimientos de la Química Verde^[2]:

1. Es un proceso que genera un potente oxidante (los radicales OH) en condiciones suaves (a presión y temperatura ambientales);
2. Utiliza recursos renovables: oxígeno como materia prima y luz solar para la activación del proceso;
3. Consume reactivos inocuos;
4. Uno de los reactivos (Fe(II)) es catalítico.

No obstante, el agua oxigenada es un reactivo que se consume durante la reacción y, aunque su descomposición da lugar a productos inocuos, su producción requiere un cierto gasto de energía y de productos químicos, que deben considerarse para evaluar el impacto ambiental del proceso. Además, dependiendo del tipo de aplicación, se requiere la utilización intensiva de la reacción de foto-Fenton, lo cual precisa llevar a cabo el proceso en condiciones de iluminación artificial, lo cual supone un consumo extra de electricidad.

Desde un punto de vista económico, y siempre que es posible, se prefiere realizar la depuración por medio de una etapa biológica, utilizando microorganismos capaces de degradar el contaminante. No obstante, no siempre los efluentes a tratar son biodegradables. Lo que puede plantearse, pues, para disminuir el coste de la operación es realizar: a) una etapa química (foto-Fenton), para conseguir un efluente biodegradable y b) una etapa biológica que finalice la depuración del efluente. No obstante, lo que debería preguntarse es si la alternativa de acoplamiento etapa química/etapa biológica para el tratamiento de un efluente contaminado es ambientalmente mejor que solamente aplicar el tratamiento químico. Dentro de este marco conceptual, se presenta en este trabajo y a modo de ejemplo la evaluación ambiental de la depuración de una disolución de un colorante no biodegradable, tal como el

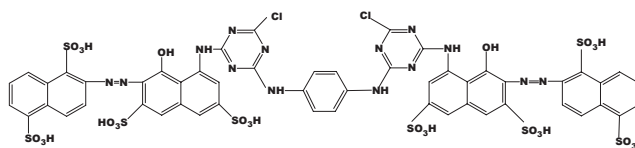


Figura 1. Fórmula molecular del colorante Procion Red H-E7B.

Procion Red, utilizado por la industria textil. La presencia de este colorante en los efluentes residuales, además de impartir una intensa coloración en el medio receptor, da lugar a problemas de toxicidad, con lo que se precisa aplicar métodos de depuración a los efluentes de salida. En este trabajo se comparan distintos métodos posibles de tratamiento para este tipo de efluentes. La aplicación de dichos métodos, se ha llevado a cabo a escala de laboratorio y están todavía en desarrollo, con lo que no corresponden a procesos comerciales.

Definición de los escenarios y de la unidad funcional

La degradación del colorante en medio acuoso se ha llevado a cabo en nuestro laboratorio, obteniéndose las condiciones óptimas de mineralización por medio del proceso de foto-Fenton.^[16] En concreto, la utilización de 10 mg L⁻¹ de Fe(II) y 250 mg L⁻¹ de H₂O₂, conduce a la rápida mineralización de una disolución inicial de 250 mg L⁻¹ de colorante, cuando el sistema se irradia con luz UVA. Por otra parte, se han rebajado las condiciones iniciales de consumo de H₂O₂ y de Fe(II) por medio de sendos experimentos utilizando 10 mg L⁻¹ de Fe(II) y 125 g L⁻¹ de H₂O₂ y 5 mg L⁻¹ de Fe(II) y 125 g L⁻¹ de H₂O₂, respectivamente. Con estas condiciones, se ha tratado la disolución de colorante con foto-Fenton hasta convertirla en biodegradable, momento en que el efluente se transfiere en un biorreactor para llevar a cabo la mineralización. Los datos de estos dos procedimientos, también han sido obtenidos en nuestro laboratorio.^[16]

Así pues, en el presente estudio ambiental se consideran tres escenarios:

Escenario 1. Consiste en llevar a cabo la mineralización del colorante por medio de una etapa química consistente en un proceso de foto-Fenton. Las condiciones experimentales son las siguientes: se emplea un fotoreactor cilíndrico de 0,3 L de capacidad y 78,5 cm² de superficie, que es iluminado por la parte superior por medio de una fuente de luz que emite radiación UVA con una intensidad de 0,6 mW cm⁻² durante un tiempo de 40 min, logrando una disminución del Carbono Orgánico Disuelto (COD) de un 43% a partir de una disolución inicial de colorante de concentración 250 mg L⁻¹ y que contiene 10 mg L⁻¹ de Fe(II) y 250 mg L⁻¹ de H₂O₂ a un pH de 3.

Escenario 2. Consiste en realizar una etapa química, con el mismo dispositivo experimental y concentración inicial de colorante que en el escenario 1, pero utilizando como reactivos 10 mg L⁻¹ de Fe(II) y 125 mg L⁻¹ de H₂O₂. La etapa química se lleva a cabo durante 30 min, hasta que la reducción del COD es de 33,8% que corresponde al punto en que el efluente se hace biodegradable.^[16] Acto seguido, el efluente se somete a un tratamiento biológico en un reactor secuencial en discontinuo de 2 L de capacidad, hasta conseguir la misma tasa de mineralización que en el escenario 1, es decir, un 43% de reducción del COD. En este escenario, se asume que los fangos producidos en exceso por el tratamiento biológico son estabilizados y enviados a un vertedero.

Escenario 3. Este escenario es similar al anterior, es decir, etapa química que reduce el COD (un 33,7%), obteniéndose un efluente biodegradable, seguida de otra biológica hasta alcanzar una reducción del COD en un 43%, aplicando los mismos dispositivos y condiciones experimentales. La única

diferencia con el escenario 2, es la utilización de una menor concentración de Fe(II), que en este caso es de 5 mg L⁻¹. El tiempo de tratamiento en la etapa química, 60 min, es mayor que el requerido en el escenario 2.

Para realizar la comparación ambiental entre los tres escenarios, se considera la siguiente *unidad funcional*: "eliminación del 43% del COD de 1,95 L de una disolución de 250 mg L⁻¹ de Procion Red H-E7B". Esta unidad funcional, es a la que van referidas las cargas ambientales inventariadas.

En la Figura 2, se muestran los sistemas correspondientes a los tres escenarios, con los distintos procesos considerados. Los subsistemas considerados en la recogida de datos ambientales son: 1) etapa química de foto-Fenton (todos los escenarios), 2) etapa biológica acoplada a la química (escenarios 2 y 3) tratamiento de fangos (escenarios 2 y 3) y disposición final de los fangos (escenarios 2 y 3).

Contabilidad de las cargas ambientales

En el inventario de las cargas ambientales se ha considerado el consumo de energía eléctrica utilizada en el proceso de foto-Fenton en los tres escenarios y en el tratamiento biológico y en la gestión de los fangos generados de los escenarios 2 y 3. Para contabilizar las cargas ambientales debidas a la producción (extracción y procesado del recurso primario, y transportes asociados) y al uso de la electricidad, se ha considerado el perfil eléctrico español, cuyas fuentes son carbón (30,4%), gas natural (9,7%), hidráulica (16,5%), nuclear (27%), fuel oil (10,4%) y fuentes renovables (6%).^[17] También se consideran las cargas asociadas a la producción de los reactivos químicos consumidos (extracción del mineral, procesado y distribución) en: a) el proceso de foto-Fenton, b) en el tratamiento biológico, c) en la estabilización de los fangos y d) en la depuración de los lixiviados que se producen en el vertedero a causa del depósito de los fangos. En la Tabla 1, se detalla la procedencia de las fuentes de datos utilizadas para realizar el inventario, junto con la antigüedad y alcance geográfico de éstas.

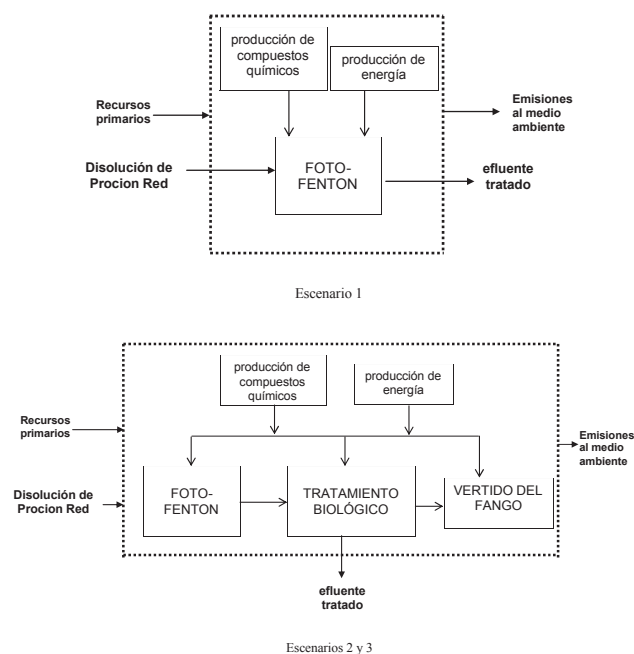


Figura 2. Diagrama de flujo de los sistemas correspondientes a los distintos escenarios

Tabla 1. Resumen de fuentes y calidad de los datos utilizados en el estudio ambiental

| TÓPICO | FUENTES | GEOGRAFÍA | ANTIGÜEDAD |
|--|--|-----------|------------|
| ENERGÍA | | | |
| Electricidad (España) | Datos locales concernientes a la contribución de las diferentes tecnologías de producción de electricidad en España (carbón, gas, nuclear, hidráulica, fuel-oil) de la base de datos ECOINVENT 2005 versión 1.1.[18] | Local | ≤ 2 |
| Energía consumida por AOP Foto-Fenton | Datos experimentales.[17] | Local | ≤ 1 |
| PRODUCTOS QUÍMICOS | | | |
| H₂O₂ | Datos de ECOINVENT 2005 versión 1.1. | Europa | ≤ 2 |
| FeSO₄, Ca(OH)₂, polielectrolito, diesel | Datos de ECOINVENT 2005 versión 1.1. | Europa | ≤ 2 |
| Diesel | Datos de BUWAL 250.[19] | Europa | ≤ 2 |
| Productos químicos consumidos por Foto-Fenton y acoplamiento biológico | Datos experimentales.[16] | Local | ≤ 1 |
| Datos sobre el pre y post tratamiento de fangos y tratamiento de lixiviados | Datos bibliográficos.[20,21,22] | Europa | ≤ 10 |
| TRANSPORTES | | | |
| Camión 16 toneladas | Consumo y emisiones de combustible de la base de datos ECOINVENT 2005, versión 1.1. | Europa | 7 |

Escenario 1

Los datos ambientales se han obtenido considerando que se consumen íntegramente los reactivos adicionados a la disolución de colorante. Así el agua oxigenada se descompone totalmente para generar el oxidante (OH·) y se considera que las especies de hierro son vertidas a la hidrosfera junto al efluente tratado. La concentración máxima de hierro disuelto vertida es en todos los escenarios inferior al límite de descarga permitido por la legislación española (Real Decreto 606/2003). Las únicas emisiones que se consideran en el inventario, son las atmosféricas correspondientes al CO₂ debidas a la mineralización del colorante y las emisiones a la hidrosfera correspondientes a la DQO y al COD del efluente tratado.

El consumo de energía se debe a la electricidad necesaria para el funcionamiento de la lámpara durante los 40 min. de irradiación que se precisan para conseguir la reducción del 43% del COD de la disolución, de acuerdo con la definición de la unidad funcional realizada anteriormente. Por otro lado, se ha considerado una distancia media de 50 km. para el transporte de los reactivos desde la planta de producción hasta el lugar de consumo. Los consumos de reactivos por unidad funcional son los siguientes: H₂O₂ = 483 mg y FeSO₄·7H₂O =

0,0520 g, mientras que el consumo de electricidad es de 2,69 x 10⁻⁴ kWh.

Escenarios 2 y 3

Al igual que en el escenario 1, en la etapa química se asume que se consumen íntegramente los reactivos añadidos al inicio del proceso. El tipo de cargas ambientales en esta etapa química es el mismo que en el escenario anterior, habiendo como diferencia un menor consumo de H₂O₂ y de electricidad; se asumen las mismas hipótesis que en el escenario 1. No obstante, hay que añadir en el inventario los consumos y las emisiones correspondientes a la etapa biológica posterior y la gestión de los fangos generados durante este proceso (post-tratamiento y disposición).

La etapa biológica corresponde a un proceso aeróbico, cuyo único consumo energético proviene de la aireación por agitación mecánica, que aporta 1,5 kg de O₂ por kWh.[20] La concentración de la demanda química de oxígeno (DQO) eliminada durante el proceso biológico fue de 42 mg L⁻¹. [16] El oxígeno consumido se ha determinado a partir de la DQO eliminada durante el proceso biológico y obtenida de la diferencia entre los valores de DQO experimentales de entrada y

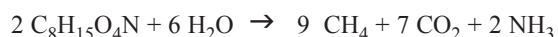
salida del biorreactor. Hay que tener en cuenta que debe descontarse de este balance la DQO asimilada por la biomasa en exceso, es decir, la que se ha generado de más durante el proceso aeróbico. A partir de datos bibliográficos, se estima que por cada mg de DQO que se elimina, 0,78 mg son asimilados por la biomasa en exceso.^[23] El CO₂ correspondiente a la mineralización biológica del colorante se ha estimado a partir de los requerimientos de oxígeno, asumiendo que fundamentalmente el oxígeno se consume en formar dióxido de carbono.^[23]

Por otra parte, en el biorreactor se genera un fango, estimándose una producción de 0,72 mg de fango por mg de DQO eliminada.^[23] Este fango generado en exceso debe gestionarse de manera adecuada. Antes de la disposición de los fangos, éstos deben de someterse a una operación de espesamiento con adición de pequeñas cantidades de polielectrolito, lo cual requiere la adición de 9 kg de polímero por cada tonelada de fango gestionado,^[21] y después una estabilización por tratamiento con Ca(OH)₂: 200 kg de producto por tonelada de fango.^[22] Estas operaciones dan lugar a la obtención de un fango que contiene un 31% de sólidos secos.^[21,24] Para estas operaciones se requiere un consumo energético estimado en 95 kWh por tonelada de fango, que también incluye el bombeo y mezclado de fangos.

Una vez tratado el fango, éste se transporta a un vertedero

(distancia considerada: 50 km), en el cual se deposita; para ello se consume energía debido a las operaciones de extendido y compactado del residuo. Se ha estimado un consumo de gasoil de 1,8 L por tonelada de residuo.^[25]

Una vez depositado, el fango sufre un proceso anaeróbico con generación de CH₄, CO₂ y NH₃. Se asume que el 99% del carbono orgánico escapa a la fase gas (biogás) y el restante 1% se incorpora en el lixiviado; por contra, el 89% del nitrógeno se transfiere a la fase acuosa en forma de ión NH₄⁺, un 9% a la fase gas y solamente un 1% permanece en la fase sólida del vertedero.^[26] Para la cuantificación de las emisiones, se ha considerado que el fango está caracterizado por la siguiente fórmula empírica: C₈H₁₅O₄N y que se transforma de acuerdo al siguiente proceso de metanación^[27]:



Se estima que, del total de biogás generado, se capta un 50%.^[28] Para realizar esta operación es necesario bombear el biogás, para lo cual se consume energía. El consumo eléctrico para el bombeo se ha estimado considerando un gasto de 1,35 kWh por tonelada de residuo que se biodegrada^[20]; asumiendo una producción de 200 m³ de biogás por tonelada de residuo^[25], del cual como se ha mencionado se capta un 50%, resulta un consumo por m³ captado de 0,013 kWh. El

Tabla 2. Tabla de inventario de consumo de reactivos y energía correspondiente a los escenarios 2 y 3.

| ENTRADAS | ESCENARIO 2 | ESCENARIO 3 |
|--|---------------------------|---------------------------|
| Pre-tratamiento Foto-Fenton | | |
| H ₂ O ₂ | 241,3 mg | 241,3 mg |
| transporte de H ₂ O ₂ | 50 km | 50 km |
| FeSO ₄ | 0,052 g | 0,026 g |
| transporte FeSO ₄ | 50 km | 50 km |
| energía necesaria para lograr una relación de biodegradabilidad de DBO ₅ /DQO = 0,3. | 2,03 10 ⁻⁴ kWh | 4,07 10 ⁻⁴ kWh |
| | 1,95 litros | 1,95 litros |
| Acoplamiento biológico | | |
| energía necesaria para la biodegradación biológica | 1,19 10 ⁻⁵ kWh | 1,25 10 ⁻⁵ kWh |
| Post-tratamiento: | | |
| Acondicionamiento y estabilización de fangos | | |
| fangos producidos en el reactor | 5,95 10 ⁻⁸ t | 6,24 10 ⁻⁸ t |
| Ca(OH) ₂ | 1,19 10 ⁻⁵ kg | 1,25 10 ⁻⁵ kg |
| polielectrolito | 5,36 10 ⁻⁷ kg | 5,61 10 ⁻⁷ kg |
| transporte de Ca(OH) ₂ | 50 km | 50 km |
| transporte de polielectrolito | 50 km | 50 km |
| energía para la estabilización y acondicionamiento de los fangos. | 5,66 10 ⁻⁶ kWh | 5,93 10 ⁻⁶ kWh |
| Disposición y Tratamiento de los Fangos en Vertedero | | |
| fangos después del acondicionamiento y estabilización | 2,32 10 ⁻⁷ t | 2,43 10 ⁻⁷ t |
| Diesel, para el transporte de los fangos al vertedero | 4,18 10 ⁻⁷ kg | 4,38 10 ⁻⁷ kg |
| transporte de los fangos al vertedero | 50 km | 50 km |
| energía eléctrica necesaria en el vertedero para el bombeo del biogás y la depuración de los lixiviados. | 2,86 10 ⁻⁶ kWh | 2,96 10 ⁻⁶ kWh |

biogás captado se quema en una antorcha produciéndose la total conversión del CH_4 a CO_2 . Durante la combustión se produce óxidos de nitrógeno (NO_x), estimándose en 7,5 g de óxidos en forma de NO_2 por kg de carbono orgánico volátil quemado.^[26] El restante biogás que no es captado, fluye hacia la superficie del vertedero, donde en parte es oxidado a CO_2 . Se estima en un 10% el metano oxidado, mientras que el resto escapa a la atmósfera.^[26]

Con relación al lixiviado, se considera que un 90% es captado por el sistema de drenado.^[29] Estos lixiviados son tratados *in situ* en una planta de tratamiento antes de ser liberados al medio. Se ha considerado que para el tratamiento de los lixiviados se ha aplicado una depuración biológica, en la que se produce la eliminación del 90% de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) del 80% del NH_4^+ , el cual se transforma a nitrato.^[26,29] Se considera que en la etapa de desnitrificación, se transforma a nitrógeno molecular la mitad de los nitratos formados.^[28]

La tipología de cargas ambientales asociadas al escenario 3 es la misma que la correspondiente al 2, puesto que ambos escenarios transcurren por las mismas etapas. La diferencia estriba en el menor consumo de sal de Fe(II) en la etapa química, lo cual incide en un mayor tiempo de tratamiento fotoquímico para hacer biodegradable la disolución de colorante, traduciéndose en un mayor consumo de electricidad. Al final de la etapa química, el efluente que se obtiene es de composición muy similar al correspondiente al escenario 2, con lo que las cargas ambientales de las etapas posteriores son también similares. La DQO eliminada durante el tratamiento biológico, que es la variable que se precisa para determinar el consumo energético y la producción de fangos, es de 41 mg L^{-1} . En la Tabla 2, se indican los datos de inventario correspondientes a los escenarios 2 y 3.

Evaluación de los impactos ambientales

A partir del consumo de materiales y de energía para los tres escenarios y que se recogen en la Tabla 2, junto con la utilización de las bases de datos que se citan en la Tabla 1, que permiten contabilizar las cargas ambientales "aguas arriba" que se generan en la producción de los reactivos y materiales que se necesitan a lo largo del ciclo de vida de los procesos en cada uno de los escenarios, se obtienen los flujos elementales, es decir, las entradas y salidas al medio ambiente de recursos primarios y emisiones que ya no sufren transformación por parte del hombre (por ejemplo, carbón, bauxita, SiO_2 , NH_3 , SO_2 , petróleo, etc...). Las tablas de flujos elementales de los tres escenarios no se recogen en el presente artículo, puesto que incluyen centenares de datos.

El siguiente paso en el ACV consiste en clasificar estos flujos elementales en diferentes categorías de impacto. En el presente trabajo se han considerado las siguientes categorías: Potencial de Calentamiento Global (PCG), Potencial de Agotamiento de Ozono (PAO), Potencial de Eutrofización Acuática (PEA), Potencial de Acidificación (PA), Potencial de Toxicidad Humana (PTH), Potencial de Ecotoxicidad en Agua Dulce (PEcA), Potencial de Ecotoxicidad Terrestre (PEcT), Potencial de Ecotoxicidad Marina (PEcM), Potencial de Oxidación Fotoquímica (POF), Potencial de Agotamiento de los Recursos Abióticos (PARA).

Una vez clasificadas las cargas ambientales inventariadas y correspondientes al ciclo de vida de los procesos incluidos en los escenarios 1, 2 y 3, se aplican los factores de caracterización y que son índices que cuantifican la intensidad del impacto de cada flujo elemental con respecto a un flujo de referencia. Las tablas 3, 4 y 5, corresponden a la caracterización de los distintos impactos ambientales referidos a los escenarios 1, 2 y 3, respectivamente. Los datos se recogen en función de los distintos subsistemas: para el escenario 1 se incluyen, la producción y uso de H_2O_2 , la producción y uso de FeSO_4 y la producción y uso de electricidad; para los escenarios 2 y 3, además de los anteriores subsistemas, se considera el tratamiento biológico, que incluye todo lo relativo a la etapa biológica como al tratamiento posterior de los fangos generados. Para todos los escenarios, se consideran además todos los transportes asociados al ciclo de vida, los cuales se incluyen en el subsistema "transporte"; también se recogen los datos de caracterización del proceso de mineralización del colorante en las etapas química y biológica. Las unidades para cada categoría de impacto son distintas, puesto que también lo son las respectivas unidades de referencia.

De acuerdo con los valores de caracterización asociados al escenario 1 (Tabla 3), el principal impacto ambiental proviene del agua oxigenada utilizada como reactivo, la cual es la que obtiene mayores impactos ambientales en todas las categorías de impacto, salvo en el potencial de eutrofización; en este último caso el subsistema más impactante es el correspondiente a la mineralización del colorante, que da lugar a la liberación de nitrógeno inorgánico al medio; también es relevante la contribución de este subsistema al potencial de calentamiento global, debido a la transformación de carbono orgánico en inorgánico.

Cabe señalar también como un importante impacto ambiental la producción y uso de la electricidad necesaria para llevar a cabo el proceso fotoquímico; debe tenerse en cuenta que en este trabajo se ha considerado un escenario óptimo, en el que se asume que todos los fotones que irradia la lámpara inciden directamente en el fotorreactor, no habiendo pérdidas de radiación. Por otro lado, cabría la posibilidad de realizar el proceso con aprovechamiento de la luz solar, en este caso no habría contribución relativa a consumo de electricidad.

Un aspecto relevante del presente análisis concierne al bajo impacto ambiental del subsistema producción y uso de la sal de hierro (II), lo cual es debido a que esta sal es un subproducto de la fabricación del dióxido de titanio y, consecuentemente, solamente se le asocian las cargas ambientales correspondientes al consumo de energía debido a su purificación.

Con relación a los escenarios 2 y 3, los subsistemas H_2O_2 y electricidad son los que más contribuyen al impacto ambiental. En el escenario 2, y al igual con lo que sucede en el escenario 1, el H_2O_2 es el más relevante en cuanto al impacto en todas las categorías de impacto, excepto en el potencial de eutrofización en el que casi exclusivamente contribuye la mineralización del colorante. En el escenario 3, la contribución de la electricidad al impacto ambiental es mayor que en el 2, a causa del mayor consumo energético en la etapa química, de tal manera que este subsistema es el que contribuye más a los potenciales de ecotoxicidad marina y terrestre, oxidación fotoquímica y acidificación. Cabe destacar por otra parte, el relativo bajo impacto del subsistema correspondiente al tratamiento biológico, que sólo presenta contribuciones re-

levantes en los potenciales de calentamiento global y de oxidación fotoquímica.

Finalmente, en la Figura 3, se comparan los tres escenarios conjuntamente. En esta figura se representa el perfil ambien-

tal (valores para cada impacto ambiental) de los tres escenarios en términos relativos: en cada categoría de impacto se adjudica el valor 100 para el escenario con un valor mayor, relativizándose los valores de los dos restantes escenarios.

Tabla 3. Contribución a las categorías de impacto ambiental de los distintos sub-sistemas del escenario 1.

| Categoría de Impacto | Unidad | H ₂ O ₂ | FeSO ₄ | Electricidad | Transporte | Mineraliz. colorante | Total |
|----------------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| PARA | kg Sb eq | 4,5 10 ⁻⁶ | 5,6 10 ⁻⁸ | 1,0 10 ⁻⁶ | 1,1 10 ⁻⁷ | - | 5,7 10 ⁻⁶ |
| PCG | kg CO ₂ eq | 5,4 10 ⁻⁴ | 7,9 10 ⁻⁶ | 1,4 10 ⁻⁴ | 1,5 10 ⁻⁵ | 1,3 10 ⁻⁴ | 8,4 10 ⁻⁴ |
| PAO | kg CFC-11 eq | 5,0 10 ⁻¹¹ | 3,6 10 ⁻¹³ | 6,0 10 ⁻¹² | 2,4 10 ⁻¹² | - | 5,9 10 ⁻¹¹ |
| PTH | kg 1,4-DB* eq | 0,0018 | 9,5 10 ⁻⁶ | 4,9 10 ⁻⁵ | 3,3 10 ⁻⁶ | - | 0,0018 |
| PEcA | kg 1,4-DB eq | 1,2 10 ⁻⁴ | 1,9 10 ⁻⁶ | 9,3 10 ⁻⁶ | 1,0 10 ⁻⁶ | - | 1,3 10 ⁻⁴ |
| PEcM | kg 1,4-DB eq | 0,21 | 0,0062 | 0,096 | 1,9 10 ⁻³ | - | 0,32 |
| PEcT | kg 1,4-DB eq | 3,8 10 ⁻⁶ | 5,4 10 ⁻⁸ | 2,7 10 ⁻⁶ | 3,0 10 ⁻⁸ | - | 6,6 10 ⁻⁶ |
| POF | kg C ₂ H ₄ | 8,2 10 ⁻⁸ | 1,9 10 ⁻⁹ | 3,2 10 ⁻⁸ | 3,0 10 ⁻⁹ | - | 1,2 10 ⁻⁷ |
| PA | kg SO ₂ eq | 1,8 10 ⁻⁶ | 4,4 10 ⁻⁸ | 8,0 10 ⁻⁷ | 8,4 10 ⁻⁸ | - | 2,8 10 ⁻⁶ |
| PEA | kg PO ₄ eq | 1,7 10 ⁻⁷ | 2,8 10 ⁻⁹ | 3,9 10 ⁻⁸ | 1,8 10 ⁻⁸ | 1,8 10 ⁻⁶ | 2,1 10 ⁻⁶ |

Tabla 4. Contribución a las categorías de impacto ambiental de los distintos sub-sistemas del escenario 2.

| Categoría de Impacto | Unidad | H ₂ O ₂ | FeSO ₄ | Electricidad | Transporte | Trat. Biológ. | Mineraliz. colorante | Total |
|----------------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| PARA | kg Sb eq | 2,2 10 ⁻⁶ | 5,6 10 ⁻⁸ | 7,0 10 ⁻⁷ | 5,4 10 ⁻⁸ | 1,4 10 ⁻⁷ | - | 3,3 10 ⁻⁶ |
| PCG | kg CO ₂ eq | 2,7 10 ⁻⁴ | 7,9 10 ⁻⁶ | 9,7 10 ⁻⁵ | 7,7 10 ⁻⁶ | 8,5 10 ⁻⁵ | 6,6 10 ⁻⁵ | 5,5 10 ⁻⁴ |
| PAO | kg CFC-11 eq | 2,5 10 ⁻¹¹ | 3,6 10 ⁻¹³ | 4,0 10 ⁻¹² | 1,2 10 ⁻¹² | 3,0 10 ⁻¹² | - | 3,4 10 ⁻¹¹ |
| PTH | kg 1,4-DB* eq | 8,8 10 ⁻⁴ | 9,5 10 ⁻⁶ | 3,3 10 ⁻⁵ | 1,7 10 ⁻⁶ | 5,2 10 ⁻⁶ | - | 9,4 10 ⁻⁴ |
| PEcA | kg 1,4-DB eq | 5,9 10 ⁻⁵ | 1,9 10 ⁻⁶ | 6,2 10 ⁻⁶ | 5,0 10 ⁻⁷ | 1,1 10 ⁻⁶ | - | 6,9 10 ⁻⁵ |
| PEcM | kg 1,4-DB eq | 0,11 | 0,0062 | 0,064 | 9,5 10 ⁻⁴ | 0,0081 | - | 0,19 |
| PEcT | kg 1,4-DB eq | 1,9 10 ⁻⁶ | 5,4 10 ⁻⁰⁸ | 1,8 10 ⁻⁶ | 1,5 10 ⁻⁸ | 2,2 10 ⁷ | - | 4,2 10 ⁻⁶ |
| POF | kg C ₂ H ₄ | 4,1 10 ⁻⁸ | 1,9 10 ⁻⁹ | 2,2 10 ⁻⁸ | 1,5 10 ⁻⁹ | 1,6 10 ⁻⁸ | - | 8,4 10 ⁻⁸ |
| PA | kg SO ₂ eq | 9,1 10 ⁻⁷ | 4,4 10 ⁻⁸ | 5,4 10 ⁻⁷ | 4,2 10 ⁻⁸ | 1,4 10 ⁻⁷ | - | 1,75 10 ⁻⁶ |
| PEA | kg PO ₄ eq | 8,6 10 ⁻⁸ | 2,8 10 ⁻⁹ | 2,6 10 ⁻⁸ | 8,9 10 ⁻⁹ | 2,4 10 ⁻⁷ | 1,8 10 ⁻⁶ | 2,1 10 ⁻⁶ |

Tabla 5. Contribución a las categorías de impacto ambiental de los distintos sub-sistemas del escenario 3.

| Categoría de Impacto | Unidad | H ₂ O ₂ | FeSO ₄ | Electricidad | Transporte | Trat. Biológ. | Mineraliz. colorante | Total |
|----------------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| PARA | kg Sb eq | 2,2 10 ⁻⁶ | 3,2 10 ⁻⁹ | 1,6 10 ⁻⁶ | 5,4 10 ⁻⁸ | 1,7 10 ⁻⁷ | - | 4,0 10 ⁻⁶ |
| PCG | kg CO ₂ eq | 2,7 10 ⁻⁴ | 4,5 10 ⁻⁷ | 2,1 10 ⁻⁴ | 7,7 10 ⁻⁶ | 9,2 10 ⁻⁵ | 5,8 10 ⁻⁵ | 6,5 10 ⁻⁴ |
| PAO | kg CFC-11 eq | 2,5 10 ⁻¹¹ | 2,1 10 ⁻¹⁴ | 9,0 10 ⁻¹² | 1,2 10 ⁻¹² | 3,1 10 ⁻¹² | - | 3,8 10 ⁻¹¹ |
| PTH | kg 1,4-DB* eq | 8,8 10 ⁻⁴ | 5,5 10 ⁻⁷ | 7,4 10 ⁻⁵ | 1,7 10 ⁻⁶ | 5,5 10 ⁻⁶ | - | 9,6 10 ⁻⁴ |
| PEcA | kg 1,4-DB eq | 5,9 10 ⁻⁵ | 1,1 10 ⁻⁷ | 1,4 10 ⁻⁵ | 5,0 10 ⁻⁷ | 1,1 10 ⁻⁶ | - | 7,4 10 ⁻⁵ |
| PEcM | kg 1,4-DB eq | 0,11 | 3,6 10 ⁻⁴ | 0,15 | 9,5 10 ⁻⁴ | 0,0085 | - | 0,26 |
| PEcT | kg 1,4-DB eq | 1,9 10 ⁻⁶ | 3,1 10 ⁻⁹ | 4,1 10 ⁻⁶ | 1,5 10 ⁻⁸ | 2,3 10 ⁻⁷ | - | 6,3 10 ⁻⁶ |
| POF | kg C ₂ H ₄ | 4,1 10 ⁻⁸ | 1,1 10 ⁻¹⁰ | 4,8 10 ⁻⁸ | 1,5 10 ⁻⁹ | 1,8 10 ⁻⁸ | - | 1,1 10 ⁻⁷ |
| PA | kg SO ₂ eq | 9,1 10 ⁻⁷ | 2,6 10 ⁻⁹ | 1,2 10 ⁻⁶ | 4,2 10 ⁻⁸ | 1,6 10 ⁻⁷ | - | 2,3 10 ⁻⁶ |
| PEA | kg PO ₄ eq | 8,6 10 ⁻⁸ | 1,6 10 ⁻¹⁰ | 5,9 10 ⁻⁸ | 8,9 10 ⁻⁹ | 2,6 10 ⁻⁷ | 1,9 10 ⁻⁶ | 2,2 10 ⁻⁶ |

*1,4-Diclorobenceno

Los resultados representados en la Figura 3, muestran claramente que el escenario 1, es decir, mineralización del colorante por medio de la reacción de foto-Fenton es la que causa mayores impactos ambientales en todas las categorías de impacto que cualquiera de los escenarios 2 y 3, que corresponden a llevar a cabo la mineralización del colorante utilizando el acoplamiento etapa química con tratamiento biológico. Por otra parte, la comparación entre los escenarios 2 y 3 indica que la disminución en el consumo de sal de Fe(II) (escenario 3), conduce a un mayor tiempo de tratamiento químico y, en consecuencia, a un mayor gasto eléctrico. Esto se traduce en un significativo mayor impacto ambiental en todas las categorías de impacto, salvo en los potenciales de toxicidad humana y eutrofización para los que se obtienen valores muy similares. En consecuencia, el escenario que obtiene mejores resultados desde el punto de vista ambiental es el 2.

Conclusiones

Se ha realizado la evaluación ambiental del proceso de degradación por foto-Fenton del colorante Procion Red, por medio de la aplicación del Análisis del Ciclo de Vida. Los resultados obtenidos muestran de forma clara, que el mayor impacto ambiental de dicho proceso se debe al consumo de agua oxigenada. Una alternativa de menor impacto, corresponde al acoplamiento del proceso de foto-Fenton con un tratamiento biológico, con ello se logra reducir el consumo de oxidante, así como también el consumo energético al disminuir el tiempo de exposición a la luz UVA

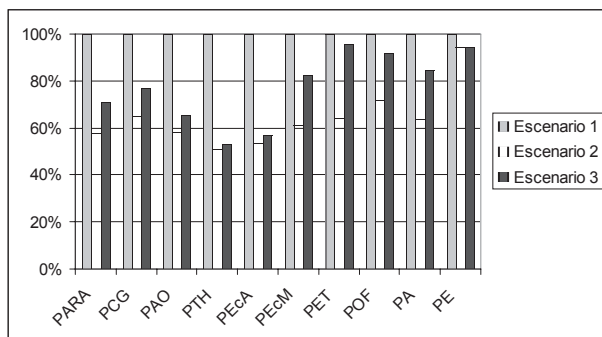


Figura 3. Comparación ambiental de los tres escenarios.

utilizada en el proceso de foto-Fenton. Los resultados de la aplicación del ACV a este nuevo escenario confirman la disminución del impacto ambiental a través de una reducción en el valor obtenido en todas las categorías de impacto analizadas. En este sentido, cabe señalar el bajo impacto que presenta el tratamiento biológico en las diferentes categorías de impacto consideradas. Finalmente, se ha valorado la posibilidad de disminuir la concentración de catalizador (Fe(II)) en el acoplamiento foto-Fenton-tratamiento biológico. Esta reducción trae como consecuencia un aumento del tiempo de tratamiento químico para lograr un efluente biodegradable al cual se pueda aplicar el tratamiento biológico, y como consecuencia de ello, se produce un mayor impacto ambiental.

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido realizado en el marco del proyecto CTQ 2005-02808, financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia.

Bibliografía

[1] P. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry Theory and Practice*. Oxford University Press. Oxford. **1998**.
 [2] X. Domènech, *Química Verde*, Ed. Rubes, Barcelona. **2005**.
 [3] J. C. Constable, A. D. Curzons, V. L. Cunningham, *Green Chemistry*, **2002**, 4, 521-527.
 [4] A. D. Curzons, D. J. C. Constable, D. N. Mortimer, V. L. Cunningham, 2001. *Green Chemistry*, **2001**, 3, 1-6.
 [5] M. Eissen, J. O. Metzger. *Chemistry - A European Journal*, **2002**, 8, 3580-3585.
 [6] IChemE. 2002. The sustainability metrics. Sustainable development progress metrics. Institution of Chemical Engineers. www.icheme.org/sustainability/
 [7] V. H. Hoffmann, K. Hungerbühler, G. J. Mc Rae. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 2513-4524.
 [8] M. Narodowski, C. Krottscheck *Waste Management*, **2000**, 20, 599-603.

[9] C. Peele, *Substance Flow Analysis and Material Flow Accounts*. Workshop "Framing a Future Chemicals Policy". Chemicals Policy Initiative of the Lowell Center for Sustainable production. Boston, april 28-29, **2005**.
 [10] ISO 14.040: Environmental management -Life cycle assessment-Principles and Framework, Switzerland, **1997**.
 [11] X. Domènech, J. A. Ayllón, J. Peral, J. Rieradevall, *Env. Sci. Technol.* **2002**, 36, 5517-5520.
 [12] I. Muñoz, J. Rieradevall, F. Torrades, J. Peral, X. Domènech, *Solar Energy*, **2005**, 79, 369-375.
 [13] I. Muñoz, J. Rieradevall, F. Torrades, J. Peral, X. Domènech, *Chemosphere*, **2006**, 62, 9-16.
 [14] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta. *Catalysis Today*, **1999**, 53, 51-59.
 [15] J. A. Pignatello, E. Oliveros, A. Mackay, *Critical Reviews in Env.Sci. and Technol.*, **2006**, 36, 1-84.
 [16] J. García-Montañó, F. Torrades, J. A. García-Hortal, X. Domènech, J. Peral, *J. Haz. Mat.*, **2006**, 134, 220-229.
 [17] IDAE, Boletín IDAE: Eficiencia energética y energías renovables. Ministerio de Ciencia y Tecnología, Madrid, **2002**.
 [18] Ecoinvent www.ecoinvent.ch. Base de datos del programa SIMAPRO 6.0, **2005**.
 [19] K. Habersatter, Koiventare für verpackungen. Bundesamt für umwelt, Wald, und Landschaft. Schriftenreihe Umwelt. Bern, **1996**.
 [20] Metcalf-Eddy Inc., Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, vertido y reutilización. 3º ed., Madrid. McGraw Hill., **1995**.
 [21] OTV., Traiter et valoriser les boues. Infinités Communication, Rennemoule, France, **1997**.
 [22] BUWAL (Swiss Federal Environmental Protection agency) Inventaires écologiques relatifs aux emballages- Cahier de l'environnement 250. Vol 2, Bern, Switzerland, **1998**.
 [23] C. Jiménez-González, R.M. Overcash, A. Curzons, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2001**, 70, 707-716.
 [24] G. Houillon, O. Jolliet, *J. Cleaner Prod.*, **2005**, 13, 287-299.
 [25] X. Domènech, J. Rieradevall, P. Fullana, Application of LCA to landfilling, *Int. J. LCA*, **1997**, 2, 141-144.
 [26] K. Mingarini, System analysis of organic waste with emphasis on modelling of the incineration and the landfilling process. PhD thesis. Dept. of Environmental Technology and Work Science, KTH. Stocholm, **1996**.
 [27] G. Tchobanoglous, H. Theisen, S. Vigil, Integrated solid waste management: engineering principles and management issues. McGraw-Hill. Singapore., **1993**.
 [28] P. Nielsen, M. Hauschild, Product specific emissions from municipal solid waste landfills. Part I: Landfill model, *Int. J. LCA*, **1998**, 3, 158-168.
 [29] J. Bez, G. Goldhan, M. Heyde, Waste treatment in product specific life cycle inventories. An approach of material-related modelling. Part II: sanitary landfill. *Int. J. LCA*, **1998**, 3, 100-105.

Evidencias del mecanismo de adsorción del cadmio divalente en *Lentinus edodes*

Resumen: El mecanismo de biosorción del cadmio (II) en grupos químicos activos del hongo *Lentinus edodes* en su forma natural, fue evaluado mediante el efecto de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción, análisis FTIR y titulaciones potenciométricas. Se determinó que la biosorción de iones cadmio (II) en el adsorbente es un fenómeno principalmente de superficie, alcanzando una máxima capacidad de adsorción de 427 mg.g⁻¹ descrita por la isoterma de Langmuir, involucrando a los grupos químicos: carboxilo, hidroxilo, amino y fosfato que conforman la estructura del adsorbente bajo la forma de polisacáridos (i.e. lentinano) y péptidoglucanos. El principal mecanismo de adsorción de iones cadmio divalente es aparentemente intercambio iónico; sin embargo, la posibilidad de tamicos moleculares no es descartada.

Palabras Clave: *Lentinus edodes*, fuerza iónica, intercambio iónico.

Introducción

El incremento de la actividad industrial ha intensificado los problemas de contaminación ambiental y el deterioro de diversos ecosistemas con la acumulación de muchos contaminantes, tales como metales pesados entre otros. Estos contaminantes son vertidos en el sistema acuático de una manera significativa como resultados de operaciones industriales. Generalmente, la polución por metales pesados proviene de los desechos de industrias dedicadas a manufactura de plásticos, fertilizantes, pigmentos, minería, metalurgia y curtiembre^[1,2]. La comunidad científica ha abogado ya muchos años y esfuerzos para el tratamiento y eliminación de metales pesados con el fin de combatir este problema.

El cadmio, el plomo y el mercurio han sido identificados como los metales pesados más tóxicos para los humanos y el ambiente. El cadmio, en particular, ha sido reconocido como altamente nocivo por sus efectos en el ambiente, debido a su capacidad de bio-acumularse en la cadena alimenticia^[3]. Actualmente, existen diversos métodos convencionales como resinas de intercambio iónico, electro-deposición, precipitación, floculación, etc. para eliminar metales pesados de aguas residuales pero que se encuentran a altas concentraciones^[4]. Lamentablemente, estas técnicas resultan caras e ineficientes a bajas concentraciones, donde el problema se hace más latente.

En respuesta a este problema, durante la década pasada, la bio-remediación ha sido vista como una solución tentativa, debido a su bajo costo y selectividad por metales pesados a bajas concentraciones. La eliminación de metales por biomasa muerta (biosorción) es más atractiva comparada al uso de células vivas (bioacumulación) debido a varias razones: el crecimiento y propagación de la biomasa pueden ser alteradas debido a la misma toxicidad del contaminante, a los cuidados que el crecimiento celular requiere y a la multiplicidad de mecanismos posibles^[5,6]. Es por ello que la biosorción constituye una vía tecnológica útil para la bioremediación de metales tóxicos de aguas de desechos.

El hongo *Lentinus edodes* proviene de Japón, donde se le



Karim P. Ramos
Yánac



Holger J.
Maldonado García



Bertha P. Llanos
Chang



Abel E. Navarro
Aliaga*

conoce como shiitake y es comúnmente vinculado a sus propiedades fisiológicas en el humano como resistencia ante virus y bacterias, inmuno-modulador, presenta actividad antitumoral y reduce los niveles de colesterol en sangre^[7]. A partir de una caracterización química completa, se ha encontrado que *Lentinus edodes* está compuesto de lípidos, principalmente ácidos oleicos y palmíticos, proteínas, carbohidratos, poli-alcoholes, polifenoles, etc. Por otro lado, un compuesto orgánico lentinano, ha sido identificado en el hongo mediante cromatografía gaseosa, encontrando, que está compuesto por glucosa y xilosa, los cuales constituyen el 99% de su superficie, conteniendo además ribosas, arabinosas y manosas en bajas proporciones^[8].

Por otro lado, el hongo *Lentinus edodes* ha sido estudiado anteriormente^[9], demostrando que es capaz de secuestrar y acumular metales pesados debido a que contienen biopolímeros de lenta biodegradación como celulosa, quitina, glucanos y otros polisacáridos como lentinano^[10]. Los estudios realizados han concentrado su atención en la determinación de parámetros de equilibrio para la optimización del equilibrio^[10,11] analizando factores externos como pH, temperatura, presencia de otros iones en disolución, concentración del metal y biosorbente, pero lamentablemente, muy pocos estudios reportan o brindan una explicación de estos fenómenos o la ventaja del uso de un biosorbente sobre otro, quedando numerosas preguntas sin resolver sobre el mecanismo por el cual un ión metálico se adsorbe en la superficie de un biosorbente proveniente de materiales de desechos. Con el propósito de escalar el proceso a otros niveles y ser usada como un proceso de descontaminar, es necesario el total conocimiento del mecanismo de adsorción, demostrado anteriormente, como eficiente a nivel discontinuo.

Materiales y Métodos

Acondicionamiento del Adsorbente

El hongo comestible *Lentinus edodes* seco y sin ningún tratamiento fue adquirido en un supermercado, antes de ser usado fue lavado varias veces con agua desionizada, secado en una estufa a 40°, molido, tamizado hasta obtener partículas de diámetro < 75µm y colocado en un desecador con sílica gel hasta el momento de ser utilizado.

Chemistry Department, Graduate School of Arts and Science,
New York University
24 Waverly Place, New York, NY, 10003, US.
C-e: aen234@nyu.edu
Recibido 19/07/2006. Aceptado 20/11/2006

Preparaciones de Disoluciones del Cadmio (II)

Se preparó una disolución stock de 1000 mg.L⁻¹ de iones cadmio (II) a partir de Cd(NO₃)₂·4H₂O de grado analítico (Merck) con agua desionizada por ósmosis reversa. Las disoluciones del cadmio, de concentraciones deseadas, se prepararon por dilución de la solución stock. El pH de las soluciones para el estudio de equilibrio fue ajustado a 4.6, demostrado anteriormente como valor óptimo^[12], con ácido nítrico 0.1M e hidróxido de sodio 0.1M utilizando el pHmetro Chem-Cadet 5986-25 Cole Parmer.

Propiedades Ácido-Básicas del Adsorbente

Se determinó la constante de acidez aparente del adsorbente mediante titulaciones potenciométricas. Se agregaron 4 gramos del hongo a 100mL de una disolución 0.1M de KCl con el fin de mantener una fuerza iónica estable. Se tituló la mezcla con una solución valorada 0.1N de KOH en el rango de pH de 2 a 12. Se mantuvo bajo constante burbujeo de nitrógeno durante la titulación para desplazar dióxido de carbono y oxígeno disuelto en la solución.

Análisis Espectroscópico por Infrarrojo (FT-IR)

Se obtuvieron espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) del biosorbente antes y después de la exposición frente al ion metálico para analizar los cambios vibracionales de los grupos químicos. Se usó un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo IMPACT 410, aplicándose el método de refractancia difusa. Previamente, las muestras fueron secadas, pulverizadas y peletizadas con KBr.

Isotermas de Adsorción

Se llevaron a cabo en procesos discontinuos por duplicado en frascos de polietileno a temperatura ambiente, bajo agitación orbital por 24 horas a 200 rpm. Se prepararon disoluciones de diversas concentraciones del metal y se pesaron diferentes masas de adsorbente. Por cada concentración de iones cadmio (II) se usó todos los diferentes pesos de adsorbentes. Tras alcanzar el equilibrio, cada muestra fue filtrada y se analizó la concentración del metal remanente en el filtrado mediante un espectrofotómetro de absorción atómica de llama Perkin Elmer 3110.

Efecto de la Fuerza Iónica

Considerando la concentración y masa de adsorbente que dan lugar a la máxima capacidad de adsorción, se realizaron pruebas de equilibrio a diferentes concentraciones de nitrato de sodio (NaNO₃) anhidro de grado analítico para estudiar el papel de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción, relacionándola con el mecanismo del proceso. Se procedió con la misma metodología empleada para la determinación de isotermas de adsorción.

Evaluación de Datos

La cantidad de metal adsorbido fue calculado mediante:

$$q = \frac{V (C_i - C_f)}{m}$$

donde q es la capacidad de adsorción (mg de metal/ g de biosorbente), V es el volumen de la muestra (mL), C_i es la concentración inicial de metal en solución (mg.L⁻¹), C_f es la concentración en el equilibrio de la solución (mg.L⁻¹), m es la cantidad de biosorbente seco. Se eligieron los modelos de adsorción por comparación a los datos experimentales:

a) Modelo de Langmüir,

$$q = \frac{q_{\max} b C_f}{1 + b C_f}$$

donde q_{\max} es la máxima capacidad de adsorción bajo las condiciones dadas, b es una constante relacionada con la afinidad entre adsorbente y adsorbato.

b) Modelo de Freundlich,

$$q = k C_f^{(1/n)}$$

donde k y n son las constantes de Freundlich.

Resultados y Discusión

Isotermas en el Mecanismo de Adsorción

Estudios de equilibrio han sido anteriormente explicados por nuestro grupo^[13,14], resumiéndose en la Figura 1 y en la Tabla 1 para el hongo *Lentinus edodes*. Desde el punto de vista de equilibrio, las isotermas se podrían interpretar como una máxima capacidad de adsorción alcanzada con 10mg de adsorbente con 200 mg.L⁻¹ del ion metálico como concentración inicial. Considerando el mecanismo de adsorción, se observa claramente que el proceso se ajusta a las teorías de Langmüir y Freundlich alcanzando valores de q_{\max} de 427 mg.g⁻¹ con isotermas favorables con valores de $n > 1$ ^[15]. Estos resultados indican que la adsorción se produce por monocapas, en una superficie energéticamente mixta, existiendo interacciones entre los adsorbatos, como indican las teorías de Langmüir y Freundlich^[16].

Fuerza Iónica en el Mecanismo de Adsorción

La capacidad de adsorción está vinculada a diversas interacciones electrostáticas (ion-ion, complejación, intercambio iónico, etc) entre el adsorbato y el adsorbente. Dichas inter-

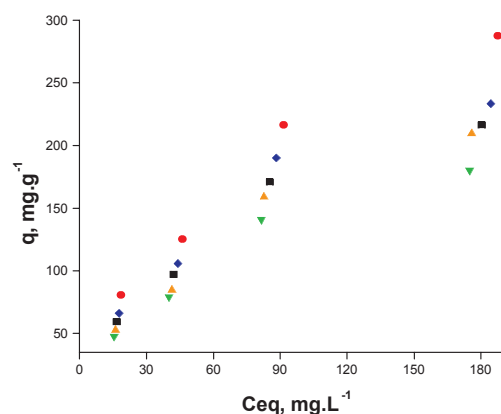


Figura 1. Isotermas de Equilibrio a pH 4.6. (●) 10 mg, (◆) 15 mg, (■) 20 mg, (▲) 25 mg, (▼) 30 mg.

Tabla 1. Análisis de Regresión Lineal de las Isotermas de Adsorción

| Masa de Adsorbente (mg) | Parámetros de equilibrio y regresión para las isotermas de adsorción | | | |
|-------------------------|--|----------------|------------|----------------|
| | Langmüir | | Freundlich | |
| | q _{max} | R ² | N | R ² |
| 10 | 426.99 | 0.971 | 1.75 | 0.987 |
| 15 | 336.70 | 0.972 | 1.77 | 0.972 |
| 20 | 312.40 | 0.979 | 1.77 | 0.979 |
| 25 | 323.31 | 0.954 | 1.65 | 0.968 |
| 30 | 260.48 | 0.997 | 1.75 | 0.980 |

acciones coulombicas dependen fuertemente del ambiente electrostático, el cual puede definir la existencia de la interacción. La presencia de otros iones en disolución compiten con el ion metálico por lo sitios activos, de allí la importancia del estudio.

Es sabido que los dos mecanismos de adsorción más conocidos son complejación e intercambio iónico^[17]. Por otro lado, una gran disminución en la capacidad de adsorción debido al incremento de fuerza iónica puede deberse al fuerte apantallamiento de iones intercambiables, en este caso, los centros activos del adsorbente son rodeados fuertemente de cargas positivas y probabilísticamente ante la mayor concentración de iones sodio, la capacidad de adsorción del metal pesado disminuye. Si bien la estabilidad de compuestos de coordinación depende de la fuerza iónica, no lo es en tanta intensidad como el intercambio iónico, ya que los iones del grupo IA de la Tabla Periódica no forman complejos estables^[17] siendo mejor conocidos como iones espectadores. Por lo tanto, de presentar un mecanismo por complejación^[18] el efecto de iones como sodio en altas concentraciones en la capacidad de adsorción debería ser despreciable. En cambio en un mecanismo por intercambio iónico, el apantallamiento de cargas disminuye la adsorción, como se muestra en la Figura 2.

Análisis Espectroscópico por FTIR

El espectro FTIR del biosorbente antes y después de ser expuesto a la disolución del cadmio (II) se muestra en la

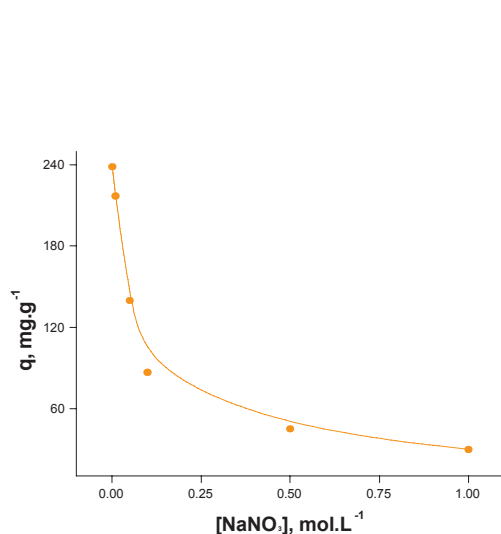


Figura 2. Efecto de la fuerza iónica (pH 4.6, 10 mg de adsorbente, 200mg L⁻¹ de iones cadmio)

Figura 3. Del espectro, se demuestra la presencia de grupos funcionales con alta capacidad de adsorción como fosfatos, amidos, aminos, hidroxilos, propios de la pared celular del reino fungi^[19]. Picos importantes en cm⁻¹ asignados del espectro, lo constituyen las bandas a 3452 correspondiente a la tensión NH₂^[19], de 3000 a 3700 debida a la tensión OH^[20], 1655 debida a la tensión CO amida^[16,21], a 1128 debida a la tensión P=O^[16] y a 2925 correspondiente a la banda típica grupos CH^[21]. La presencia de proteínas se demuestra por la deformación NH conjugada a la forma C=N, llamada banda amida II^[22], localizada entre 1550 y 1590 cm⁻¹.

Comparando ambos espectros no existen cambios radicales en las intensidades de los picos característicos, lo cual indica un posible mecanismo por intercambio iónico, ya que el desplazamiento de un ion por otro genera prácticamente el mismo espectro. Por citar algunos cambios importantes serían la banda a 1655 y la diferenciación de la banda a 1542cm⁻¹ señalada anteriormente correspondiente a grupos de amidas de proteínas. Es de esperarse que de tratarse del rígido enlace amida, el intercambio de un ion monovalente (Na⁺, K⁺ o H⁺) por el ion cadmio divalente, altera la orientación del grupo funcional y por ende el momento dipolar del enlace, reflejado en el IR. Ligeros cambios en las bandas a 3452 y 1128 podrían deberse a la orientación del grupo funcional debido al tamaño y carga del nuevo ion intercambiado. Otros tipos de mecanismos darían lugar a cambios más sustanciales en el FTIR como desplazamientos batocrómicos, hipocrómicos en las bandas y aparición de nuevas bandas debido a la relación ligando/ion pesado así como dependencia del número de coordinación del complejo formado.

Cabe resaltar, el cambio en la banda a 2925 cm⁻¹ correspondiente a grupos CH, el cual no debería alterarse, ya que dichos grupos no son conocidos como centros de adsorción debido a su carencia de pares de electrones libres que puedan atraer cationes metálicos. Interpretamos que este cambio vibracional podría atribuirse a cambios conformaciones de las cadenas de polisacáridos.

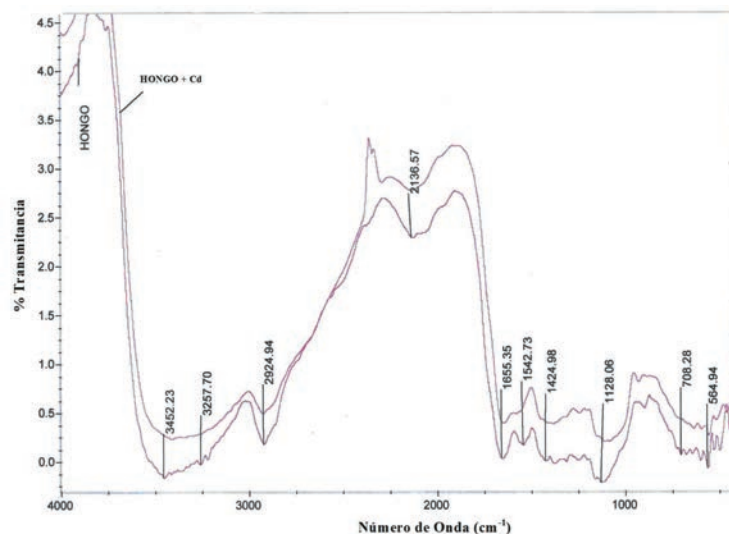


Figura 3. Espectro FT-IR del hongo *Lentinus edodes* antes (HONGO) y después (HONGO + Cd) de su exposición de iones cadmio (II).

Propiedades Ácido-Básicas del Adsorbente

La identificación de grupos ionizables de un adsorbente es de suma importancia porque permite predecir los tentativos grupos químico responsables de la adsorción y analizar su capacidad quelante o de intercambio de iones. Como se observa en la Figura 4, la titulación potenciométrica del adsorbente muestra dos puntos de inflexión, una alrededor pH 4-5 y otra alrededor pH 7-8, los cuales pueden ser atribuidos a grupos tales como ácido carboxílico y amino, respectivamente^[22] catalogados como ácidos débiles. Si bien el análisis FTIR no elucida claramente la presencia de carboxilato en el adsorbente, es sabido^[21] que absorbe débilmente en el rango 1450–1550 cm^{-1} pudiendo confundirse con la banda amida II mencionada anteriormente. El contenido proteico del hongo *Lentinus edodes* ha sido analizado^[9], verificándose su presencia tanto por FTIR y por titulación, ya que el pK_a de los grupos ionizables coincide con sus propiedades químicas. Desafortunadamente el grupo OH no es ionizable a las condiciones de titulación, por lo que no se puede determinar su contribución a la adsorción desde este punto de vista.

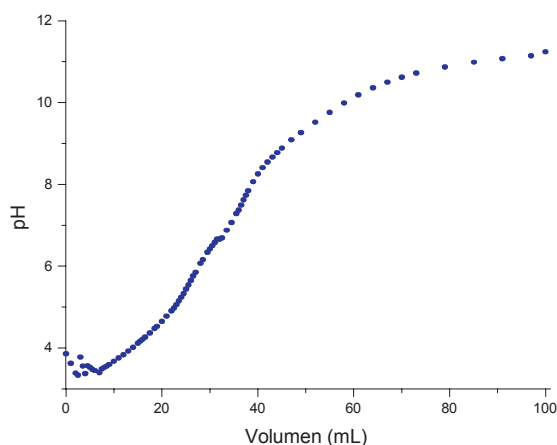


Figura 4. Curva de titulación potenciométrica del hongo *Lentinus edodes* (0.1N KCl, 25°). Titulante: 0.1N KOH.

La titulación concuerda completamente con los resultados de equilibrio^[12], el cual indica un pH óptimo de adsorción del valor de 4.6, pH al cual los grupos carboxilo se encuentran desprotonados y aptos para la adsorción de cationes metálicos. Si bien el adsorbente en el rango de pH 7–8 también presenta grupos funcionales capaces de adsorber iones metálicos (grupos amino de proteínas, quitina y polifenoles substituidos); el ion cadmio se encuentra rodeado por moléculas de agua y iones hidroxilo formando aquo e hidroxocomplejos impedidos estéricamente a pH mayores de 5.5 debido al incremento de la concentración de iones hidroxilo en disolución acuosa y a la acidez de Lewis del cadmio (II), imposibilitándose su adsorción^[23] y fácil acceso a estos sitios activos.

¿Tamices Moleculares en *Lentinus edodes*?

El hongo *Lentinus edodes*, posee dicho nombre debido al compuesto orgánico lentinano, que se encuentra en su composición. (Figura 5) El lentinano es un polisacárido de poli β -1,3-D-glucosa con ramificaciones 2- β -1,6 glucopiranosil cada 5 uniones lineales β -1,3^[24] que es insoluble en agua y estable en solución acuosa, dándole la característica de ser un buen

biosorbente para eliminar iones metálicos tóxicos. La capacidad de adsorción del lentinano, no sólo se debería a la presencia de grupos hidroxilos, carboxilo y proteicos que posee en su conformación, sino también a su estructura tridimensional de triple hélice con una cavidad central ideal para la formación de quelatos (ver Figura 6) que deja expuestos los grupos hidroxilos tanto en la superficie como en el interior de la triple hélice. Sugerimos que el mecanismo de adsorción consistiría también en la fijación de iones metálicos en la superficie del polisacárido por intercambio iónico y una tentativa y posterior penetración dentro de la triple hélice al estilo de tamiz molecular, lo cual podría ratificarse por los cambios vibracionales de la banda típica CH en el espectro FTIR (Figura 3).

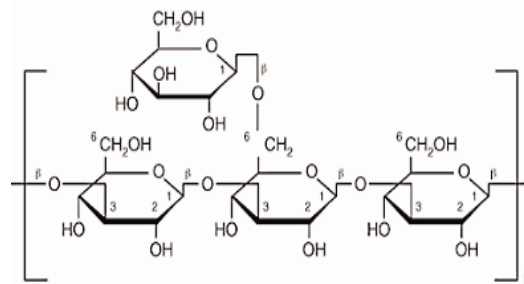


Figura 5. Estructura bidimensional del Lentinano.

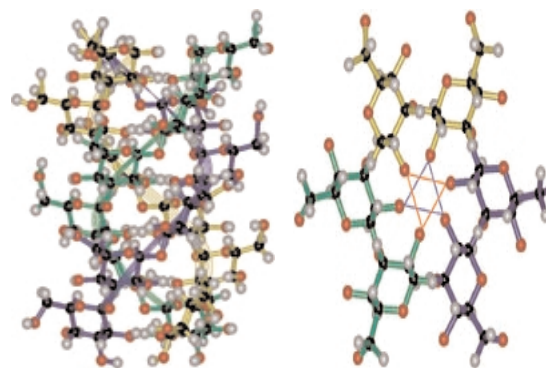


Figura 6. (Derecha) Corte trasversal del lentinano mostrando la cavidad central. (Izquierda) Estructura tridimensional del lentinano.

Conclusiones

Este trabajo propone al intercambio iónico como principal mecanismo de adsorción del ion cadmio (II) en el hongo *Lentinus edodes*. Las isotermas de Langmüir y Freundlich indican un fenómeno de superficie principalmente por monocapas, en una superficie energéticamente mixta, existiendo interacciones entre los adsorbatos. El análisis FTIR antes y después de exponer al adsorbente ante el ion metálico muestran ligeras variaciones propias de un intercambio iónico y se sugiere un potencial mecanismo adicional de tamiz molecular mediante su componente principal lentinano, el cual consiste cadenas polisacáridas que forman una triple hélice. Las titulaciones potenciométricas indican la presencia de ácidos débiles como carboxilo y proteína con pK_a entre 4–5 y 7–8 respectivamente. La presencia de iones espectadores como sodio, disminuye grandemente la capacidad de adsorción verificando el mecanismo de intercambio debido al apantallamiento de cargas y competencia por grupos activos del adsorbente. Los presentes resultados y elucidación del meca-

nismo de adsorción, darán lugar a una optimización del proceso, potencialmente automatizado mediante un debido escalamiento a nivel columnas para maximizar el rendimiento.

Agradecimientos

El presente trabajo fue financiado por el Fondo Concursable para Apoyo a la Investigación en la UPCH 2005. Esta investigación se realizó dentro del Convenio Franco-Peruano Raúl Porras Barrenechea suscrito entre la Universidad Minas D'Ales de Francia y la Universidad Peruana Cayetano Heredia. Asimismo se agradece al Laboratorio de Investigación y Desarrollo de la UPCH por las facilidades brindadas y a Rodney Versace, Anne Young y David Blanco por sus importantes comentarios.

Bibliografía

- [1] A. Saeed, MW. Akhter, M. Iqbal, *Sep. & Pur. Technol.*, **2005**, *45*, 25–31.
- [2] F. Luo, Y. Liu, X. Li, Z. Xuan, J. Ma, *Chemosphere*, **2006**, en prensa.
- [3] Cadmium, Environmental Aspects (Eds.: The World of Health Organization), WHO, Finland, 1992.
- [4] E. Reyes, F. Cerino, M. Suárez, *Ingenierías*, **2006**, *IX*, *31*, 59–64.
- [5] R. Ashkenazy, L. Gottlieb, S. Yannai, *Biotechnol & Bioeng.*, **1997**, *55*, *1*, 1–10.
- [6] G. Chen, G. Zeng, X. Tu, C. Niu, G. Huang, W. Jiang, *J. Hazard. Mater.*, **2006**, *135*, (1–3), 249–255.
- [7] The potential of fungi used in traditional Chinese medicine: shiitake (*Lentinula edodes*). Se encuentra en http://www.world-of-fungi.org/Mostly_Medical/Dawn_Soo/Dawn_Soo_SSM.htm
- [8] U. Tomati, M. Belardinelli, E. Galli, V. Iori, D. Capitani, L. Mannina, S. Viel, A. Segre, *Carbohydr. Res.*, **2004**, *339*, 1129–1134.
- [9] T. Mathialagan, T. Viraraghavan, D. Cullimore, *Water. Qual. Res. J. Canada*, **2003**, *38*, *3*, 499–514.
- [10] M. Horsfall, A. Spiff, *Afr. J. Biotechnol.*, **2005**, *4*, *2*, 191–196.
- [11] P. Lodeiro, J. Barriada, R. Herrero, M. Sastre de Vicente, *Environ. Pollut.*, **2006**, *142*, *2*, 264–273.
- [12] AE. Navarro, K. Ramos, K. Campos, H. Maldonado, *Rev. Iberoamer. Polim.* **2006**, *7*, *2*, 113–126.
- [13] J. Flores, AE. Navarro, K. Ramos, L. Chang, N. Alé, M. Ly, H. Maldonado, *Rev. Soc. Quím. Perú.*, **2005**, *71*, *1*, 17–25.
- [14] D. Blanco, B. Llanos, N. Cuizano, H. Maldonado, AE. Navarro, *Rev. Soc. Quím. Perú.*, **2005**, *71*, *4*, 237–245.
- [15] YS. Yun, B. Volesky, *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, *37*, *16*, 3601–3608.
- [16] M. Loukidou, K. Matis, A. Zouboulis, M. Liakopoulou, *Water Res.*, **2003**, *37*, 4544–4552.
- [17] A. Ariff, M. Hasan, M. Mel, M. Karim, *World J. Microbiol. & Biotechnol.*, **1999**, *15*, 291–298.
- [18] L. Philip, L. Iyengar, C. Venkobachar, *Water, air & Pollut.*, **2000**, *119*, 11–21.
- [19] M. Arica, G. Bayramoglu, M. Yilmaz, S. Bektas, Ö Genc, *J. Hazard. Mater.*, **2004**, *109*, 191–199.
- [20] C. Texeira, M. Zezzi, *Chemosphere*, **2004**, *54*, *7*, 987–995.
- [21] G. Naja, C. Mustin, J. Berthelin, B. Volesky, *J. Colloid. Interface Sci.*, **2005**, *292*, *2*, 537–543.
- [22] J. Domszy, G. Roberts, *Makromol Chem.*, **1985**, *186*, 1671–1677.
- [23] AE. Navarro, K. Ramos, K. Campos, B. Llanos, H. Maldonado, *Revista de Química*, **2005**, *XIX*, *2*, 53–59.
- [24] N. Ohno, Y. Emori, T. Yadomae, *Carbohydr. Res.*, **1990**, *207*, 311–318.



8th International Symposium on Biocatalysis and Biotransformations

8-13 July 2007, Oviedo (Spain)



CONTACT INFORMATION

BIOTRANS 2007

Secretariat

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica
Facultad de Química
Universidad de Oviedo
Avenida Julián de Clavería, 8
33006-Oviedo (Asturias) SPAIN
Fax: +34 985 103 448
C-e: biotrans2007@fq.uniovi.es

The 8th edition of *Biotrans Symposium* will take place from 8 to 13 July 2007 in Oviedo (Spain). This International Conference will involve the participation of experts in different areas of Biocatalysis to create a multi-disciplinary atmosphere stimulating the exchange of knowledge between participants.

Hacer y pensar en el laboratorio de química

Resumen: Se propone un tipo de actividades prácticas para el laboratorio de Química de Enseñanza Secundaria, como alternativa a las tradicionales prácticas recetísticas, de desarrollo afín con la metodología científica, que inciden en el aprendizaje de los contenidos procedimentales. Se oferta una amplia gama de modelos de problemas experimentales, de fácil aplicación en la realidad escolar de un centro de secundaria así como las directrices para la creación de nuevos problemas experimentales.

Palabras Claves: Laboratorio, problemas experimentales, contenidos procedimentales.

Introducción

Las prácticas¹ de laboratorio que habitualmente realizan los alumnos, basadas en el seguimiento de un guión cerrado, han sido ampliamente criticadas^[1] mostrándose manifiestamente insuficientes en orden al aprendizaje de buen número de los objetivos escolares clasificados por Bloom y especificados en la gran mayoría de los currículos de ciencias^[2].

Por otro lado, el laboratorio se constituye como el más eficaz recurso para el aprendizaje de la casi totalidad de los contenidos procedimentales^[3] habituales en las etapas de Secundaria y Bachillerato, siempre y cuando las actividades se desarrollen de forma afín con la metodología científica. Esta idea ha sido consensuada por la comunidad educativa y son numerosos los estudios e investigaciones en esta línea, si bien faltan propuestas concretas y realistas para la materialización de esta convicción en la realidad escolar de cada día.

Estudios de sondeo realizados por nuestro equipo para el laboratorio de Física en Bachillerato^[4] revelan que en los últimos años de la década de los noventa la utilización del guión cerrado lo ponen en práctica un 82% del profesorado, de entre los cuales hacen explicación previa de lo que se va a realizar, un 32%, y solo un 16% utiliza guiones que tienen aspectos abiertos en los que el alumno debe especular con sus conocimientos. A su vez, la media en número de experiencias llevadas a cabo a lo largo de un curso académico se cifra entre 6 y 7, para las cuales se utiliza una media de 8 periodos lectivos y siendo éstas, en su mayoría, desarrolladas en utilización cíclica del laboratorio por niveles. Entre los objetivos que dicen perseguir, los profesores declaran mayoritariamente: "Para afianzar conceptos fundamentales", "Para que los alumnos consigan habilidades y destrezas manipulativas", "Para que se familiaricen con las técnicas habituales del trabajo experimental" y "Para que aprendan a tabular y hacer gráficas". Como vemos, una gran mayoría de los contenidos procedimentales del currículo están ausentes.

Por otro lado, el análisis que hemos realizado de 95 materiales bibliográficos de Física (libros de texto, manuales de laboratorio y guiones de prácticas) revelan que la "práctica receta" en la que el alumno sigue ciegamente un guión, está instaurada en un 86 % en los libros de texto, en un 100 % en



Jesús M. Merino de la Fuente



Francisco Herrero Mateos

los manuales de los equipos experimentales y en un 84 % en los guiones de laboratorio.

En el primer lustro del presente siglo, la situación ha empeorado en términos generales^[5], ha descendido el interés de los jóvenes por el estudio de disciplinas "duras", entre ellas la Química. Paralelamente, ha disminuido el peso de las materias de ciencias en el currículo de la Enseñanza Secundaria y ello se traduce en una pérdida del nivel de conocimientos

científicos de los jóvenes españoles en relación a los jóvenes de otros países, todo lo cual ha quedado ampliamente reflejado en el informe aparecido en el Boletín Oficial del Senado.^[6]

En el caso de las actividades experimentales en el laboratorio de Química, el paisaje es aún más desolador, no solo debido a las razones antes puntadas sino también a que su naturaleza propicia el seguimiento ciego de un guión-receta en el que, si bien se logran con eficacia la ilustración y la adquisición de destrezas manipulativas, están ausentes la mayor parte de los procedimientos presentes en el currículo, tales como el planteamiento y acotación del problema, el manejo de la bibliografía, la emisión de hipótesis, el análisis de resultados, la extracción de conclusiones, la redacción de la memoria científica, etc.

Durante años, nuestro equipo ha diseñado formas alternativas de uso del laboratorio de Física y Química que propicien el aprendizaje de los contenidos procedimentales presentes en el currículo^[4], [7-12] si bien los diseños han presentado serias dificultades de aplicación en la realidad escolar de un centro de secundaria.

En los últimos años venimos trabajando en la puesta a punto de un modo de empleo del laboratorio de Química que supere las dificultades de aplicación, derivadas principalmente de la rigidez del horario de un centro de ESO y Bachillerato, sin menoscabo grave de las virtudes que poseen nuestros anteriores diseños en orden al aprendizaje de contenidos procedimentales. Para ello partimos de la propuesta de Hadden^[13-14] y por aplicación de la técnica de Investigación-Acción a cuatro vueltas durante cuatro años, llegamos al diseño definitivo, el cual denominamos "Resolución de Problemas Experimentales" (RPE). También diseñamos métodos de evaluación de aprendizajes que atendieran a los contenidos que, se supone, aprenden los estudiantes en el desarrollo de este tipo de actividades.

(a) Departamento de Didáctica de las Ciencias Experimentales Universidad de Valladolid (Facultad de Educación) - 47011 Valladolid C-e: jema@dce.uva.es

(b) IES Legio VII (León) C-e: pacoherrerom@ono.com

Recibido 20/11/2006. Aceptado 13/12/2006

¹ En este artículo utilizaremos el término "prácticas" para referirnos con exclusividad al trabajo experimental recetístico, basado en el seguimiento de un guión, que realizan habitualmente los alumnos en la inmensa mayoría de los centros escolares

Finalmente, hicimos un estudio etnográfico del comportamiento de los estudiantes en el contexto escolar creado con objeto de detraer juicios de valor acerca del diseño.

Haremos a continuación una exposición detallada del diseño RPE. La actividad según se describe, fue diseñada en condiciones reales y con las dificultades inherentes a las limitaciones que tiene el trabajo docente en un I.E.S. Teniendo una infraestructura de laboratorio limitado y un horario rígido que se ha de cumplir a lo largo de todo el año.

Condiciones para la aplicación del diseño RPE

- El tamaño de los grupos de alumnos.

El número de alumnos que trabajan simultáneamente en esta modalidad no debe exceder de 21, formado como máximo siete equipos de tres alumnos. Rebasar estas cifras comporta un menoscabo importante de la atención del profesor a cada equipo la cual, como veremos más adelante, sigue un protocolo bastante estricto.

Muy frecuentemente, el número de alumnos de un grupo está entre 30 y 40; ello obliga a desdoblarse el grupo y requerir la presencia de un profesor de desdoble.

- Dotación de material requerida en el laboratorio.

Es la normal de cualquier laboratorio escolar de Física y Química de un centro de Enseñanza Secundaria. No se requiere por tanto, ninguna dotación adicional. Eso sí, la ordenación racional del material y reactivos, que nunca debe faltar en cualquier laboratorio, es aquí imprescindible toda vez que los alumnos requieren unos y otros en función de sus decisiones del momento, y su petición ha de ser atendida sin demora alguna. Por otro lado, el laboratorio ha de disponer de una pequeña biblioteca de textos asequibles para la consulta de datos (por ejemplo, puntos de fusión, masas atómicas, composición química de los reactivos, etc.) y de manejo del instrumental.

- Secuenciación temporal de las actividades.

El número de sesiones puede oscilar, siendo recomendable una sesión cada quince días, lo que suele proporcionar unas 16 sesiones de laboratorio en un curso académico. El tiempo correspondiente a cada sesión coincide con el de una sesión lectiva normal, esto es, 50 minutos. Durante este tiempo, los alumnos resuelven el problema y cumplimentan la ficha. Posteriormente, el profesor corrige y valora el contenido de las mismas en orden a la evaluación de los alumnos. Las actividades RPE pueden y deben iniciarse desde el principio del curso y la temática de los problemas experimentales propuestos se ha de corresponder con la materia tratada previamente en el aula.

Las fichas de trabajo

Las actividades RPE tienen como base un sencillo documento que, a modo de ficha de trabajo, plantea el problema y dirige en gran medida las actividades de aprendizaje de los alumnos. A modo de ejemplo, se incluye al final de este artículo el anverso y el reverso de una de estas fichas.

El *anverso* está encabezado por un recuadro en el que se identifica a los alumnos que han realizado la actividad, así como la fecha de realización de la misma. A continuación una o varias frases sirven de introducción al problema que van a resolver, con ello se trata de motivar y orientar a los alumnos y de conectarlos con la experiencia cotidiana. Por ejemplo en los problemas de cristalización se les recuerda que ese es el proceso básico de las fábricas azucareras, o en problemas de ácido-base se cuestiona la autenticidad de una etiqueta alimentaria correspondiente a un vinagre comercial

A continuación viene el problema que han de resolver. Se ha de redactar de forma clara y sencilla, pero también motivadora, de forma que al alumno se le oriente a actividades de la vida cotidiana, siempre que esto sea posible. Así en algunos problemas de disoluciones se les pone en el lugar de un voluntario que en África tiene que preparar sueros para ayudar a cuidar a niños deshidratados o bien un bodeguero tramposo que quiere preparar vino con un alcohol barato. Esto se debe realizar siempre que sea posible y no desoriente la resolución del mismo complicándola innecesariamente.

Se suele añadir a continuación una ayuda que da datos necesarios u orienta para la resolución del problema. Así en las disoluciones en que interviene el alcohol se les da la densidad de los distintos alcoholes que intervienen en las operaciones que han de hacer. No es conveniente dar los datos justos, más bien se les debe dar varios valores, de los cuales ellos han de hacer uso nada más que de aquellos que les sean necesarios. Con ello se promueve la adquisición de destrezas referentes al análisis de datos y premisas y también a la discusión en equipo y la toma de decisiones.

En el apartado "TU PLAN" se pide que expliquen, lo que creen que deben hacer para resolver el problema. Es un recuadro vacío para que los alumnos escriban a modo de proyecto lo que han de hacer y los instrumentos que van a necesitar. Al final del cuadro hay una nota que les indica que si no lo saben resolver revisen las ayudas y si aún no lo consiguen, después de haberlo intentado, que recurran al profesor para que les dé alguna pista. Con esto se pretende forzar a que los alumnos sean los que resuelvan el problema y que se empeñen en ello, orientándoles a las ayudas que les pueden dar alguna luz para la solución. Esto permite al profesor saber si realmente han elaborado una hipótesis razonable para la resolución del problema antes de darles los materiales con los que realizar la parte experimental. El valor didáctico de este cuadro es incuestionable, toda vez que en él quedan plasmadas las indagaciones, deliberaciones y decisiones de los alumnos así como las hipótesis de trabajo que han elaborado. Por otro lado cumple la doble función de, primero, evaluar sobre la marcha la viabilidad de las hipótesis dando opción a que el profesor reconduzca situaciones que de otro modo desembocarían en el fracaso y, segundo, es un documento escrito que permite evaluar los aprendizajes de contenidos procedimentales del tipo "análisis de datos", "consideración de premisas", "discusión en grupo", "elaboración de hipótesis", "diseño experimental", "planificación del trabajo", etc.

En el último cuadro se les indica lo que deben hacer después de haber escrito el plan de acción.

El *reverso* tiene seis apartados que el equipo de alumnos ha de cumplimentar después de haber acabado la actividad. Esto va a sustituir al informe final del trabajo experimental². La comunicación de los resultados es muy importante dentro del trabajo científico, sin embargo el hacer un informe final es

algo tedioso y complicado para los alumnos. El reverso de la ficha contiene, en forma de seis cuestiones, las fases que estructuran el desarrollo de todo proceso científico y a su vez, su cumplimentación obliga a que el alumno ordene los elementos de su informe a la usanza científica. Así, inconscientemente se ejercita en la redacción de este tipo de textos (lo cual constituye un importante contenido procedimental) y se familiariza con la metodología científica. Se pretende además que al rellenar los apartados, los alumnos recapaciten sobre lo que han hecho:

El primero es una pregunta: "*¿En qué consiste el problema que has resuelto? Explicalo en pocas palabras.*" Se les induce así a que recapaciten y relacionen el contenido teórico con lo que han manipulado en la parte práctica. Con su lectura es posible saber si el grupo ha entendido y aprendido el trasfondo teórico que subyace en la resolución del problema propuesto. Para ello es necesario que los alumnos no copien literalmente el problema que se les propone y que lo redacten de forma diferente a cómo se les da.

El segundo y tercer puntos piden que se escriba sobre el "*material que han necesitado*" y "*qué manipulaciones y operaciones efectuaron*". Con esto se pretende que los alumnos describan y conozcan el material utilizado y que recapaciten sobre las manipulaciones realizadas. Este apartado lo cumplimentan correctamente la mayoría de las veces. Aunque es una repetición de lo que ya consignaron en "TU PLAN" es interesante para ver si hubo tomas de decisiones durante la experimentación, si emplearon todos los aparatos solicitados o si tuvieron que pedir más a medida que avanzaba el trabajo. Aquí interesa también que no copien literalmente lo que ya escribieron, y que den explicación de qué material del pedido emplearon y si solicitaron más, si la elección fue acertada y si hubiesen alcanzado mejores resultados por otro camino.

En el cuarto se les pide que expresen los "*cálculos*", siempre sencillos, que han tenido que realizar, resaltando los resultados. Con ello, lo que se pretende es entrenarles en el rigor del lenguaje matemático y su importancia en todo informe científico. Además sirve para que el profesor pueda corregir y comprobar si los cálculos son correctos.

Sabemos por experiencia que los alumnos se quejan de tener que cumplimentar este apartado argumentando que eso ya lo han hecho en el anverso al resolver el problema. Ante ello, el profesor debe insistir sobre su necesidad. Al igual que en los dos anteriores, no se trata de una mera copia de lo que hicieron en "TU PLAN", sino de una reflexión tras haber realizado la experimentación acerca de si lo que habían calculado inicialmente es lo que al final obtuvieron, o si fue necesario hacer nuevos cálculos sobre la marcha para determinar con más exactitud lo que hicieron (así por ejemplo, cuando realizan una disolución de concentración determinada la masa de soluto calculada no puede ser dosificada con total exactitud y es necesario recalcular la concentración tras pesar el soluto para conocer la concentración exacta resultante).

En el quinto punto se les pide que indiquen las "*conclusiones a que han llegado*". En este apartado deben resumir y

sintetizar lo que han hecho y cómo lo han hecho. A veces cuando el problema es sencillo, todo consiste en indicar lo que les ha parecido la actividad. En cualquier caso se les pide una opinión del grupo.

Por último, en el apartado sexto, se les pide que "*propongan un problema parecido al que han hecho y que les parezca mejor o más bonito*". En este apartado se pretende inducir a los alumnos a la extracción de conclusiones finales y la emisión de juicios de valor, lo que exige que los aprendizajes precedentes sean realmente significativos. De hecho se constata que en los trabajos sencillos proponen problemas muy originales y creativos: Así, por ejemplo, en los primeros, de manipulación de la balanza, proponen ideas como: "*¿Qué pesa más un anillo o dos pendientes?*" Sin embargo cuando el problema trata un tópico difícil, los alumnos proponen problemas que no están relacionados con el que se propone. Así en la valoración ácido base, propusieron: "*¿Cómo hallarías el pH de un ácido bromhídrico?*"

Resumiendo, el reverso de la ficha pretende por una parte sustituir el cuaderno tradicional de prácticas y por otra, orientar la estructura del informe hacia el formato de un informe científico. Las cuatro primeras preguntas les sirve para recapacitar individualmente y llegar a acuerdos que les permitan llegar a las conclusiones. Al pedirles que propongan un problema semejante al propuesto, se pretende que se esfuercen en la reflexión. Solamente cuando tienen las cosas claras son capaces de proponer un problema creativo y original. De esta manera se crean las situaciones de aprendizaje de contenidos procedimentales importantes, tales como: "análisis de resultados", "extracción de conclusiones", "elaboración de juicios de valor", "redacción de la memoria científica", etc.

Evaluación

La evaluación de los aprendizajes en el contexto del diseño RPE se corresponde obviamente con los objetivos de aprendizaje, y dado que estos atienden de forma preferente a los contenidos procedimentales, es precisamente este tipo de aprendizajes el objeto primordial de evaluación.

Son dos los procedimientos que ha de emplear el profesor para tal fin: Observación y valoración de las fichas cumplimentadas.

La *observación* se realiza durante el transcurso de la actividad en el laboratorio y ha de hacerse metódicamente, fijando previamente varios focos de atención:

a) Habilidades de trabajo en grupo (discusión constructiva, lenguaje científico, reparto de tareas, colaboración, adopción de acuerdos, etc.).

b) Destrezas manipulativas (manejo correcto del instrumental, respeto a las normas de seguridad, optimización de errores, orden y metodismo, etc.).

En cuanto a la valoración de las fichas cumplimentadas, el hecho de estar parceladas permite valorar con la escala tradicional de 0 a 10 sus distintos apartados y evaluar de forma concreta muchos tipos de aprendizajes, así, la valoración del apartado "TU PLAN" permite evaluar aprendizajes del tipo "identificación de problemas", "emisión de hipótesis", "relaciones entre variables", "diseño experimental", "análisis de material escrito o audiovisual", "búsqueda de información", etc.

La valoración de los apartados del reverso de la ficha permite evaluar aprendizajes del tipo "observación científica", "medición", "clasificación y seriación", "transformación e

² Los informes finales de las "prácticas-receta" tradicionales no son sino copias, en el mejor de los casos, convenientemente maquilladas del guión. Esta es una realidad asumida por todos los profesores quienes por ello, dan muy poco o nulo valor a dichos informes. El resultado es que, en este contexto, la redacción del informe es una tarea estéril tanto para los alumnos como para el profesor.

interpretación de datos", "análisis de datos", "elaboración de conclusiones" etc.

Los problemas experimentales

El tema objeto de un Problema Experimental Químico ha de ser relevante en el currículum de la asignatura y promover el aprendizaje de conceptos y procedimientos, y en cualquier caso, ha de plantear un desafío a la inteligencia. Su temática puede versar sobre:

- Tópicos sencillos manipulativos que promueva el adiestramiento en el manejo de algún aparato o técnica (p.e., manejo de la pipeta, transvase cuantitativo de sustancias, obtención de disoluciones de determinada concentración, etc.) o la adquisición de alguna destreza propia del trabajo experimental (p.e., limpieza y orden, seriación, tabulación, observación, etc.).
- Cuestiones del currículum (p.e., ácido-base, oxidación-reducción, solubilidad, etc.).
- Tópicos de cierta dificultad, importantes en el desarrollo cognitivo de la Química, como puede ser la cantidad de sustancia, el concepto de mol, la reactividad, etc.

Es interesante que aparezcan redactados con conexiones a la vida real y con connotaciones de ciencia-tecnología-sociedad.

Además, para que un tema pueda ser presentado como actividad RPE, ha de cumplir una serie de condiciones: [15]

- Ha de poderse realizar con el material experimental disponible en el laboratorio.
- Ha de comportar actividades de indagación y decisión.
- Ha de ser asequible conceptualmente al alumno.
- Ha de ser realizable en un período de tiempo no superior a un período lectivo de aula normal. Aunque ya hemos comentado que por la estructura de las fichas entregadas se puede retomar lo hecho en la sesión anterior, pero es ideal que los alumnos puedan acabar lo empezado en la sesión. Salvo, como ya dijimos, cuando el problema no esté integrado en el currículum, que serán necesarias, al menos, tres sesiones.
- El tema elegido debe poner en juego fases del método científico como la emisión de hipótesis, diseño experimental, realización de experimentos y análisis, discusión y presentación de los resultados.
- Ha de resultar un problema semiabierto, un pequeño desafío, que obligue a poner en juego conocimientos y destrezas. En ningún caso la solución ha de ser obvia ni ha de poderse conocer el resultado aplicando un algoritmo.

Propuesta de Problemas Experimentales de Química

Se incluye a continuación una serie de problemas experimentales de fácil aplicación en el currículum de Química de ESO y Bachillerato con niveles de dificultad diversos, que pueden servir de orientación a cuantos profesores quieran utilizar nuestro diseño RPE. Al propio tiempo esperamos que sirvan de modelo para la creación de nuevos problemas. En los enunciados no se incluyen las ayudas, toda vez que ello es

decisión de los profesores, en función de las circunstancias en que vayan a ser propuestos.

Pesada

- ¿Cómo puedes saber lo que pesa un alfiler?
- ¿Cómo puedes saber la masa de una hoja de papel de 40 cm de lado?
- ¿Cómo puedes saber la masa de un metro cuadrado de papel?

Medida de volúmenes y masas

- Debes encontrar cuál tiene más volumen: la gota de una bureta o de una pipeta.
- Debes encontrar cuánto gas se desprende en la disolución de una tableta de vitamina C efervescente.
- Debes encontrar qué masa de agua es capaz de absorber una muestra de 100 g de silicagel completamente seco.
- Debes encontrar qué masa tiene una gota de alcohol de 90°.

Determinación de densidades

- Debes encontrar la densidad que tiene una moneda de 1 peseta.
- Debes encontrar la densidad de la glicerina.
- Debes encontrar la densidad de un alcohol de 96°
- Debes encontrar la densidad que tiene una chapa homogénea de cinc

Cantidad de sustancia

- Debes preparar una disolución acuosa que tenga 6,022 trillones ($6,022 \cdot 10^{18}$) de moléculas de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en 100 ml de agua.
- Debes preparar una disolución acuosa que tenga 602.200 billones de moléculas de alcohol etílico o etanol en 10 ml de agua.
- Debes preparar una disolución acuosa que tenga 6.022 billones ($6,022 \cdot 10^{15}$) de iones de sodio y de cloruro por cada 20 g de agua.

Preparación de disoluciones

- Eres un bodeguero tramposo y quieres preparar un vino de 12° para lo que dispones de un alcohol muy barato, en la etiqueta del mismo tiene los siguientes datos: 90° y densidad 0,84 g/cc
- Eres un voluntario en un hospital de África en el que se acaba el suero y hay muchos niños deshidratados, es necesario preparar una disolución con una concentración de 0,5 mol/L de cloruro sódico
- Eres un comerciante y quieres preparar 500 cc de un vinagre de concentración 0,5 M. Dispones de un ácido acético del 99,5 % de riqueza y densidad 1,051 g/cc.

Cristalización

- Dispones de sulfato de cobre (II) pentahidratado mezclado con arena, que es totalmente insoluble en agua. Has de

separar la sal de la arena y calcular el rendimiento final de la purificación, es decir la cantidad de sulfato de cobre (II) obtenido de cada 100 gramos de mezcla.

- Dispones de azúcar (sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$) sucia y la has de obtener pura.
Has de calcular el rendimiento final de la purificación, es decir el porcentaje de azúcar obtenido de cada 100 gramos de mezcla.
- Se te ha entregado una muestra que contiene cloruro amónico y polvo de carbón. Has de separar ambos por dos procedimientos distintos.

Acido-base

- Se te van a dar cuatro disoluciones con las etiquetas X, Y, Z y T, en ellas habrá una disolución de un ácido fuerte, otra de una base fuerte, y las otras serán neutras, y no necesariamente en ese orden. Has de encontrar al menos cuatro modos distintos para encontrar cuál es el ácido y cuál la base.
- Te van a dar tres pastillas blancas, una de ellas es una aspirina, has de indicar al menos 4 métodos para diferenciar la aspirina de los otros productos que son neutros o básicos.
- Los tres tubos etiquetados como A, B y C contienen diferentes disoluciones diluidas de ácido clorhídrico.
¿Puedes colocar las tres disoluciones en orden creciente de concentración usando una disolución de hidróxido de sodio de concentración conocida, p.ej. 0,1 M?
- Te han vendido un vinagre y en su etiqueta pone que tiene

6° ó el 6% de acidez, ¿cómo podrías saber si es cierto o falso?

- Debes preparar disoluciones de pH 2, 4, 9, y 12, para lo que dispones de HCl y NaOH, ambos de concentración 0,1 M. Además debes indicar cómo verificarás que esas disoluciones tienen ese pH indicado.
- En los tubos A, B y C hay un ácido monoprótico (HA), uno diprótico (H_2A) y uno triprótico (H_3A), no necesariamente en este orden, los tres a concentración 0,1 M. Has de identificar dónde está cada uno.


Oxidación-reducción


- Debes cambiar el color de una disolución de sulfato de cobre (II)
- Has de comprobar la fórmula del agua.
- Tienes que encontrar el nombre del metal cuya muestra sólida se te ha proporcionado.
- Usando los materiales que se te han proporcionado (barniz, pintura, aceite, etc.), debes buscar la mejor manera de proteger contra la corrosión una lámina de zinc sumergida en la disolución azul.
- Debes determinar la molaridad de una disolución de permanganato potásico.


Compuestos inorgánicos

- Dos de los cuatro sólidos que se te han proporcionado son marcadamente iónicos y los otros dos son acusadamente


| | | |
|---------------------|--------|-----------|
| EQUIPO: | FECHA: | PROYECTO: |
| NOMBRE Y APELLIDOS: | | |
| NOMBRE Y APELLIDOS: | | |
| NOMBRE Y APELLIDOS: | | |

 **EL PROBLEMA:**
 Has de preparar 250 cc de un vinagre de concentración 0,5 M. Se dispone en el laboratorio de un ácido acético del 99,5 % de riqueza y densidad 1,051 g/cc
 NOTA: Puedes emplear libros de texto, libros de datos o las notas de Química que desees

 **AYUDA:**
 El ácido acético ($H_3C-COOH$) tiene de masa molecular 60 u.m.a.
 El vinagre es ácido acético diluido.

 **TU PLAN:**
 ESCRIBE BAJO ESTA LÍNEA TU PLAN PARA LO QUE QUIERES HACER:

NOTA:
 Si no tienes ideas para un plan después de haberlo pensado, revisa la sección de ayudas, y si aún no encuentras ninguna solución, puedes preguntar a tu profesor para que te dé alguna pista.

 **DESPUÉS DE HABER ESCRITO TU PLAN:**

1. Pregunta a tu profesor para que por seguridad, revise tu plan.
2. Decide qué aparatos necesitarás y pregunta a tu profesor por ellos.
3. AHORA EMPIEZA TUS EXPERIMENTOS.



1. ¿En qué consistía el problema que has resuelto? Explicalo brevemente.



2. Material que has necesitado.



3. ¿Cómo lo has ejecutado? ¿Qué manipulaciones u operaciones habéis realizado?



4. Cálculos que has tenido que realizar (resalta los resultados):



5. ¿A qué conclusiones habéis llegado?



6. Propón un problema parecido, que te parezca mejor o más bonito que el que has resuelto.

covalentes. Has de distinguir entre unos y otros.

- Las disoluciones de los tubos A, B, C y D contienen nitrato de cobre (II), sulfato de magnesio, cloruro de bario y sulfato de cobre (II), no necesariamente en ese orden. Has de encontrar dónde está cada uno.
- Los tubos A, B y C contienen nitrato de plata (I), yoduro de sodio y cloruro de cinc, no necesariamente en ese orden. Dispones además de disolución de cloruro sódico. Has de encontrar dónde está cada compuesto.
- Las muestras sólidas A, B y C son un nitrato, un cloruro y un carbonato, no necesariamente en ese orden. Dispones de disoluciones de ácido sulfúrico y de hidróxido de calcio. Has de identificar cada uno de los tres sólidos.

Compuestos orgánicos

- Los tubos A, B y C contienen hexano, hexeno y etanol, no necesariamente en ese orden. Has de identificar dónde está cada uno.
- Las muestras A, B y C contienen glucosa, fructosa y sacarosa, no necesariamente en ese orden. Has de identificar cada una.
- Has de encontrar el número de moléculas de jabón que hay en la muestra que se te entrega. Dispones para ello de disolución de hidróxido cálcico 0,5 M y de ácido clorhídrico 0,1 M

Agradecimientos

Esta investigación forma parte de la tesis doctoral titulada "Los Problemas Experimentales de Química en el currículo del Bachillerato", realizada por Francisco Herrero bajo la dirección del Dr. J. Mariano Merino en la Universidad de Valladolid. Los autores agradecen a las instituciones públicas: Ministerio de Educación y Cultura y Junta de Castilla y León por las ayudas recibidas para el desarrollo de la mencionada tesis.

Bibliografía

- [1] Payá, J. "Los trabajos prácticos en la enseñanza de la Física y la Química: un análisis crítico y una propuesta fundamentada" Tesis doctoral, Depto. de Didáctica de las Ciencias Experimentales. Univ. de Valencia. **1991**
- [2] Fernández, E., *Bordón*, **1978**, 221, 5-15
- [3] Pro de, A. *Ens. Cien.*, **1998**, 16 (1), 21-42
- [4] García, P. "Los trabajos prácticos de Física en el modelo constructivista: desarrollo y evaluación" Tesis doctoral. Depto. de Didáctica de las Ciencias Experimentales, Univ. Valladolid **1998**.
- [5] Merino, M., *Ens. Cien.*, **2002**, 20 (1), 185-190
- [6] Senado Español, *Bol. Of. Senado*, **2003**, 660, (www.senado.es/legis7/public/bocg.html)
- [7] García, P, Merino, M. e Insausti, M.J. en "Investigación e innovación en la Didáctica de las Ciencias" Univ. Autònoma de Barcelona, 505, **1997**
- [8] Insausti, M.J. y Merino, M., *Ens. Cien.*, **1999**, 17 (3), 533-542
- [9] Merino, M., Bustamante, I., García, P. e Insausti, M.J. **1995** en 5º Encuentro Ibérico para la Enseñanza de la Física. Univ. Santiago de Compostela. 105-106
- [10] Merino, M. y Pérez, P. **1995** en 5º Encuentro Ibérico para la Enseñanza de la Física. Univ. Santiago de Compostela. 103-104
- [11] Merino, M. y Pérez, P. **1997** en "Investigación e innovación en la Didáctica de las Ciencias" Univ. Autònoma de Barcelona, 505
- [12] Merino, M. e Insausti, M. **2000** *Invest. em Ensino de Ciencias*. 5(2) (www.if.ufrgs.br/public/ensino/revista.htm)
- [13] Hadden, R.A. "Problem solving at the bench: 100 Mini-projects in Chemistry for 14-16 year olds". Centre for Science Education. Univ. Glasgow. Ed. Royal Society in Chem. **1991**
- [14] Hadden, R.A. "Problem solving at the bench: 50 Mid-projects in Chemistry for 16-18 year olds". Centre for Science Education. Univ. Glasgow. Ed. Royal Society in Chem. **1992**
- [15] Tamir, P. y García, M.P., *Int. Jour. Sci. Ed.*, **1992**, 14 (4), 381-392

Ingeniería Química en España: los orígenes (1850–1936) (I)

Resumen: La Ingeniería Química fue una más entre las diversas disciplinas relacionadas con la industria química que surgieron desde finales del siglo XIX, y que no alcanzó reconocimiento académico oficial en nuestro país hasta la última década del siglo XX. Hasta entonces, otras disciplinas ocuparon su lugar en Escuelas y Facultades españolas, en sintonía con lo que había sucedido en países de nuestro entorno. Intentaremos mostrar en dos artículos cuales fueron los orígenes de la formación en química industrial en España. En este primero veremos cual fue el contexto europeo y norteamericano en el que se desarrolló y cómo algunas de estas enseñanzas se organizaron en nuestro país entre 1850 y los primeros años del siglo XX.

Química para la industria: la formación en Estados Unidos, Reino Unido, Francia y Alemania

El final del siglo XIX fue el escenario de una masiva difusión de nueva tecnología asociada a dos ramas industriales, protagonistas de lo que ha venido en denominarse Segunda Revolución Industrial: la eléctrica y la química. Ante el cúmulo de novedades tecnológicas que fueron apareciendo, los directivos y empresarios de las grandes compañías sintieron la necesidad de disponer de especialistas capaces de hacer funcionar las nuevas fábricas. En el caso de la química hubo otros factores que hicieron más perentoria esta necesidad: el aumento en la demanda de ácidos, álcalis o fertilizantes; el traslado a planta de novedades en forma de nuevos productos, obtenidos tanto en laboratorios académicos como industriales y la sustitución de los antiguos procedimientos de producción discontinuos por nuevos métodos en continuo, capaces de suministrar al mercado la cantidad de productos que demandaba. Las distintas respuestas que desde el mundo académico se dieron a esta necesidad variaron de unos países a otros. Analicemos brevemente lo sucedido en Estados Unidos y Reino Unido, cuna de lo que ha venido en denominarse modernamente Ingeniería Química, al mismo tiempo que atenderemos a la pluralidad de disciplinas que surgieron en Francia y Alemania, principalmente porque ellos determinaron el modelo europeo que finalmente se implantó en nuestro país.

Desde el último cuarto del siglo XIX, los químicos formados en las facultades de ciencias de Estados Unidos y Reino Unido fueron incorporándose al mundo industrial de manera masiva.^[1] Para cubrir sus carencias formativas a escala industrial, las principales universidades americanas comenzaron a ofrecer diversos cursos con un marcado carácter práctico. Se trataba de que adquiriesen fundamentos de ingeniería mecánica, aderezados con el estudio de las aplicaciones de la química a las artes industriales.^[2] Al mismo tiempo, químicos que posteriormente protagonizarían el desarrollo de la ingeniería química en los Estados Unidos como Walker, Coolidge, Whitney y A.A. Noyes, realizaban sus estudios de doctorado en Alemania, especializándose en la emergente disciplina de la Química Física.^[3] La herramienta conceptual, que permitió la construcción de la ingeniería química como disciplina independiente, fue creada por A. D. Little a comienzos de la



Ángel Toca

segunda década del siglo XX. Consultor técnico y fundador de la *School of Chemical Engineering Practice*, consideraba que la ingeniería química podría alcanzar el estatus académico si su corpus de conocimientos se basaba en el uso adecuado de las operaciones básicas (*unit operations*), "...las cuales, secuenciadas y coordinadas correctamente constituyen el proceso químico conducido a escala industrial".^[4] El éxito que las operaciones básicas alcanzaron en la definición de la nueva disciplina, puede explicarse por la conjunción de varios factores. En primer lugar, porque al desmenuzar los procedimientos de producción en operaciones físicas y mecánicas, fue capaz de crear un campo exclusivo de estudio para el ingeniero químico. En segundo lugar, porque definió el campo profesional del ingeniero a escala industrial, al ser él el encargado del diseño, construcción y funcionamiento de los distintos aparatos. La formación en Química Física que los principales protagonistas habían adquirido en Alemania, permitió que los departamentos de Ingeniería Química se organizaran en el interior de las propias facultades de ciencias. El triunfo definitivo de la nueva disciplina tuvo que ver también con un delicado proceso de negociación a lo largo del primer tercio del siglo XX entre académicos, asociaciones de ingenieros y productores americanos.

Las diversas Exposiciones Universales, que venían organizándose regularmente desde 1851, pusieron de manifiesto la continua decadencia que la industria química británica venía sufriendo. Ello se debía en parte a la tradicional manera de entender la formación técnica en el Reino Unido, basada primordialmente en el aprendizaje autónomo del aprendiz en el puesto de trabajo. Desde el tercer cuarto de siglo, algunas instituciones privadas y empresas pusieron a disposición de obreros y técnicos los medios necesarios (laboratorios, aulas, bibliotecas, etc.) para que pudiesen adquirir instrucción formal en Matemáticas, Física y Química.^[5] En la década de los 90 estas instituciones comenzaron a interesarse por adaptar el trabajo de químicos e ingenieros, los cuales deberían poseer los conocimientos adecuados para desarrollar su trabajo eficazmente en el interior de las factorías. Entre los promotores de este nuevo tipo de formación se encontraba George E. Davis, consultor químico, inspector gubernamental de la *Alkali Act* e impulsor de la *Society of Chemical Industry*, el cual venía impartiendo este tipo de cursos en la *Manchester Technical School* desde 1887. Su experiencia como consultor le llevó a desmenuzar las operaciones químicas en pequeñas unidades, de una manera similar a lo que en Estados Unidos se había hecho con las operaciones básicas. Su "*Handbook of Chemical Engineering*" ha sido considerado el primer ma-

Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, ETSIIT, Universidad de Cantabria, Avenida de los Castros, s/n., 39005 Santander
C-e: angel.toca@unican.es
Recibido 05/06/2006. Aceptado 19/01/2007

nual de Ingeniería Química en sentido moderno.^[6] A pesar de todos los esfuerzos realizados por Davis y sus colaboradores durante los primeros años, la Ingeniería Química no terminó de afianzarse en Gran Bretaña hasta el final de la I Guerra Mundial. El esfuerzo bélico realizado por el país, fruto de la colaboración entre el mundo industrial y académico, fue el trampolín que permitió a la Ingeniería Química alcanzar rango académico. El nacimiento de la *Institution of Chemical Engineers* (IChemE) en 1922, a imagen y semejanza de lo que catorce años antes habían hecho los químicos americanos con la *American Institute of Chemical Engineers* (AIChE), y la creación de la primera plaza de profesor de Ingeniería Química en el interior del University College de Londres en 1923, fueron los hitos más significativos de la incorporación de la Ingeniería Química al mundo académico británico a comienzos de la década de los años 20.

La respuesta que el resto de la Europa industrializada dio a la demanda de especialistas para la industria química, varió de un país a otro. La química no tuvo cabida en el interior de las grandes escuelas decimonónicas francesas de ingeniería. Los grandes empresarios industriales comenzaron a promocionar escuelas especiales a finales del XIX, para que en ellas se impartiesen conocimientos con un mayor contenido tecnológico y práctico (Escuela Central, Escuela de Física y Química de País, la de Electricidad o la de Aeronáutica). En el caso de la química, estos intentos se limitaron a desarrollar y sistematizar el trabajo en el laboratorio y a crear una nueva disciplina denominada Química Industrial, muy descriptiva en procesos y aparatos. Ante esta situación y con la idea de promocionar la colocación industrial de sus titulados, las facultades de ciencias comenzaron a impartir cursos con un carácter fuertemente aplicado. Ligados administrativamente a estas facultades surgieron los denominados Institutos Anexos, centros en los cuales se impartieron enseñanzas que permanecieron muy atentos a las necesidades industriales de cada región.^[7] Estos centros llegaron a convertirse en centros de referencia para la formación industrial química francesa.

La diversidad de programas industriales ofertados en estos Institutos a lo largo de las dos primeras décadas del siglo XX, obligó a las asociaciones francesas de químicos a reclamar la unificación de currículos y la concesión de un diploma específico para todos aquellos que siguiesen cursos con orientación industrial. Al mismo tiempo las facultades de ciencias comenzaron a introducir contenidos de termodinámica y cinética química, tanto en sus orientaciones industriales como científicas. Entre los promotores de estos cambios en el currículo destacan Paul Sabatier y Henry Le Chatelier. Este último utilizó el aspecto práctico de muchas de sus investigaciones sobre el equilibrio químico para constituirse como interlocutor entre la industria química, la industria metalúrgica y el mundo académico.^[8] Este tipo de orientaciones hicieron que la Química Industrial abandonase los aspectos puramente descriptivos y comenzase a utilizar los contenidos teóricos de la Química Física. Por esta razón, las operaciones básicas no fueron introducidas en la formación de químicos e ingenieros franceses hasta después de terminada la II Guerra Mundial.

Lo que sucedió en Alemania tuvo una dimensión completamente distinta. Entre 1878 y 1902 abrieron sus puertas once escuelas técnicas (similares a nuestras escuelas de ingeniería industrial), las cuales pusieron anualmente una media de 3.000 titulados a disposición de la industria alemana. Al mismo tiempo, las veintidós universidades alemanas aco-

gieron en sus aulas a unos 15.000 alumnos dedicados al estudio de disciplinas científicas.^[6] Este enorme potencial humano fue aprovechado por las industrias química y eléctrica alemanas. La naturaleza de la industria química germana, basada en el desarrollo intensivo de la Química Orgánica, condicionó el trabajo y la función de científicos y técnicos en su interior. La utilización de escalas de producción reducidas y la apuesta de las compañías por una producción con un acentuada orientación científica, propiciaron que se optase por la separación de funciones entre químicos e ingenieros mecánicos. En palabras de Carl Duisberg, director técnico de la compañía Bayer, "...el químico no tiene ninguna necesidad de aprender ingeniería. Nada, en mi opinión, es peor que convertir al químico en un ingénieur-chimiste como se hace en Francia o en un chemical engineer como a menudo se hace en Inglaterra. (...) La división del trabajo se hace pues absolutamente necesaria".^[6]

Desde el comienzo de la década de los veinte, profesores de las escuelas técnicas superiores (*Technischen Hochschulen*) reclamaron un cambio sustancial en la formación de los ingenieros, con una orientación más acentuada hacia la práctica industrial. Esta necesidad era especialmente relevante para la gran industria química inorgánica, la de los ácidos, álcalis y fertilizantes que desde comienzos de siglo trabajaban con grandes volúmenes de producción. Nuevos procedimientos productivos como la obtención del ácido sulfúrico por el método de contacto, las síntesis catalíticas de amoníaco, caucho o combustibles, y la influencia que la IG Farben alcanzó en el mundo académico, obligaron a abordar de manera diferente la formación de especialistas para la industria química alemana.^[9] Una de las primeras disciplinas que modificó su orientación fue la Química Industrial, abandonando la descripción de los procesos de producción como unidades individuales e independientes e incorporando diversas disciplinas auxiliares como el análisis químico, las técnicas de medida y control, los materiales de construcción, etc. Coincidente en el tiempo con este cambio de orientación de la Química Industrial, surgió una nueva disciplina que pugnaba por agrupar los aspectos técnicos y económicos del procedimiento industrial, utilizando los elementos teóricos más relevantes de la Química Física.^[10] La Tecnología Química, nacida a comienzos de la década de los treinta, tuvo como contribución más importante la generalización del uso de balances de materia y energía y la aplicación sistemática de los principios de la termodinámica y de la cinética química. En su promoción destaca el papel jugado por Arnold Eucken, profesor de la universidad de Göttingen. Además de institucionalizar la disciplina en el interior de las escuelas técnicas superiores, la promocionó en el entorno industrial a través de comités, sociedades y revistas especializadas. La aproximación defendida por Eucken perseguía la integración de la Tecnología Química con las ciencias tradicionales, estructurando los procesos productivos bajo las bases de los procesos físicos y químicos que subyacían a ellos. De esta manera, Alemania dispuso durante tiempo de dos disciplinas relacionadas con el mundo químico industrial, al mismo tiempo que los químicos formados en las facultades de ciencias accedían a los laboratorios industriales para realizar trabajos de análisis e investigación. Por esta razón, fue necesario esperar hasta comienzos de los años 60 para que se difundiesen las operaciones básicas en el interior de escuelas y facultades. Este modelo de múltiple convivencia de disci-

plinas para la formación de especialistas de la industria química, tuvo un reflejo significativo en nuestro país.

Las Escuelas de Ingeniería y las de Artes y Oficios: el comienzo de la enseñanza técnica e industrial en España

Los primeros intentos de introducir enseñanzas de tipo técnico, protagonizados por instituciones como el Conservatorio de Artes de Madrid o la Junta de Comercio de Barcelona, apenas si tuvieron continuidad a lo largo de la primera mitad de siglo XIX. Para entonces el Estado ya había creado algunos cuerpos de ingenieros (Minas, Caminos, Montes, Telecomunicaciones), destinados a servir dentro de la propia administración con una estructura fuertemente jerarquizada.^[11] Por entonces el Estado no sintió la necesidad de destinar personal especializado a la escasa industria que existía en España, por lo que no fue hasta la segunda mitad del siglo XIX cuando se reguló la formación industrial. Desde el Plan General de Estudios de 1845 hasta la ley Moyano de 1857, una serie de reglamentos y decretos fueron dando forma a este primer intento. Inicialmente se creó el Real Instituto Industrial de Madrid, único establecimiento de todo el territorio nacional donde se podía cursar los tres tipos de enseñanzas en los que se dividió la formación industrial. Tras pasar por la enseñanza primaria, los alumnos que accedían cursaban la denominada enseñanza técnica elemental. Esta consistía en un curso preparatorio y tres más, al final de los cuales se conseguía el certificado de aptitud para el desempeño de las profesiones industriales. En el nivel inmediatamente superior se encontraba la denominada enseñanza de ampliación, de tres años de duración y destinada a la obtención del título de profesor industrial. En el último peldaño estaba la denominada enseñanza superior, la cual habilitaba para la obtención del título de ingeniero de primera clase en sus dos modalidades, ingeniero químico y mecánico.^[12] El hecho de que la química tuviese una titulación industrial propia, muestra la importancia que los legisladores españoles le concedían, a pesar de la escasa implantación que esta industria tenía en ese momento. La especialidad impartía pocas materias relacionadas con la química: apenas un curso general en el preparatorio, otro de

análisis químico en primero y dos de química industrial en segundo en sus dos vertientes, orgánica e inorgánica. Cada asignatura llevaba los correspondientes trabajos de laboratorio, los cuales rara vez se ejecutaron por falta de espacios y medios.^[13] Coincidiendo en el tiempo surgieron Escuelas de Ingeniería Industrial en Barcelona, Sevilla, Vergara o Gijón; en todas ellas sólo se cursaban los dos primeros tipos de enseñanza industrial.^[14]

La creación de la Escuela de Ingeniería Industrial de Barcelona (Figura 1) respondió a la demanda de la burguesía industrial para disponer de mano de obra especializada, siguiendo con la tradición iniciada por las Escuelas de la Junta de Comercio. El cierre progresivo del resto de escuelas a partir de 1860, y el del propio Real Instituto en 1867, convirtió a la Escuela de Barcelona en el único centro de enseñanza industrial que ha mantenido sus puertas abiertas de manera ininterrumpida hasta nuestros días. Esto fue posible gracias al esfuerzo conjunto de la propia burguesía catalana, que asumió a través de la Diputación Provincial una parte importante de los gastos de funcionamiento. Este hecho condicionó la cuantía de dotaciones y personal que recibió hasta comienzos del siglo XX, lo cual supuso un grave problema para el desarrollo práctico de las enseñanzas. Así por ejemplo, los locales destinados a laboratorios de Química sufrieron continuas remodelaciones hasta 1889, mermando siempre la superficie y dotación. Antonio Ferrán Degrie, alumno primero y catedrático de Química Industrial Inorgánica y Análisis Químico después, denunciaba claramente estas limitaciones: "... [La Escuela] carecía de personal suficiente y así han transcurrido varios años con Cátedras servidas interinamente,... El material tampoco se improvisa de momento y menos con los mezzquinos presupuestos que disfrutamos...".^[15] Hasta 1900 más de 1.000 ingenieros se formaron en sus aulas, las cuales contaron inicialmente con una proporción de artesanos, comerciantes y fabricantes entre su alumnado de más del 60%. Desde 1880 quedó patente en la industria catalana la progresiva incorporación de estos ingenieros, con una presencia destacada en las industrias de la transformación, del agua, el gas y la electricidad, así como en el ejercicio libre de la profesión en distintos tipos de consultorías técnicas.

En el último cuarto de siglo, en un intento por revitalizar las enseñanzas técnicas elementales, el Estado creó las denominadas Escuelas de Artes y Oficios. Su objetivo era el de crear mano de obra especializada para la industria española. Tras su paso por la enseñanza primaria, los alumnos que ingresaban estudiaban, entre otras cosas y a lo largo de dos años, nociones de Física, Química, Matemáticas y Dibujo, con un marcado carácter aplicado. En 1871 abrió sus puertas la Escuela de Artes y Oficios de Madrid; dos años después lo hacía la barcelonesa adscrita a la Escuela de Ingeniería Industrial. Finalmente un decreto de noviembre de 1886 creaba siete escuelas más en las ciudades de Alcoy, Almería, Bejar, Gijón, Logroño, Santiago de Compostela y Vilanova i Geltrú. El objetivo era el de "...instruir maestros de taller, contra maestros, maquinistas y artesanos", así como la de "...crear y promover la instalación de talleres y pequeñas industrias".^[16] Se intentaba paliar la creciente dependencia que la industria tenía del personal extranjero, en un momento en



Figura 1. Fachada de la primera Escuela de Ingeniería Industrial de Barcelona. Imagen cedida por Guillermo Lusa Monforte, ETSII de Barcelona.

el que funcionaban en España numerosas fábricas de compañías nacionales y europeas. Para hacernos una idea de esta dependencia, basta señalar que a finales del siglo trabajaban más de 1.350 técnicos de unos doce países europeos, los cuales siempre ocupaban los puestos mejor remunerados.^[17]

La Química en las Escuelas de Ingeniería e Industriales durante los primeros años del siglo XX

Desde finales del siglo XIX se produjo un intenso crecimiento de la industria química española. Algunas multinacionales europeas como Griesheim-Elektron, Thomson-Houston o Solvay^[18] decidieron levantar sus propias fábricas, y otras como Bayer o BASF, afianzaron sus canales comerciales con la adquisición de pequeñas factorías. Al mismo tiempo, algunos empresarios españoles apostaron por desarrollar una gran industria nacional, centrada en la fabricación de ácidos, álcalis y fertilizantes, como fue el caso de la compañía Cros o la Compañía de Productos Químicos de Aboño. El resto era pequeña industria instalada principalmente en Cataluña, dedicada a pequeñas transformaciones que ponían en el mercado productos de bajo valor comercial.^[19] Es por esto que a comienzos de siglo XX se produjo un aumento en la demanda de técnicos para la industria química.

Esta situación convivía con el proverbial pesimismo respecto a nuestra capacidad científica y técnica, fruto de la decepción que supuso la pérdida de las últimas colonias. La percepción del fracaso colonial y la necesidad de buscar soluciones al atraso científico y tecnológico del país, hicieron que durante los primeros años del siglo XX floreciesen diversas iniciativas, como la Sociedad Española de Física y Química, la Asociación Española para el Progreso de las Ciencias o la Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas (JAE), dedicadas a la promoción social de la ciencia y de la técnica. Los promotores estaban convencidos que las mejoras debían llegar de la mano del material humano, el cual debía "...seguir de cerca el movimiento científico y pedagógico de las naciones más cultas,...". Así, la JAE estableció una serie de pensiones para que los mejores doctores españoles acudiesen a diversas facultades, escuelas y laboratorios europeos. A su vuelta, la legislación vigente les aseguraba una plaza de profesor auxiliar en facultades y escuelas, con la idea de que trasmitiesen a los nuevos alum-

nos todo el saber aprendido durante su estancia. También promovió la creación de centros como el Laboratorio de Investigaciones Físicas (1910), el cual permitía a los pensionados continuar con las investigaciones iniciadas en el extranjero.^[20] Uno de los colectivos que disfrutó de mayor número de pensiones, y que con mayor intensidad utilizaron este tipo de instalaciones, fue el de los químicos. La inmensa mayoría de ellos habían elegido Alemania como país para formarse, lo cual implicó que a su vuelta traían consigo los modos de organización y trabajo alemán.

La necesidad de renovación llegó al mundo de la enseñanza técnica en forma de nuevas escuelas de ingeniería industrial, revisión de los planes de estudios existentes y creación de nuevas titulaciones industriales. En el apartado de las nuevas escuelas destacan la creación de las escuelas de Bilbao (1897) y Madrid (1901). La primera debió su origen al apoyo que la burguesía vasca otorgó a las enseñanzas industriales. Una parte importante del intenso proceso industrializador de finales del XIX, se debió al trabajo de técnicos nativos que habían ido a formarse a Barcelona y a las principales escuelas de ingeniería europeas. Sin despreciar el necesario contenido científico que debían tener los ingenieros en su formación, en la nueva escuela de la capital vizcaína intentaron huir del estudio de cuestiones abstractas y apostaron más por los aspectos prácticos. Consecuentes con este planteamiento, desde un primer momento se otorgó una gran importancia al trabajo realizado en el interior de los laboratorios y a las visitas a diversas instalaciones industriales.^[21] Imbuidos del espíritu que Antoni Roca ha venido en denominar "ingeniería del laboratorio", estos profesores recabaron numerosa información sobre el funcionamiento, objetivos, métodos de enseñanza y materiales de las principales escuelas de ingeniería del momento (Lieja, Zurich, Manchester, Berlín y Massachussets). La enseñanza de la química jugó un papel destacado desde la apertura del centro, destinándose tres laboratorios para cada una de las asignaturas que constituía el plan de estudios: Química General, Análisis Químico y Tecnología Química. El espacio destinado a cada uno de ellos permitía el trabajo conjunto de entre 24 y 36 alumnos, siendo los únicos laboratorios que ya funcionaban regularmente en el curso 1902-03.^[21]

La apertura de la escuela de Madrid fue consecuencia de ese proceso de renovación de las enseñanzas industriales. En las materias químicas que se impartieron predominaron los aspectos teóricos sobre los prácticos. En 1910, José Martínez Roca, profesor de Química General y Química Industrial Orgánica, se mostraba partidario de dedicar un largo preámbulo teórico-químico al comienzo del estudio de cada industria, destinando el laboratorio "...a realizar todos los ensayos, tanto industriales como completos, de las primeras materias, productos y residuos de las diversas industrias...".^[22] Sin embargo, este tipo de trabajo sólo pudo desarrollarse a partir de 1910, año en el que abrieron sus puertas algunos de los laboratorios previstos (Figura 2).^[23] En los apuntes que el propio Martínez Roca publicó en 1921, se observa el predominio de lo descriptivo en

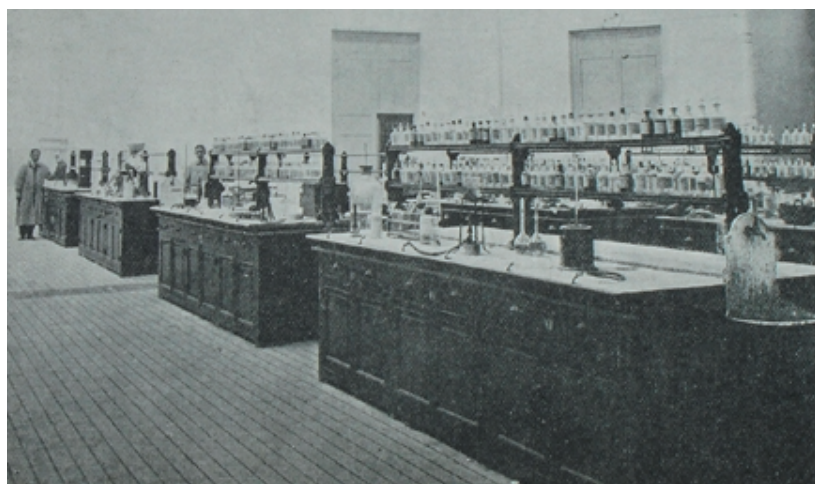


Figura 2. Laboratorios de Química de la Escuela Central de Ingenieros Industriales de Madrid. *Ibérica*, 1915, 2, 379.



Figura 3. Interior del laboratorio de Química de la Escuela de Ingeniería Industrial de Barcelona (años 1920–30). Imagen cedida por Guillermo Lusa Monforte, ETSII de Barcelona.

este tipo de asignaturas, muy en la línea de lo que se hacía en la Química Industrial alemana o francesa anterior a su renovación. Se insistía en la importancia que tenía "...el fundamento científico en que se basan [las] operaciones y métodos [de dichas industrias]".^[24] Al igual que su homónima bilbaína, la Escuela de Madrid dedicó atención especial a los "...viajes y visitas a talleres y fábricas,..."^[22] como complemento práctico de la formación del ingeniero industrial. Las tres escuelas de ingeniería mantuvieron, hasta pasada la primera mitad de siglo XX, su carácter extrauniversitario.

Un nuevo plan de estudios surgido en 1902 trajo consigo la supresión de las antiguas especialidades y la implantación del título genérico de ingeniero industrial. Se estableció el acceso a las diversas ramas de la ingeniería desde el bachillerato, siendo necesario aprobar un examen de ingreso. Esta prueba eliminaba al 80% de los candidatos, lo cual creaba entre los alumnos la idea de pertenecer a una élite. Las materias químicas se mantuvieron prácticamente con respecto al plan de 1852, incorporando algunas nuevas como la metalurgia, la siderurgia, la tintorería y la cerámica. Se mantenía el carácter teórico de la mayor parte de los contenidos, con escasa atención a los aspectos prácticos y de laboratorio (Figura 3). Así por ejemplo, el programa de química industrial inorgánica agrupaban los temas por industrias que compartían un mismo elemento: las del carbono, calcio, fósforo, azufre, nitrógeno, etc. Para elaborar el programa de la asignatura, algunos profesores recurrían a los principales manuales franceses y alemanes: los de Payen, Knapp, Lunge, Wagner o Baumer.^[25] Algunos químicos e ingenieros españoles como Pedro Carré o Santiago Torrontegui, escribieron manuales similares, cuando no tradujeron algunos extranjeros como los de Molinari (José Estalella) o Luigi Gabba (Francisco Novellas). Con este panorama no es de extrañar el excesivo contenido teórico que la química tenía en la formación de los ingenieros industriales españoles. Sin embargo, los ingenieros que alcanzaron una relación directa con la industria sentían la necesidad de emprender nuevas acciones, tanto en el ámbito educativo como en el industrial. El primer congreso de ingeniería industrial celebrado en Madrid en noviembre de 1919, recogió el sentir de estos ingenieros. Entre las necesidades que allí se apuntaron, destacaban la de aumentar el número de laborato-

rios industriales en las grandes empresas del país, así como el compromiso por parte del Estado de crear laboratorios físico-químicos con una clara orientación industrial. Al mismo tiempo pedían al Ministerio de Fomento que se hiciese lo posible por favorecer la implantación de industrias químicas consideradas esenciales en ese momento: las de los derivados de la hulla, las relacionadas con el aprovechamiento de las piritas españolas, la fabricación de perfumes, colorantes artificiales, caucho artificial, o las de productos farmacéuticos entre otras.^[26]

Un nuevo decreto creaba en 1901 las Escuelas Industriales, establecimientos dedicados a enseñanzas de tipo profesional con un eminente sentido práctico. Un decreto posterior reordenó en 1910 las enseñanzas entre las escuelas industriales

y las de artes y oficios. Se trataba de formar personal apto para ocupar todos los puestos de trabajo en la fábrica, desde el obrero hasta el ingeniero pasando por el capataz, con el fin de conseguir la desaparición progresiva de los técnicos extranjeros en la industria nacional. Las denominadas escuelas industriales fueron creadas en las principales capitales de provincia, con el fin de proporcionar nuevas titulaciones como las de perito mecánico, eléctrico y químico. Después de tres años en la escuela, los alumnos estaban en disposición bien de acceder a la ingeniería industrial superior, bien de ocupar su puesto en la industria. En el caso concreto de los peritos químicos, el carácter aplicado de su formación les permitió recibir una buena preparación de laboratorio, en muchos casos mejor que la que recibían los químicos en las facultades de ciencias. En su interior se impartieron antes que en otros sitios nuevas disciplinas, como fue el caso de la Electroquímica. Paradójicamente, la mayor parte de los profesores encargados de impartir estas nuevas disciplinas fueron químicos, aquellos que por las carencias en su formación se encontraban lejos del enfoque práctico que la ley atribuía a este tipo de enseñanzas.

Un ejemplo singular de este nuevo tipo de profesor lo encontramos en la figura de Antonio Rius Miró. Entre 1913 y 1940 ocupó sucesivamente las plazas de Química General, Electroquímica y Análisis Químico de las escuelas industriales de Béjar (1913–1914), Santander (1914–1922), Zaragoza (1922–1930) y Madrid (1930–1940), en este último caso dentro de la Escuela Superior de Trabajo incluida dentro de la propia escuela industrial. Formado inicialmente como perito químico en la Escuela Industrial de Vilanova i Geltrú, y más tarde como químico en la Facultad de Ciencias de Barcelona, aprovechó su estancia en Santander para realizar su tesis doctoral y disfrutar de dos pensiones de la JAE. Acudió a Basilea y Dresde para formarse como electroquímico en los laboratorio de los profesores Fichter y Müller, respectivamente, entrando al mismo tiempo en contacto con la realidad industrial y la manera de entender la enseñanza práctica de la química en Europa. Durante su estancia en la Escuela Técnica de Dresde pudo seguir cursos de Tecnología Química y Química Física. Su toma de contacto con el mundo técnico no modificó su idea, según la cual la formación científica de

cualquier estudiante debía prevalecer sobre la técnica. Al referirse a determinados procedimientos industriales, señalaba que todos ellos habían "...nacido de antiguas investigaciones, puramente científicas, cuyos autores casi apenas sospecharon la importancia que podrían llegar a tener", demostrando "...el valor práctico de la investigación ejecutada con un fin científico".^[27] Esta primacía de los conocimientos científicos sobre los técnicos influyó en el modo en el que impartió diferentes disciplinas químicas a lo largo de esos años. Gozó de reconocido prestigio entre los alumnos de escuelas industriales y Facultades de Ciencias de Zaragoza y Madrid, especialmente en las áreas de Electroquímica y Química Física. Durante estos años destinó su tiempo a la elaboración de manuales de carácter técnico, a la dirección de diversas tesis doctorales en el área de la Electroquímica, a la consultoría de tipo técnico entre los industriales de Zaragoza,^[28] y a la dirección de las fábricas que Abelló tenía en León y Madrid.

La Escuela Industrial de Barcelona fue un ejemplo singular y atípico dentro del panorama educativo. Desde comienzos de siglo XX los ingenieros industriales catalanes venían clamando por introducir mejoras en la enseñanza técnica, orientando la formación hacia lo que hemos venido en denominar "ingeniería del laboratorio". Era necesario que el desarrollo industrial hiciese necesaria "... la intervención técnica del Estado,... [en el sentido de] exigir que al frente de los grandes centros de trabajo, dirigiendo los talleres, se encuentren personas científica y legalmente capacitadas...".^[29] Con la intención de tener integrado en un sólo centro todos los grados de las enseñanzas técnicas, nació la Escuela Industrial de Barcelona. En su interior convivieron la escuela de artes y oficios, la propia escuela industrial y la de ingeniería industrial. Construida en el interior de la antigua factoría Batlló, la Diputación Provincial de Barcelona destinó para su adecuación más de dos millones de pesetas. Su objetivo era verificar "... los estudios desde los más elementales hasta obtener el título de Ingeniero Industrial de una manera gradual e intensiva".^[29] La integración de las tres enseñanzas en un mismo edificio permitía construir unos laboratorios suficientes (Figura 4) para todas las asignaturas de tipo químico. Como veremos en un próximo artículo, todos los laboratorios se integraron dentro del Laboratorio de Estudios Superiores de Química. En su interior nacería el Instituto de Química Aplicada, institución académica que aportaría recursos extra a las escuelas gracias a su labor de consultoría y a la realización de cursos especializados para ingenieros y licenciados. Por último señalar que, aprovechando la promoción de las enseñanzas técnicas y un poco a imagen y semejanza de lo que había hecho la JAE años antes, surgieron las denominadas pensiones para obreros, reguladas posteriormente por la denominada Junta de Pensiones de Ingenieros y Obreros. Desde 1920 los ingenieros industriales y los peritos se incorporaron al disfrute de este tipo de pensiones, que tenían como objetivo permitir estancias en el extranjero para ampliar conocimientos de tipo técnico. También se organizaron cursos de perfeccionamiento profesional dentro del territorio nacional, y los antiguos pensionados dispusieron de un servi-

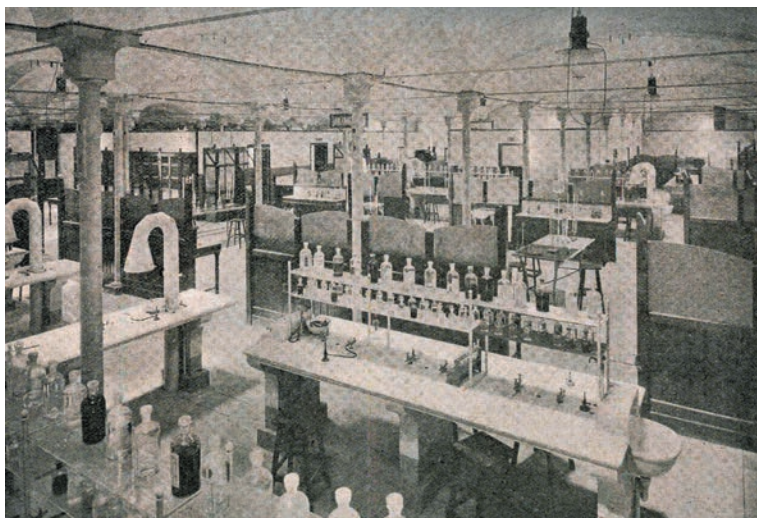


Figura 4. Interior de los laboratorios químicos de la Escuela Industrial de Barcelona.

cio de información bibliográfica técnica, pensado para la adquisición de conocimientos teórico-prácticos de su área y para disponer de las últimas novedades en cuestiones de diseños de aparatos y de patentes.^[17]

Bibliografía

- [1] C. A. Russell, N. G. Coley, G. K. Roberts, *Chemistry by Profession: The Origins and Rise of the Royal Institute of Chemistry*, Open University Press, London, **1977**. Para Estados Unidos se puede consultar A. Thackray, J. L. Sturchio, P. T. Carroll y R. Bud, *Chemistry in America, 1876–1976. Historical Indicators*, Reidel, Dordrecht, **1985**.
- [2] Esto es lo que se proclamaba en 1888, en el primer curso de ingeniería química que se impartió en el MIT. J. F. Donnelly, *Ann. of Sci.*, **1988**, *45*, 555–590.
- [3] A su vuelta de Alemania, la mayor parte de los nuevos doctores formados en Química Física comenzaron a ocupar puestos relevantes en Facultades y Escuelas Técnicas. J.W. Servos, *Isis*, **1980**, *71*, 531–549.
- [4] D. F. Noble, *America by Design. Science, Technology, and the Rise of Corporate Capitalism*, Ministerio de Trabajo y Seguridad Social, Madrid, **1987**.
- [5] I. Inkster, *Quad. Hist. Eng.*, **2004**, *6*, 25–50.
- [6] J. C. Guédon en *History of Chemical Engineering*, (Ed. W.F. Furter), American Chemical Society, Washington D. C., **1980**, pp. 45–76.
- [7] M. J. Nye, Science in the Province. *Scientific communities and provincial leadership in France, 1860–1930*, University of California Press, Berkeley, **1986**.
- [8] M. Charpentier-Morize, L. Nekoval-Chikhaoui en *La formation polytechnicienne 1794–1994*, (eds. B. Belhoste, A. D. Dalmedico, A. Picon), Dunod, Paris, **1974**, pp. 357–374. Sobre Henri Le Chatelier se puede consultar: M. Lette, *Henri Le Chatelier (1850–1936). Ou la science appliquée a l'industrie*, Presses Universitaires e Rennes, Rennes, **2005**.
- [9] Hacia mediados de los años veinte, la gran corporación alemana de la I.G. Farben controlaba casi el 50% del capital de toda la industria química. La influencia que los dirigentes de esta corporación tenían sobre las autoridades educativas inclinó la balanza en favor de la Química Inorgánica y de la Química Física. J. J. Bonet, *Viaje al reino de Saturno*, Editorial Nívola, Madrid, **2004**.

- [10] K. Buchholz, *Soc. Stud. of Sci.*, **1979**, *9*, 33–62.
- [11] La creación del cuerpo de ingenieros de los ejércitos y plazas data de 1711. Su estructura jerárquica sirvió de modelo a los demás cuerpos de ingenieros, salvo en el caso de los ingenieros industriales nacidos con la Ley Moyano, los cuales apenas consiguieron un reconocimiento similar. H. Capel, J. E. Sánchez, O. Moncada, *De Palas a Minerva. La formación científica y la estructura institucional de los ingenieros militares en el siglo XVIII*, Ediciones del Serbal - CSIC, Madrid, **1988**.
- [12] G. Lusa Monforte, *Quad. Hist. Eng.*, **1996**, *1*, 1–52; J. M. Cano Pavón, *Llull*, **2002**, *25*, 595–620.
- [13] *Datos sobre la Escuela de Ingenieros Industriales de Barcelona*, Imprenta de los Sucesores de N. Ramírez, Barcelona, 1886.
- [14] Sobre la ingeniería industrial en la Escuela de Sevilla, J. M. Cano Pavón, *Llull*, **1996**, *19*, 27–49.
- [15] A. Ferrán Degrie, *El laboratorio de Estudios Superiores de Química de la Escuela Industrial de Barcelona*, Imprenta de Pedro Ortega, Barcelona, **1911**.
- [16] G. Lusa Monforte, *El final de la soledad de la Escuela de Barcelona (1892–1899)*, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial, Barcelona, **2000**. Existen libros y artículos sobre las distintas Escuelas de Artes y Oficios que comenzaron a funcionar durante esos años. Como ejemplo se puede consultar: L. Garrigós i Oltra, G. Blanes i Nadal (eds), *150 Anys de la Consolidació Industrial a Alcoi*, Universitat Politècnica de València, Alcoi, **2001**.
- [17] Así lo señalaba Romanones en 1901, aunque él mismo sospechaba que esa cifra podría incrementarse en un 50% más. F. Villacorta Baños, *Arbor*, **2001**, *CLXX–669*, 127–146.
- [18] A. Toca, *La introducción de la gran industria química en España. Solvay y su planta de Torrelavega (1887–1935)*, Universidad de Cantabria-Ayuntamiento de Torrelavega, Santander, **2005**.
- [19] En los anuarios de industrias químicas de Cataluña podemos encontrar multitud de anuncios referentes a este tipo de industrias. Se dedicaban a la extracción de algunos compuestos orgánicos a partir de la destilación de la hulla, o a la obtención de productos como lejías, productos para el curtido y el blanqueo o colorantes.
- [20] J. M. Sánchez Ron en *La Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas 80 años después*, (coor. J. M. Sánchez Ron), CSIC, Madrid, **1988**, pp. 1–61.
- [21] Así, los alumnos de Tecnología Química que durante el curso 1902–03 estudiaron a cargo del profesor Oliveras, dedicaron parte de su tiempo a visitar fábricas de Bilbao, Santander y Torrelavega. I. Garaizar Axpe, R. Álvarez Isasi en *Actes de les IV Trobades d'Història de la Ciència i de la Tècnica*, (coor. G. Blanes Nadal, L. Garrigós Oltra), SCHCT, Barcelona, **1997**, pp. 511–518.
- [22] J. Martínez Roca, *Plan pedagógico presentado al concurso-oposición de la cátedra de Química Orgánica, Tintorería y Artes Cerámicas de la Escuela Central de Ingenieros Industriales Madrid*, Madrid, Archivo General de la Administración, sección Educación, legajo 6050, **1910**.
- [23] Anónimo, *Ibérica*, **1915**, *II–1*, 378–380.
- [24] J. Martínez Roca, *Apuntes de Química Industrial Orgánica*, Litografía F. Villagrasa, Madrid, **1921**.
- [25] A. Ferrán Degrie, *Programa de Química Industrial Inorgánica, curso 1908–09*, Librería de Agustín Bosch, Barcelona, s.f. Ferrán Degrie se preocupó por la enseñanza práctica asociada al uso del laboratorio por parte del ingeniero. Por este motivo se involucró a comienzos de la década de los años 1910 en la construcción de diversos laboratorios de química en la escuela industrial barcelonesa, los cuales vieron la luz a mediados de dicha década.
- [26] Instituto de Ingenieros Civiles de España, *Primer congreso nacional de ingeniería, celebrado en Madrid entre el 16 y el 25 de noviembre de 1919, tomo II*, Sucesores de Rivadeneyera, Madrid, **1920**.
- [27] A. Rius Miró, *Cianamida cálcica*, Editorial Calpe, Madrid, **1923**.
- [28] En el interior del Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Zaragoza. Anónimo, *Ibérica*, **1918**, *V–2*, 131–132.
- [29] Son palabras del entonces ministro de Instrucción Pública, Antonio García Alix, a la Revista Tecnológico-Industrial, órgano oficial de los ingenieros industriales de Barcelona. G. Lusa Monforte, *Inquietudes y reformas de cambio de siglo. El proyecto de nueva Escuela Industrial (1899–1910)*, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial, Barcelona, **2002**.



The 41st IUPAC World Chemistry Congress

Turin (Italy) - August 5 – 11, 2007

Lingotto Conference Centre

IUPAC CONGRESS information:

e-mail: iupac.2007@unito.it

Scientific Program Committee

Prof. Giuseppe Della Gatta

e-mail: iupac-2007.sciprogram@unito.it

Local Organising Committee

Prof. Claudio Minerò

e-mail: iupac-2007.organisation@unito.it

Young Chemistry

Prof. Roberto Gobetto

e-mail: iupac-2007.youngchemists@unito.it

Organizing Secretariat

M.A.F. Servizi s.r.l.

Corso Svizzera, 185,

Centro Pier Della Francesca

10149 Torino (Italy);

Tel.: +39 011 505900

Fax: +39 011 505976

www.mafservizi.it

La Música de los elementos

Resumen: ¿Cuál es el papel que juegan los elementos químicos, Mendeléiev y la tabla periódica en el mundo de la música? Se ofrecen aquí unas notas preliminares, tal vez la punta de un iceberg. El lector encontrará sugerencias para audiciones gratificantes, pero queda advertido de que en ocasiones deberá echar mano de su sentido del humor más que de su sensibilidad musical.

Palabras Clave: Tabla periódica, elementos químicos, Mendeléiev.

*Le savant et l'artiste créateurs sont,
d'un point de vue intellectuel, des
frères jumeaux.¹*

Georges Urbain (1924)

*Sei que a arte é irmã da ciência
Ambas filhas de um Deus fugaz
Que faz num momento*

E no mesmo momento desfaz.²

Gilberto Gil (1997)



Santiago
Álvarez Reverter

los elementos, el sistema periódico y el propio Mendeléiev han podido inspirar piezas musicales a lo largo de la historia. La calidad musical de las obras que comentaremos será inevitablemente heterogénea, aunque confío en que el lector encuentre referencias a buena música y letras interesantes o simplemente divertidas. La bibliografía sobre el tema es más bien escasa y se limita a algunas notas breves sobre la relación entre la música y la química que se refieren fundamental-

mente al mundo del rock y el pop.^[3] Algo más asequible es la información sobre químicos compositores,^[4] aunque en esas fuentes los elementos químicos están prácticamente ausentes.

Introducción³

Pero, ¿es que existe alguna relación entre los elementos químicos y la música? Vayamos por partes. Empecemos por recordar que Newlands^[1] hizo referencia a la escala musical cuando propuso la ley de las octavas, precedente innegable del sistema periódico de Mendeléiev: *members of the same group stand to each other in the same relation as the extremities of one or more octaves in music.*⁴ El propio Mendeléiev tuvo una fe ciega en una clasificación periódica de los elementos porque la naturaleza es periódica (el día y la noche, las estaciones), como lo son "las vibraciones de todo tipo" que son la materia prima de la música, aunque reconoció que la periodicidad de los elementos era algo más compleja que la de las ondas.^[2]

Por otro lado, existen versiones elementales de diversos instrumentos musicales, como las flautas traveseras de plata, oro o platino, trompas y trompetas de plata, o violoncellos, violas y violines de fibra de carbono. Los tubos de metal en un órgano son generalmente hechos de una aleación con proporciones variables de plomo y estaño, aunque también se han hecho de zinc, oro, plata, aluminio, cobre o hierro. Incluso se pueden encontrar usos menos convencionales de los elementos para generar música, como en *Fluorescences* de Krzysztof Penderecki, que utiliza trozos de estaño, además de pedazos de madera y vidrio, una sirena y una máquina de escribir. Por su parte, Alexandr Mosolov, en la pieza orquestal *Zavod* ("Fundición de acero", 1927), utiliza una plancha de metal para recrear el efecto de golpes sobre hierro y acero. Más recientemente, el aluminio es el elemento responsable de almacenar la información digital en los discos compactos.

El objetivo de estas líneas, sin embargo, no es ahondar en ese tipo de relaciones, sino mirar con ojos de aficionado cómo

Éranse cuatro elementos (o cinco)

Entre la música culta, las referencias a los elementos, en plural, se encuentran sobre todo en el barroco. Claro que la teoría atómica de Dalton (1808) y el propio concepto de elemento químico son posteriores. Pero las obras musicales a las que me refiero están dedicadas a los cuatro elementos clásicos: tierra, fuego, agua y aire. Se atribuye al siciliano Empédocles de Agrigento (490–430 AC) la propuesta de estos cuatro elementos como constituyentes básicos de la materia, formados por partículas muy pequeñas e inalterables, en la línea de la teoría atómica de Leucipo.^[5] Dejo al lector la tarea lúdica de especular sobre posibles correspondencias entre los cuatro elementos de la materia y los de la música: ritmo, melodía, armonía y timbre.^[6] Curiosamente, los compositores de los siglos XIX y XX siguen inspirándose en los cuatro elementos y no en la gesta de Mendeléiev ni en el descubrimiento de nuevos elementos químicos, salvo contadas excepciones. Como resumen, véase la lista de obras de la Tabla 1, que abarca algo más de tres siglos.

En 1681 Charpentier puso música a la comedia *La Pierre Philosophale*, de Thomas Corneille y Jean Donneau de Visé,

¹ El científico y el artista creativos son, desde un punto de vista intelectual, hermanos gemelos.

² Sé que el arte es hermano de la ciencia / ambos hijos de un Dios fugaz / que hace en un momento / y en el mismo momento deshace.

³ Este artículo recoge y amplía parte de la ponencia *Chemistry in the Musical World* presentada en la reunión NoSIC-2 (*Not Strictly Inorganic Chemistry*), que tuvo lugar en Prullans de Cerdanya en junio de 2006.

⁴ Los miembros del mismo grupo se relacionan entre sí de la misma forma que los extremos de una o más octavas en música.

una *pièce à machines*⁵ avec agréments musicaux en cinco actos y un prólogo. El título hace referencia a la piedra filosofal que intentan descubrir dos de los personajes. El personaje central aprovecha un ritual rosacruz para proponer matrimonio a la hija de uno de los alquimistas mediante una original declaración: *Je suis un élément léger*. Los cuatro elementos danzan para celebrar la ocasión, al tiempo que el agua y el fuego proclaman que la fuerza del amor es capaz de unir a los contrarios. Durante escasos ocho minutos esta obra evoca unos elementos no sólo humanos sino gozosamente epicúreos, en particular en sendos coros de los cuatro elementos.



Figura 1. Jean-Féry Rébel, autor de *Les Éléments*.

Otra notable obra del barroco dedicada a los elementos es una sinfonía de Jean-Féry Rebel (Figura 1). Su primer movimiento, *Le Cahos*, es sobrecogedor y aún hoy suena descaradamente moderno. El tono más amable del barroco se recupera en una sucesión de movimientos dedicados a la tierra y el agua, al fuego, al aire, y también a los ruiseñores y al amor, acabando con música de danza (*Loure, Sicilienne y Caprice*).

También André-Cardinal Destouches, discípulo de Lully, compuso una obra titulada *Les Éléments*, ópera-ballet basada en un argumento de Pierre-Charles Roy, cuya primera representación el 31 de diciembre de 1721 en la Ópera de París tuvo como intérprete de algunos solos de baile al mismísimo Luis XV. Mientras que la obertura representa el nacimiento de los elementos, la música de los Zéfiros hace referencia al aire, las danzas de las Nereidas al agua y la Chacona al fuego. Otra vez, música recomendable para los amantes del barroco.

Antonio de Literes, originario de Artà, en la isla de Mallorca, desarrolló su carrera musical en Madrid. Allí compuso *Los Elementos*, calificada por el propio compositor

como *ópera armónica al estilo ytaliano*, basada en textos de autor desconocido. Siguiendo una pauta común en la época, los papeles solistas se atribuyen en su casi totalidad a seis sopranos, incluidos algunos caracteres masculinos, de manera opuesta a como Haendel atribuía papeles femeninos a contratenores, por ejemplo, en *Ariodante* o *Rinaldo*. El texto es más bien una oda a la naturaleza, y poco tiene que ver con el carácter de componentes básicos de la materia atribuido a los cuatro elementos. Para dar una idea del tono, véase la siguiente estrofa:

*Y el fuego tenaz,
que gime voraz;
la tierra pesada,
ya cruje irritada;
el mar proceloso
que va caudaloso;
y triste el acento
del aire violento,*

La composición musical está muy por encima del valor del texto, tal como se puede apreciar en la deliciosa versión grabada por Eduardo López Banzo y su grupo *Al Ayre Español* en 1998.

La siguiente obra dedicada a los cuatro elementos aparece ya avanzado el siglo XX de la mano de Frank Martin, compositor suizo cuya música fue contra la corriente atonal imperante entre 1950 y 1970. Su obra *Les Quatre Éléments* fue compuesta para celebrar el 80 aniversario del director de orquesta Ernest Ansermet. Otra obra contemporánea, *Elements*, compuesta por Tully Cathey en 1997 para cuarteto de mandolinas, se inspira en el poder transformador de esas cuatro *fuerzas de la naturaleza* en la región del parque nacional de Yellowstone y las montañas rocosas.

También John Cage tiene una obra corta con los elementos como protagonistas. Se trata de *Inlets*, que interpretan tres músicos con cuatro caracolas y un barreño de agua cada uno.⁶ La música la genera el borboteo producido al sumergir las caracolas en el agua. Hacia la mitad de la obra, el fuego le toma el relevo al agua, con el sonido grabado de unas piñas de pino ardiendo. El agua vuelve a tomar el relevo y poco después es el aire, a través de otra caracola que hace las veces de trompeta.

Algunas obras reseñadas en la Tabla 1 se refieren a cinco elementos, no a cuatro. Se trata de los elementos de la antigüedad china, descritos en el *Shu Ching*, libro de la dinastía Chou (722–221 aC), también conocidos como *los cinco movimientos o las cinco energías elementales*: tierra, agua, fuego, madera y metal.^[5] Éstos, a diferencia de los propuestos por Empédocles, podrían interconvertirse entre sí, de la misma manera que proponía Platón al asociar los elementos a los poliedros regulares, en los que los componentes básicos inalterables serían las caras poligonales. Así, la *Sinfonía 1997* de Tan Dun, compuesta por encargo para con-

Tabla 1. Obras de música clásica dedicadas a los elementos.

| |
|---|
| Marc Antoine Charpentier (1643–1704): <i>La Pierre Philosophale</i> (1681) |
| Jean-Féry Rebel (1666–1747): <i>Les Éléments</i> (Symphonie nouvelle pour 2 violins, 2 flutes & continuo) |
| André-Cardinal Destouches (1672–1749): <i>Les Éléments</i> (Opera-ballet) |
| Antonio de Literes (1673–1747): <i>Los Elementos</i> (Opera armónica al estilo ytaliano) |
| Frank Martin (1890–1974): <i>Les Quatre Éléments</i> (1963–64) |
| John Cage (1912–1992): <i>Inlets</i> (1977) |
| Andrew Stiller (1946–): <i>A Periodic Table of the Elements</i> (1988) |
| Tully Cathey (1954–): <i>Elements</i> (para cuarteto de mandolinas) |
| Tan Dun (1957–): <i>Sinfonía 1997</i> |
| Steve Heitzeg (1959–): <i>Nobel Symphony</i> (2001) |
| Zhou Long (1953–): <i>Five Elements</i> (para dizi, clarinete, pipa, erhu, cello y percusión, 2002) |

⁵ Esta expresión se usa para designar una obra de teatro que concede gran importancia a una puesta en escena espectacular, con profusión de lo que hoy llamaríamos "efectos especiales".

⁶ Durante la redacción de este artículo, la presentación de un concierto bajo el título *Elements* por el grupo Percussions de Barcelona me permitió descubrir esta obra de Cage, así como otras piezas dedicadas a alguno de los elementos clásicos debidas a autores contemporáneos como Lou Harrison, Keiko Abe y Pere Josep Puértolas.



Figura 2. Zhou Long, autor de *Five Elements*. Fotografía cortesía de Zhou L.

memorar la reunificación de Hong Kong y China, contiene movimientos dedicados a cuatro de los cinco elementos. Nacido en Hunan (China) y residente en New York, Tan Dun es uno de los compositores más galardonados de la última década y sus óperas *Marco Polo* y *Ghost Opera* han dado la vuelta al mundo.

También Zhou Long (Figura 2) se trasladó a los Estados Unidos después de estudiar música en el Conservatorio de Pekín y de trabajar como compositor residente en la Orquesta Sinfónica de la Radiodifusión China. Su formación musical dual se refleja en su obra *Five Elements* que incorpora tanto instrumentos chinos como las cuerdas y los metales característicos de las orquestas occidentales. Cada uno de los cinco movimientos de esta obra está dedicado a uno de los elementos de la tradición china. De entre ellos podríamos destacar el primero y más largo, *Metal*, que empieza con el sonido de una forja, replicado por el eco de la *pipa*, a la que se añaden los instrumentos de viento y cuerda, creando una textura que simboliza la extracción y el refinado.



Figura 3. Steve Heitzeg, compositor norteamericano, autor de la *Nobel Symphony*. Fotografía cortesía de S. Heitzeg.

Por último, podemos mencionar en este apartado la *Nobel Symphony* del compositor norteamericano Steve Heitzeg (Figura 3), escrita por encargo para conmemorar el centenario de los premios Nobel en 2001. El quinto movimiento de esta sinfonía, dedicado al premio de química, se titula *Chemistry: Anthem and Elements*. Este movimiento consta de un himno y variaciones para metales y percusión dedicadas, por ejemplo, a Pauling, los Curie, el wolframio o el carbono 14. Se abre con un rítmico petardeo de un instrumento inusual, un envoltorio plástico de burbujas, acompañado en las distintas variaciones por piedras, papel de aluminio, semillas de maíz, vainas de judías y calabazas.

Música para elemento solista

Podríamos considerar el número de piezas musicales que ostentan en su título el nombre de un elemento como un indicador del grado de conocimiento que tiene la sociedad sobre dicho elemento y sus propiedades. Dos fuentes que proporcionan alguna información relacionada con música ligera son la tabla periódica de *Chemistry Coach*^[7] con sus enlaces a canciones o grupos, o la del diccionario Webster^[8], que para algunos elementos incluye un enlace a un listado de discos de una cibertienda. Algunas conexiones entre obras de música clásica y los nombres de los elementos, más bien voluntaristas, pueden hallarse en un artículo reciente.^[9]

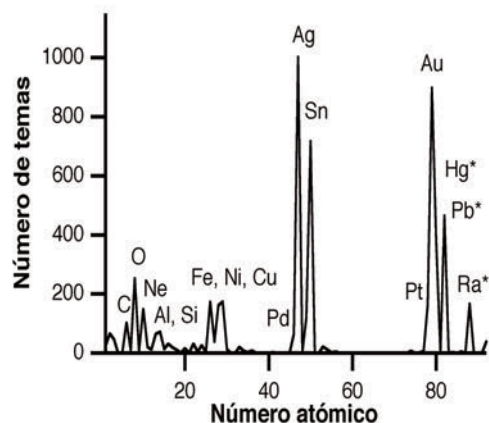


Figura 4. Frecuencia con que aparecen los elementos químicos en los títulos de piezas musicales de una cibertienda. Los valores de los elementos marcados con un asterisco están falseados por su polisemia.

La opción elegida para calibrar la presencia de los elementos en el mercado de la música ha consistido en buscar en una cibertienda musical los nombres en inglés y en castellano de cada uno de ellos. La naturaleza de la cibertienda explorada introduce un sesgo que sobrevalora la música ligera frente a la clásica. Además, en el campo de la música clásica muchas obras se nombran haciendo referencia a su forma (sonata, concierto, sinfonía...), especialmente antes del siglo XX, por lo que resulta aún menos probable encontrar nombres de elementos en los títulos de las obras instrumentales. Los resultados se pueden ver en el *espectro* de la Figura 4, que representa el número de veces que aparece el nombre de un elemento en función de su número atómico.

Antes de analizar este espectro, conviene tener en cuenta algunos aspectos que nos obligan a matizar las cifras obtenidas. Por un lado aparecen muchas redundancias debidas a las diferentes versiones de una misma pieza, sobre todo en música clásica. Por otra parte, algunos elementos se sobrevaloran por tener su nombre un carácter polisémico. Es el caso del indio y el radio en castellano, del plomo en inglés, o del mercurio en ambas lenguas. Por ello debemos relativizar los números que refleja la Figura 4, ya que se requeriría un trabajo minucioso para descartar obras como el ballet *Mercurio* compuesto por Eric Satie, que se refiere al dios Mercurio y no al elemento, o el movimiento *Mercurio* de *Los Planetas* de Holst. Sí incluiríamos, por el contrario, la sinfonía en Mi sostenido mayor de Haydn, Mercurio, ya que alude al carácter "mercurial" o de fluido denso del tema principal.

Lo primero que salta a la vista en la Figura 4 es la presencia de un valle para números atómicos superiores a 32, interrumpido sólo por algunos picos muy pronunciados. Podemos deducir que, con la excepción de algunos metales, existe un conocimiento mucho menor de los elementos más pesados que de los más ligeros. Prescindiendo de los falsos máximos ya mencionados (In, Hg, Pb, y Ra), los elementos con frecuencias mayores son, en orden decreciente, Ag, Au, Sn, O, Cu, Fe, Ni, Pt, Ne, C, Si, He, Al y Pd. En otras palabras, con la excepción del oxígeno, los elementos más populares son los metales con más presencia en la historia de la humanidad y en la vida cotidiana, si bien el aluminio parece no estar a la altura de su ubicuidad en la sociedad actual. En contraposición, deberíamos considerar prácticamente desconocidos aquellos elementos que no aparecen en ningún título, como ocurre con Be, Ga, Ge, Rb, Ru, Rh, La, Hf, Re, At y Fr, así como con la mayoría de las tierras raras.

Un caso peculiar es el de la composición *Allotropes, Elements Different Forms or Same*, de Ornette Coleman, que se puede encontrar en una versión para piano solo de Joachim Kühn pero no ha sido publicada en disco por su autor, controvertido e innovador saxofonista y creador del movimiento *harmolódico*. Aunque no he conseguido encontrar la más mínima pista sobre las razones que le llevaron a usar ese título, está claro que Coleman debe poseer unos conocimientos de química por encima de la media.

Veamos algunos elementos a los que se han dedicado piezas interesantes, como muestra del paisaje musical reflejado en la Figura 4.⁷

Platino - La pieza *Density 21.5* de Edgar Varése (Figura 5), para flauta sola, fue compuesta en 1936 con ocasión del estreno de una flauta de platino por parte del flautista Georges Barrère. La densidad de este metal es de aproximadamente 21.5 g/cm³, de ahí el nombre de esta obra de gran virtuosismo que explora los extremos del registro del instrumento. Más que ser un dato puramente anecdótico, esta cifra refleja el hecho de que el platino es uno de los metales más pesados, con una densidad prácticamente el doble que la del plomo y superado sólo por el iridio, el osmio y los elementos artificiales con números atómicos comprendidos entre 106 y 111.

Hierro - Dada la larga relación de la humanidad con este elemento, así como su papel en el desarrollo de las civilizaciones, no es extraño que el hierro aparezca con mucha más frecuencia que otros elementos en temas musicales. En *El*

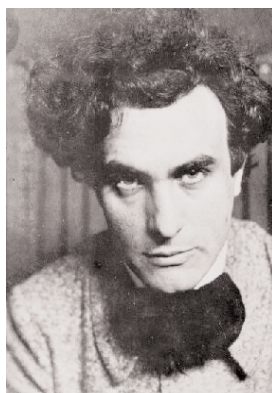


Figura 5. Edgar Varése (1883–1965), autor de la obra dedicada al platino, *Density 21.5*.

Mesías de Haendel, por ejemplo, el tenor interpreta en un aria el texto del salmo 2:9, que dice así:

*Thou shalt break them with a rod of iron,
thou shall dash them in pieces like a potter's vessel*⁸

y en la ópera *Esther* del mismo autor encontramos el recitativo *Now persecution shall lay by her iron rod*, referencias ambas a uno de los usos más primitivos y violentos del hierro. También en el hierro encuentra su máxima expresión la asociación entre metales y rock más o menos duro. Este metal aparece en los nombres de conjuntos como Iron Maiden o Iron Butterfly y en los títulos de piezas musicales de, por ejemplo, Judas Priest (*Hard as Iron*), Black Sabbath (*Iron Man*), o Dire Straits (*Iron Hand*).

Oxígeno - The Sweet, un grupo del pop más intrascendente de los primeros tiempos, incluyó en su repertorio la canción *Love is Like Oxygen*. En ella el oxígeno se compara con el Amor, como vemos en el estribillo:

*Love is like oxygen:
you get too much, you get too high,
not enough and you're gonna die.
Love gets you high.*⁹

Más recientemente las *Spice Girls* cantan también a un amor tan imprescindible como el oxígeno en su canción *Oxygen (Forever)*, 2003, igual que el grupo de "música cristiana" Avalon en su canción con el mismo nombre, que da título a un álbum:¹⁰

*You are my oxygen
I breathe You in
I breathe You out
You are my oxygen
You are my love
You are what life's about.*

En definitiva, estas canciones van en la línea común a una gran parte de la producción pop, que tiene a la ciencia como secundaria frente a las cosas realmente importantes, particularmente el amor, como se puede apreciar en la canción *The Scientist*, del grupo Coldplay. La declaración de principios más inequívoca se encuentra en la canción *Wonderful World*, cantada por la voz persuasiva de Sam Cooke, que se repopularizó hace unos años a raíz de su aparición en la película *Único testigo*, con Harrison Ford como protagonista:

⁷ Debo anotar que no toda la información que se discutirá de aquí en adelante ha sido encontrada en la búsqueda de la cibertienda reflejada en la Figura 3.

⁸ En la versión castellana de la Biblia de Nácar-Colunga, el salmo citado en *El Mesías* aparece menos violento que en su versión inglesa: *Podrás regirlos con cetro de hierro, / romperlos como vasija de alfarero.*

⁹ El amor es como el oxígeno: / si exageras te da un subidón, / si escasea te puedes morir. / El amor te coloca.

¹⁰ Tú eres mi oxígeno / te inspiro / te expiro. / Tú eres mi oxígeno / tú eres mi amor / eres la esencia de la vida.

*Don't know much about history,
Don't know much biology,
Don't know much about a science book,
Don't know much about the french I took.
But I do know that I love you,
And I know that if you love me, too,
What a wonderful world this would be!*¹¹

Para compensar la hiperventilación con oxígeno pop, puede uno relajarse escuchando la amable suite *Oxygen* para guitarra solista, compuesta e interpretada por el guitarrista clásico Sulaiman Zai. O tal vez aprovechar la vertiente salsaera de este elemento vital, marcando el ritmo con el *Oxígeno* de Willy Chirino, originario de la provincia cubana de Pinar del Río y uno de los artistas destacados de la colonia cubana en Miami, ciudad que le ha dedicado una calle:

*Esa mujer me da oxígeno
con su sonrisa simpática
con su presencia magnífica
¡Ay! oxígeno
para mi sangre y mi espíritu
con la locura en el máximo
con el control en el mínimo
con su sonrisa magnética...*

Seguramente el autor sabía la química suficiente para comprender que el oxígeno, paramagnético, debe estar inequívocamente asociado a una sonrisa también magnética.

Plata y Oro - Aunque con los lógicos matices, estos dos metales comparten el pedestal del imaginario popular (Figura 4) y las observaciones que pueden hacerse sobre su música son análogas para ambos. Su presencia en el cancionero viene dada por su condición de materia prima para una gran variedad de objetos, por su carácter de símbolos de riqueza, lujo y poder, y por su brillo metálico, así como por las metáforas que hacen uso de estas propiedades.

Como ejemplo de la ubicuidad de estos metales en el lenguaje común basta con hacer una lista de las palabras a las que se atribuye el calificativo "de plata" o "plateado" en los títulos de canciones. En muchos casos se trata simplemente del material del cual está hecho un objeto, como en el caso de corona o moneda, aunque a menudo se trata de objetos que difícilmente están hechos de plata, como calcetines, satélite o sandalias. En otros casos se trata de una manera figurada de asociar las cualidades propias de la plata como el brillo metálico, el tacto frío, el color o su alto valor. ¿Cómo si no se explicaría que se hable de corazón, enfermedad, ombligo o sueños plateados? Este uso aparece también asociado a diversos aspectos de la naturaleza (noche, playa, tormenta, crepúsculo), e incluso a conceptos más intangibles como espirales, palabras, recuerdos o sonido.

A diferencia de lo que ocurre con otros elementos, en el mundo de la música clásica abundan compositores de oro y plata como se puede ver en la muestra de la Tabla 2. Entre esas obras cabe destacar la ópera *El oro del Rin*, de Wagner, que gira alrededor de un anillo de oro y del poder y la maldición que lo acompañan.

En el campo del pop-rock también la nómina es numerosa e incluye a Bad Company, los Beatles, Eva Cassidy, Chick Corea, The Cult, Bob Dylan, Earth, Wind and Fire, la Electric

Tabla 2. Algunas obras clásicas que hacen referencia al oro o la plata.

| | |
|------------------|---|
| J. S. Bach | <i>Gold und Ophir ist zu schlecht</i> (aria de la cantata BWV 64) |
| L. van Beethoven | <i>Hat man nicht auch Gold beineben</i> (Fidelio) |
| H. von Bingen | <i>Veri floris sub figura</i> |
| V. Bellini | <i>Vaga luna che inargenti</i> |
| A. Bliss | <i>The Golden Cantata</i> |
| J. Brahms | <i>Gold überwiegt die Liebe</i> (lieder, Op. 48) |
| F. Delius | <i>See, The Silver Moonlight kisses The Woods</i> (A Village Romeo and Juliet) |
| J. Desprez | <i>Faute d'Argent</i> (canción) |
| A. Dvorák | <i>La rueca de oro</i> (poema sinfónico) <i>O Silver Moon</i> (Rusalka) |
| O. Gibbons | <i>The Silver Swan</i> |
| G. F. Haendel | <i>Gold Within the Furnace Try'd</i> (Susanna) <i>Gold is Now Common</i> (Solomon) <i>Sound an Alarm! Your Silver Trumpets Sounds</i> (Judas Maccabaeus) |
| F. Lehár | <i>Gold und Silber</i> (vals) |
| P. Mascagni | <i>O Gentle Flower of Gold</i> (Cavalleria Rusticana) |
| H. Purcell | <i>Golden Sonata</i> |
| E. Satie | <i>Poudre d'or</i> (piano solo) |
| D. Shostakovitch | <i>Zolotoy Vek</i> (La edad de oro) |
| J. Sibelius | <i>Give me no splendour, gold or pomp</i> (5 canciones navideñas, Op. 1) |
| G. Verdi | <i>Oro, Quant'oro</i> (Ernani) |
| R. Wagner | <i>El oro del Rin</i> |

Light Orchestra, Brian Eno, Fairport Convention, Fleetwood Mac, Genesis, Stan Getz, Amanda Lear, Hugh Masekela, Don McLean, Nico, Elvis Presley, Spandau Ballet, Status Quo, Paquito D Rivera, The Rolling Stones, Sting, Tangerine Dreams, Andreas Vollenweider, Stevie Wonder y Neil Young.

Boro - Si el boro se obtiene del bórax por reducción y uno de los principales yacimientos de este mineral se encuentra en California, la música de este elemento es una canción clásica de cowboys, *Borax Bill*, que se puede encontrar en el disco de Slim Critchlow, *Cowboy Songs: The Crooked Trail to Holbrook*. Se refiere a un personaje legendario, conocedor de los sitios secretos donde se podía encontrar bórax:

*For Borax Bill knew every hill
Where borax lays a-hidin'
And they say that every moonlight night
His ghost goes borax ridin'!*¹²

¹¹ No sé mucho de historia, / no sé mucha biología. / No sé mucho del libro de ciencia, / no sé mucho del francés que estudié. / Pero sí sé que te quiero, / y sé que si tú también me quieres, / ¡qué maravilloso sería este mundo!

¹² Porque Borax Bill conocía cada colina / en la que se esconde el bórax / y dicen que en las noches de luna llena / su fantasma cabalga por el bórax.

Litio - Nirvana fue un grupo de culto en los años noventa, originario de Seattle. Su líder, Kurt Cobain, padecía depresiones que le llevaron finalmente al suicidio. Al hecho de que la terapia para esta enfermedad haga uso de sales de litio (Figura 6) debe atribuirse que le haya dedicado una canción a este elemento, titulada precisamente *Lithium*. La letra de la canción describe más bien los estados de ánimo por los que pasa quien sufre el trastorno bipolar, no muy lejos del espíritu de los versos de José Agustín Goytisolo sobre el mismo tema en su poema *Llega el litio*:

*...Mucho haloperidol; pinchazos de antabús
 probó electroterapia veinte veces
 y salió disparado hacia una vida
 que ahora ya no recuerda: quince años
 hasta que llegó el litio: quince años
 perjudicando a todos los que amaba
 pues gastó su dinero y el ajeno
 en alcohol en viajes y en delirios.
 Pero el litio llegó y está en su sangre
 y ahora es su compañero de por vida
 hasta la oscuridad o la luz total.*



Figura 6. Fármaco basado en carbonato de litio. Fotografía del autor.

En su canción *Lithium Sunset* el cantante Sting convierte este elemento en una puesta de sol que lo ilumina después de un mal trance:

*I've been scattered I've been shattered
 I've been knocked out of the race
 But I'll get better
 I feel your light upon my face.
 Heal my soul
 Oh Lithium Sunset...¹³*

Carbono - Aunque el litio cura la depresión, el mejor amigo de una chica es el carbono. Al menos eso es lo que canta Lynda Williams, *The Physicist Chanteuse*, en *Carbon is a Girl's Best Friend*. El título de esta canción es una paráfrasis del que inmortalizó Marilyn Monroe en *Los caballeros las prefieren rubias*. Williams habla del ciclo del carbono, del diamante y el grafito, de los ensayos de carbono 14, la nanotecnología y los fullerenos. ¿Alguien da más? Bueno, al compositor brasileño Francisco Mignone la forma diamante del carbón le dió para toda una ópera, *Contractadores dos diamantes*, representada por primera vez en Rio de Janeiro en 1924. Aunque Mignone es menos conocido del gran público que su compatriota Villa-Lobos, su producción musical es de gran altura, y una pieza orquestal de esta ópera fue interpreta-

da antes de su estreno por la Orquesta Filarmónica de Viena bajo la dirección de Richard Strauss.

En contraste con el glamour asociado al diamante, las formas menospreciadas pero necesarias del carbono han sido fuente de sufrimiento entre los mineros y sus familias, tal como cantó por tarantos Antonio Núñez, "El Chocolate", en *Cuando salgo de la mina*.

Flúor - Los componentes de Dr. Snark, un pequeño grupo de Boston, asimilaron bien el concepto de electronegatividad y las propiedades químicas del flúor. Ello les ha valido para escribir *Fluorine Atom*, una canción con buena química sobre amores adolescentes no correspondidos. He aquí dos fragmentos de muestra:

*She's a fluorine atom!
 She never stays in a single state for long!
 She bonds energetically with the next cute guy she sees!
 Oh, how come this next guy is never me?¹⁴
 She's element nine on the Periodic Table!
 ...She's a halogen, symbol is the letter "F"
 She's the most electronegative ion
 Always needin' a guy to tie on...¹⁵*

Surtido de elementos - En dos casos podemos encontrar en un mismo disco varias canciones dedicadas cada una a un elemento. Uno de ellos es el disco *Opportunity Crosses the Bridge*, del trío instrumental Forever Einstein, con doce piezas elementales (Sb, B, C, En, Eu, H, Hg, Ne, O, P, Ra y Sn). Sería interesante saber cómo asocian una música a cada elemento, pues parece claro que cada uno tiene su personalidad propia. El neón y el mercurio recuerdan el sonido de sendas cajas de música con bailarina, el hidrógeno y el mercurio tienen música de campanillas, el boro simula un organillo perezoso, el oxígeno llega al borde de un ataque de histeria, al boro le cuesta encontrar la afinación, el antimonio es simple y tiene resonancias de selva tropical y el estaño acaba dando las señales horarias.

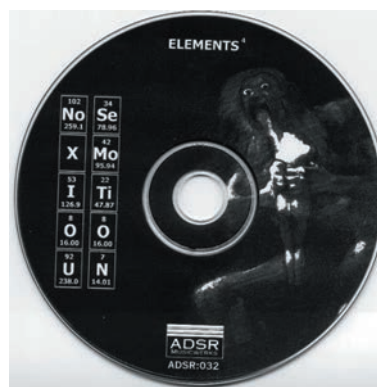


Figura 7. CD del grupo Noxious Emotion titulado *Elements*.

¹³ He sido dispersado, fragmentado / He sido expulsado de la carrera / Pero me recuperaré / Siento tu luz sobre mi cara / Cura mi alma / Oh, atardecer de litio!

¹⁴ ¡Ella es un átomo de flúor! / ¡Nunca permanece sola por mucho tiempo! / Se enlaza enérgicamente con el primer tío guapo que ve / ¡Oh!, ¿cómo es que ese tío nunca soy yo?

¹⁵ Ella es el elemento número nueve de la Tabla Periódica / ... / Es un halógeno, su símbolo es la letra "F" / Es el ión más electronegativo de todos / siempre necesita un tío al que unirse.

El otro disco, *Elements* de Noxious Emotion, dedica canciones a nueve elementos. Tal vez no te atraiga su música electrónica potente, quizá tampoco las letras, que no tienen nada que ver con los elementos y podríamos calificar de filosófico-oníricas (en *Uranio*, por ejemplo, se preguntan si un ordenador apagado puede soñar). Como se puede ver en la Figura 7, simplemente han utilizado diversos elementos químicos para titular sus canciones porque uniendo los correspondientes símbolos resulta el nombre del grupo, aunque para la letra X recurren, suponemos, a un halógeno indeterminado. Al menos hay que reconocerles su gusto por el arte, ya que en el disco incorporan la imagen del cuadro *Saturno devorando a sus hijos*, de Goya, y en la portada un fragmento de *La creación de Adán*, de Miguel Ángel.

Música de cámara para varios elementos

Si nos ocupamos de piezas musicales que se refieren a grupos de varios elementos a la vez, podemos empezar por el trío formado por oxígeno, nitrógeno y argón, protagonistas de la canción *Aire* del grupo Mecano. Otro trío clásico formado sólo por metales se debe a Woody Guthrie, el padre de la música folk norteamericana. En *Grand Coulee Dam*, Guthrie canta a un pantano que, entre otras cosas, alimenta de electricidad las fábricas de Washington y Oregon que obtienen cromo, manganeso y aluminio.

Un cuarteto de elementos aparece en *The Demi Song*, interpretada por Pete Seeger, otra figura mítica del folk norteamericano (Figura 8). *Demi* es el nombre coloquial que se da al supervisor de laboratorio, y la canción recoge la experiencia de muchos estudiantes en todo el mundo, enfrentados a una mezcla de la cual tienen que encontrar la composición mediante análisis químico. La música y el mecanismo de esta canción se tomaron prestados de la canción popular inglesa *12 Days of Christmas*, en la que cada nueva estrofa añade una línea a la anterior. Así, la penúltima estrofa, que recoge el contenido de todas las anteriores, dice:¹⁶

*The eighth time I made it up,
The demi said to me:
"Try another mixture,
What was that explosion?
Have you tried a flame test?
No fluoride,
Who said manganese?
Iron's there in traces,
Chloride isn't there,
And there's one metal more in Group 3."*

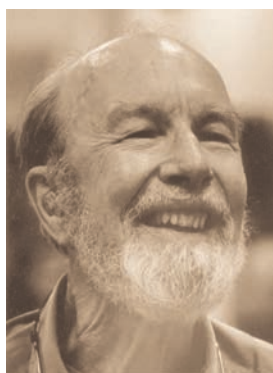


Figura 8. Pete Seeger, cantante folk.

Siguiendo la misma tónica, la última estrofa añade una línea, pero ésta cambia por completo de registro: el profesor pierde la paciencia y acaba proponiendo al alumno que mejor se matricule de física.

De la mano de Kraftwerk, un grupo representativo de lo que se llamó tecno-pop, encontramos en *Vitamin* un septeto de elementos (K, Ca, Fe, Mg, Zn, Se y Co), con acompañamiento de algunos compuestos orgánicos y un ritmo que hace chirriar las neuronas.

Música para pequeñas orquestas elementales

El grupo Blackalicious usa hasta diecisiete elementos en su tema hip-hop *Chemical Calisthenics*. Calistenia es una palabra que procede del griego *kallos*, fuerza, y *stenos*, belleza, y designa el conjunto de ejercicios gimnásticos que se realizan para adquirir buena forma física. Pero la letra de esta canción tiene más que nombres de elementos y gimnasia mental. Es un cóctel de palabras provenientes de los campos de la física y la química, que por momentos parecen hechas para una pedagogía científica elemental. Por ejemplo: "La Teoría es que toda la materia se compone de al menos tres partículas fundamentales: Protones, electrones, neutrones". En cambio resulta difícil descifrar otros pasajes: "Soy calcio más potasio, magnesio, periódico de sodio, sulfato".

Diego Carrasco (Figura 9), cantautor flamenco de Cádiz, utiliza la tabla periódica para hacer juegos de palabras en *La Química*. En esa pieza los elementos forman ya una pequeña orquesta de veinticuatro componentes. La letra de Jesús Bola no tiene desperdicio:

*Si entre tú y yo existe la Química
Si somos isótopos, niña
Si entre núcleo y corteza
Existe un gran espacio vacío,
Libera mi energía hacia una órbita interior
y combinémonos para hacernos molécula
Covalente, iónica o metálica, me da igual
No quiero catalizadores,
Sólo el efecto de la temperatura.*



Figura 9. Diego Carrasco, intérprete de la canción *La Química*, un divertido juego de palabras basado en los nombres de los elementos químicos.

¹⁶ La octava vez que me examiné, el ayudante me dijo: "prueba otra mezcla, ¿qué fué esa explosión? Has hecho un ensayo a la llama? No hay fluoruro, ¿quién dijo manganeso? Hay trazas de hierro, no hay cloruro, y hay un metal más del grupo 3".

*Dame arsénico, si quieres
pero azufre tú también.
Llevo bario días que belirio por tí
y me siento bisminuto
Me enaboro de tí y no bromeo
Cadmio mío, si a calcio me quieres,
te lo digo en cerio, zinc tí me siento estaño...*

El polifacético Tom Lehrer (Figura 10) escribió una canción titulada *The Elements* que es todo un clásico entre los químicos anglosajones. Se cuenta que la interpretó en Harvard ante una audiencia universitaria, acompañándose al piano y recitando uno tras otro los primeros noventa y dos elementos con un ritmo vertiginoso que hace imposible siquiera localizar con la vista cada elemento en la tabla periódica a medida que los enumera. Las pausas de respiración son lo más teatral de esta canción antológica, y el único texto añadido a la lista de los elementos son dos frases finales premonitorias:

*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.*¹⁷



Figura 10. Tom Lehrer, célebre por su canción *The Elements*, en una foto de 1960.

La tabla periódica compone su propia música

Lejaren Hiller (1924–1994) fue un químico y compositor que aplicó las técnicas de Monte Carlo al estudio de las conformaciones de polímeros y también a la composición musical mediante ordenador, método que también exploró el químico y compositor catalán Josep Maria Mestres Quadreny. Andrew Stiller (Figura 11), discípulo de Hiller en el campo musical, compuso no hace mucho *A Periodic Table of the Elements*, una traducción literal al lenguaje musical de la tabla periódica. Estrenada el 28 de octubre de 1990 en Philadelphia, está escrita para flauta alto, corno inglés, clarinete bajo, fagot, dos trompetas, trompa, trombón, percusión y cinco cuerdas solistas, y se puede encontrar en el disco compacto *A Descent into the Maelstrom* interpretada por la Orchestra 2001.

Esta obra está basada en un algoritmo que transforma la información de cada elemento químico en un fragmento musical, estableciendo una correspondencia entre sus propiedades (abundancia natural, densidad, reactividad química, afinidades químicas, radioactividad, valencias, estado físico y carácter metálico) y su expresión musical

(duración, densidad armónica, intensidad, orquestación, percusión, nota, registro y clave, respectivamente). Los elementos aparecen por orden decreciente de número atómico, desde el Dubnio (elemento 105) hasta el hidrógeno. Como quiera que la radioactividad es más frecuente entre los elementos más pesados y la abundancia natural mayor para los elementos más ligeros, la obra es más sincopada y rica en percusiones al principio, para irse haciendo más melódica a medida que avanza.



Figura 11. Andrew Stiller (Washington, D.C., 1946), autor de *A Periodic Table of the Elements*. Fotografía cortesía de A. Stiller.

Aunque puede generar resistencia en los oídos más clásicos, los poco más de seis minutos que dura la pieza de Stiller no se hacen largos y se salpican con momentos de lirismo.

Mendeléiev y la música

Las conexiones de Mendeléiev con el mundo de la música han sido poco exploradas. Aún estando mejor documentada su afición por la literatura y la pintura,^[10] sabemos que en sus veladas vespertinas la música ocupaba un lugar destacado, y que su autor preferido era Beethoven.^[11] En la biografía novelada de Posin, la música de fondo de su romance con la estudiante de arte Anna Ivanovna Popova es precisamente el Concierto *Emperador* de Beethoven, que interpretaba ella misma al piano. Anna Ivanovna se acabaría convirtiendo en su segunda mujer.^[12]

Por otro lado, Borodin, el químico y compositor por antonomasia, se instaló en Heidelberg en 1860, donde trabajó con Erlenmeyer y coincidió con Mendeléiev. En la primavera de ese mismo año viajaron juntos a Italia (Venecia, Verona y Milán), Alemania y Suiza, asistieron en septiembre al histórico congreso de Karlsruhe y visitaron Génova y Roma en el otoño.^[13] A pesar de ello, no parece que la gesta de Mendeléiev haya inspirado composición musical alguna de su otrora amigo. Cabe suponer que tras el regreso de Borodin a Rusia, a finales de 1862, perdieran contacto hasta el punto que cuando Mendeléiev publicó sus trabajos sobre el sistema periódico en 1869 éstos le pasaran inadvertidos. Otra interesante coincidencia es que uno de los colegas de Mendeléiev en San Petersburgo fue un ingeniero llamado Dmitri Boleslavovich Shostakovich, cuyo hijo Dmitri Dmitrievich llegaría a convertirse en uno de los más destacados compositores rusos del siglo XX.

¹⁷ Estos son los únicos de los que han llegado noticias a Harvard, / y puede que haya muchos más pero aún no han sido descubiertos.

Para encontrar una pieza dedicada a Mendeléiev hay que llegar hasta 2002, cuando Michael Offutt graba un disco titulado *Chemistry Songbag*, uno de los álbumes más recomendables de música "filk".¹⁸ Offutt no sólo es autor de letra y música de las canciones, sino que también canta y toca la guitarra, el banjo, el bajo y los teclados. Entre canciones como *Electron Configuration Polka* y *Redox Blues*, encontramos una titulada *Mendeleev*, en homenaje al autor del sistema periódico. Estas son las dos estrofas más características:

*Who told the elements where to go? Mendeleev!
Who put them in columns and in rows? Mendeleev!
Who was ready, who was able to make a periodic table,
Who was that chemist? Mendeleev!*

*He wondered if Nature really had a master plan,
If the elements had a pattern that one could understand,
So he bought a bunch of cards and on each one wrote the name
Of an element and its weight, and then he played the game.¹⁹*

Dada la escasez de obras dedicadas al padre del sistema periódico, caber citar aquí también la pieza instrumental *Mendeleev* del grupo australiano Elaex, que se define como música instrumental chillout con guitarra rock.

Uno de los químicos que rellenaron los espacios en blanco que Mendeléiev dejó en su tabla periódica fue Georges Urbain (Figura 12), profesor de la Universidad de París, especialista en tierras raras y descubridor del lutecio en 1907.^[14] Fue autor, además, de textos en áreas tan diversas como la espectroquímica, la química de coordinación y la teoría de las reacciones químicas, así como de un tratado de química general y de ensayos de cariz más teórico e incluso filosófico.^[15] Aparte de su talla científica y de haber hecho serias incursiones en la pintura y la escultura, es su doble vertiente de músico y descubridor de elementos lo que le hace merecedor de un espacio en este artículo.

Urbain aprendió piano en su infancia y mantuvo su interés por la música, estudiando especialmente las obras de Bach, Wagner, César Franck y Debussy, pero fue a partir de 1921 que su vena musical empezó a dar frutos, componiendo obras como *A la veillée*, *Chanson d'Automne* y *Sur l'herbe*, estas dos

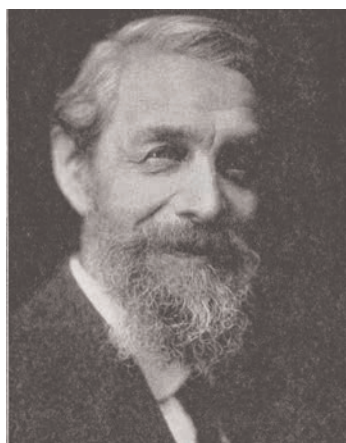


Figura 12. Georges Urbain (1872–1938), descubridor del lutecio, pianista y compositor musical.

últimas basadas en poemas de Verlaine. Otras obras posteriores incluyen varias suites para piano y diversas piezas para órgano. En 1924 publicó un ensayo^[16] en el que defiende que la música es más intelectual que sensorial y, por tanto, susceptible de un estudio científico.

Epílogo

En el libro *Las dos culturas*,^[17] que se suele citar como una llamada a una mayor interacción entre los mundos científico y humanístico, Snow se refiere exclusivamente a la ignorancia mutua de literatos y científicos. Sólo hace una breve mención a la música, refiriéndose a los científicos de esta forma:

Se trata de hombres muy inteligentes, no se olvide. Su cultura es en bastantes aspectos una cultura metódica y admirable. No encierra mucho arte, con excepción -una importante excepción- de la música.

Desgraciadamente, no dice en qué datos basa esta afirmación.

En la misma línea iba la conferencia inaugural de Van 't Hoff en su cátedra de Amsterdam, en 1878.^[18] La tesis sostenida por el padre de la esteroquímica es que en la actividad científica la imaginación juega un papel importante a la hora de establecer relaciones entre causa y efecto. Afirma además que las inclinaciones artísticas son una expresión saludable de la imaginación, y cita diversos científicos como ejemplo, aunque casi todos (Newton, Haüy, Malus, Lalande, Galileo, Poisson, Watt, Davy y Ampère) destacan por sus aficiones literarias. Sólo el conde de Lacépède, zoólogo y escritor, hizo también incursiones en el mundo de la composición musical y publicó un libro titulado *Poétique de la musique* además de diversos libros de historia natural, un libro de física general^[19] y un ensayo sobre la electricidad.^[20] Sorprende que Van 't Hoff no mencione a su contemporáneo Borodin, también químico orgánico, que en aquellos momentos ya había estrenado un par de sinfonías.

En resumen, parece ser que la más práctica de las ciencias y la más abstracta de las artes han tenido menos interacción todavía que las culturas científica y literaria, aunque no podemos olvidar algunas excepciones bien conocidas.^[21] Es el caso de Urbain, ya glosado en la sección anterior, que nos ofrece esta visión de la relación entre la música y la química:

*El músico combina los sonidos como el químico combina las substancias. La nota es el elemento musical como el cuerpo simple es el elemento químico [...]
Lo que es cierto es que el músico y el químico razonan en sus campos respectivos de la misma manera, a pesar de la profunda diferencia de los materiales que utilizan. [16]*

¹⁸ Una canción "filk" es aquella relacionada con la ciencia o la ciencia-ficción que utiliza la música de una canción folk (J. Hartman, www.swil.org/FILKS/Filklore.html, consultado el 5/1/2007).

¹⁹ ¿Quién dijo a los elementos dónde colocarse? ¡Mendeléiev! / ¿Quién los puso en columnas y en filas? ¡Mendeléiev! / ¿Quién estaba preparado, quién fue capaz de hacer una tabla periódica? / ¿Quién fué ese químico? ¡Mendeléiev!

Se preguntó si la naturaleza tenía un plan maestro, / si los elementos seguían un patrón que pudiéramos entender, / así que compró unas tarjetas y en cada una escribió el nombre / de un elemento y su peso, y entonces empezó la partida.

Mi limitado conocimiento del vasto universo musical me obliga a ser cauto a la hora de extraer conclusiones. Sin embargo, parece evidente que la presencia de la química en la vida cotidiana no tiene una traducción en los títulos y contenidos de las obras de música culta de los últimos dos siglos. Resulta particularmente sorprendente, y tal vez un indicio del déficit de cultura científica de nuestra civilización, que compositores del siglo XX se inspiren en los elementos clásicos pero no en los elementos químicos, el sistema periódico ni en Mendeléiev.

Los diferentes géneros de música popular parecen ser algo más permeables a la influencia de la química, a tenor de los ejemplos recogidos en este artículo. A falta de un estudio sociológico riguroso y detallado, se pueden apuntar dos conclusiones preliminares. Por un lado, parece claro que hay una tendencia muy extendida a utilizar terminología científica de una forma superficial, como cuando se habla de química como metáfora de empatía, del oxígeno como referente físico del intangible amor, o del magnetismo como sinónimo de atracción, olvidando que polos iguales se repelen con la misma fuerza con que se atraen los polos opuestos. Por otro lado, un análisis de los títulos de canciones y los nombres de grupos o de sellos musicales sugiere que una porción no despreciable de la terminología química ha sido incorporada al acervo popular.

Sería aventurado extrapolar la escasa relación entre música clásica y elementos químicos a otros campos de la ciencia, ya que es evidente que existen muchos más puntos de contacto entre la música y la física o las matemáticas. Como botones de muestra de contribuciones de científicos al mundo de la música citaré sólo dos ejemplos sobresalientes, el de René Descartes que escribió la obra *Compendium musicae* (1650) y el de William Herschel, que estudió oboe y fue director de orquesta, organista y compositor.^[22] En un artículo reciente, Root-Bernstein presenta una discusión más detallada de las relaciones entre creatividad científica y musical, y ofrece más referencias a científicos compositores.^[23]

Por parte de los químicos, ¿nos preocupamos por establecer conexiones entre nuestra profesión y las manifestaciones de arte que con ella se relacionan? Los docentes, ¿damos pistas a nuestros alumnos para que piensen que un elemento, un compuesto o una reacción pueden pertenecer también al universo del arte? ¿Veremos el día en que en las bases de datos químicas, al buscar un compuesto, tengamos la opción de obtener un listado de piezas musicales, obras literarias, cuadros o películas relacionados?

Bibliografía

[1] J. A. R. Newlands. *Chem. News* **1865**, *12*, 83.

[2] D. Mendeléeff; *The Principles of Chemistry*; trad. de la 5ª ed. rusa; Longmans: Londres, **1891**; vol. 2, p. 20.

- [3] L. Wang. *Chem. Eng. News* **2005**, *83*, 68; L. Wang. *Chem. Eng. News* **2006**, *84*, 56.
- [4] Society for the Propagation of the Music of the Chemist-Composers: <http://faculty.cua.edu/may/SPMCC.htm>, consultado el 21/12/2006.
- [5] H. M. Leicester; *Panorama histórico de la química*; Alhambra: Madrid, **1967**; J. R. Partington; *A Short History of Chemistry*; 3a ed.; Macmillan: Londres, **1957**.
- [6] A. Copland; *Cómo escuchar la música*; Fondo de Cultura Económica: México, **1955**.
- [7] Chemistry Coach: <http://www.chemistrycoach.com/Musical%20Periodic%20Table.htm>, consultado el 21/12/2006.
- [8] Diccionario Webster: www.websters-online-dictionary.org, consultado el 9/1/2007.
- [9] J. A. Labinger. *Chem. Intelligencer* **1997**, *3*, 50–51.
- [10] W. A. Tilden. *J. Chem. Soc., Trans.* **1909**, *95*, 2077–2105.
- [11] B. Harrow; *Eminent Chemists of Our Time*; 2a ed.; D. Van Nostrand: New York, **1927**, p. 39.
- [12] D. Q. Posin; *Mendeleev. The Story of a Great Scientist*; McGraw-Hill: New York, **1948** p. 219–237.
- [13] S. Sadie, ed. *The New Grove Dictionary of Music and Musicians*; 2a ed.; Macmillan: Londres, **2001**; F. H. Getman. *J. Chem. Educ.* **1931**, *8*, 1763–1780; H. M. Leicester, en *Great Chemists*; E. N. Farber, Ed.; Interscience: New York, **1961**; pp 717–732.
- [14] G. Champetier, C. H. Boatner. *J. Chem. Educ.* **1940**, *17*, 103–109.
- [15] G. Urbain; *Les disciplines d'une Science. La Chimie*; Gaston Doin: París, **1921**; G. Urbain; *Les notions fondamentales d'élément chimique et d'atome*; Gauthier-Villars: París, **1925**; G. Urbain; *La coordination des atomes dans la molécule*; Hermann: París, **1933**; G. Urbain, A. Sénéchal; *Introduction à la chimie des complexes : théorie et systématique de la chimie des complexes minéraux*; A. Hermann et fils: París, **1913**.
- [16] G. Urbain; *Le Tombeau d'Aristoxène. Essai sur la Musique*; Doin: París, **1924**.
- [17] C. P. Snow; *Las dos culturas y un segundo enfoque*; Alianza Editorial: Madrid, **1977** p. 22.
- [18] J. H. Van 't Hoff; *Imagination in Science*; Springer-Verlag: New York, **1967**.
- [19] B. G. E. Lapepède; *Physique générale et particulière*; Didot: París, **1782**.
- [20] B. G. E. Lapepède; *Essai sur l'électricité naturelle et artificielle*; Didot: París, **1781**.
- [21] G. B. Kauffmann. *Chem. Educator* **2001**, *6*, 389–395.
- [22] P. A. Scholes; *Diccionario Oxford de la Música*; Edhasa: Barcelona, **1984**.
- [23] R. S. Root-Bernstein. *Leonardo* **2001**, *34*, 63–68.

Los premios Nobel entre 1996 y 2006

Resumen: La química, como las dos caras de Jano en la moneda, tiene la extraordinaria ventaja de ser puente entre la física y la biología. Pero esa virtud es también su mayor debilidad hasta el punto de ver amenazada su identidad por sus vecinos. Para ilustrarlo, se han elegido los premios Nobel de los últimos once años (1996–2006) en las disciplinas de Física, Química y Fisiología o Medicina.

Palabras Clave: Premio Nobel, Física, Química.

En las Tablas 1–3 se muestran los premios Nobel (PN) de los últimos once años (1996–2006) en las disciplinas de Física, Química y Fisiología o Medicina, respectivamente.^[1–3] Una revisión detallada de las tres tablas conduce a proponer la imagen de la Figura 1, que es una representación bidimensional de los premios Nobel de los últimos once años (1996–2006) en las tres grandes disciplinas científicas: Física (F), Química (Q) y Fisiología o Medicina, que hemos dividido en Biología (B) y Medicina (M).

Si el premio corresponde exactamente a la disciplina, aparece situado en la línea vertical correspondiente. Si tiene una componente de una disciplina vecina, se encuentra desplazado hacia ella. Naturalmente, el desplazamiento es bastante subjetivo, pero no la tendencia general, basada en la descripción que da la Fundación Nobel. Una línea horizontal corresponde a un premio que puede estar situado en dos dominios, Por ejemplo, el PN de Química 2002 (John B. Fenn, Koichi Tanaka, Kurt Wüthrich, "por su desarrollo de métodos de identificación y análisis estructural de macromoléculas biológicas") es de química con una componente física y otra biológica. De la misma manera el de Medicina de 2003 (Paul C. Lauterbur, Sir Peter Mansfield, "por sus descubrimientos concernientes la obtención de imágenes por resonancia magnética") es tan importante en biología como en medicina.

En tres ocasiones el PN de Química figura centrado en esta disciplina: el de 1996 (Robert F. Curl Jr., Sir Harold Kroto, Richard E. Smalley, "por su descubrimiento de los fulerenos") el de 2001 (William S. Knowles, Ryoji Noyori, K. Barry Sharpless; Knowles y



José Elguero Bertolini

Noyori: "por su trabajo conjunto sobre la reacción de hidrogenación utilizando catalizadores quirales"; Sharpless: "por su trabajo sobre la reacción de oxidación utilizando catalizadores quirales" y el de 2005 (Yves Chauvin, Robert H. Grubbs, Richard R. Schrock, "por el desarrollo del método de metátesis olefínica en química orgánica").

Lo más llamativo de la figura es lo centrados en su campo que están los PN de Física y Biología-Medicina y la gran dispersión de los PN de Química. Para un químico optimista, eso es debido "al carácter central de la química". Para un pesimista, es que se están dando PN de Química a otras disciplinas. Eso sería muy grave.

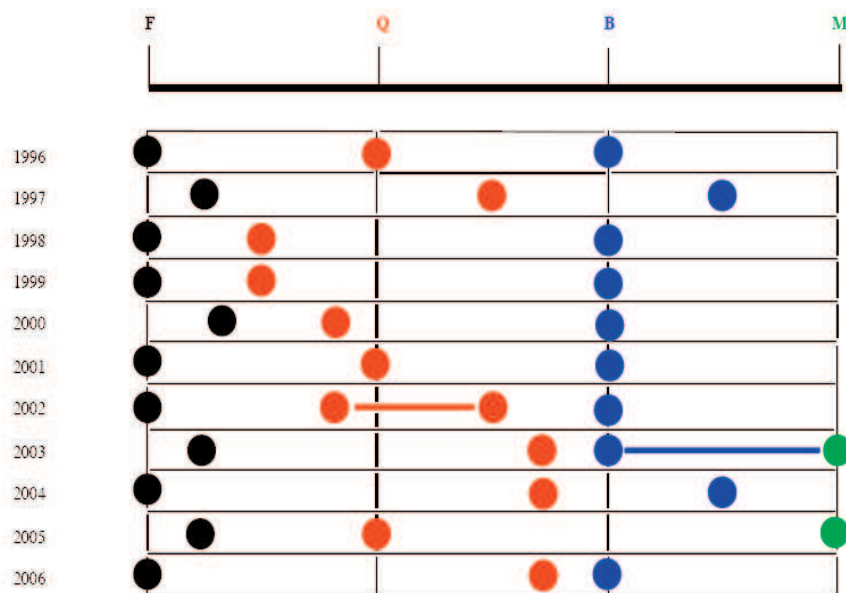


Figura 1. Representación bidimensional del premio Nobel de Física, Química y Fisiología o Medicina (1996–2006).

Instituto de Química Médica (CSIC),
 Juan de la Cierva, 3. 28006 Madrid.
 C-e: iqmbel17@iqm.csic.es
 Recibido 23/04/2007. Aceptado 26/04/2007

Tabla 1. Premios Nobel de Física (1996–2006).

| Año | Laureados | Contribución o descubrimiento |
|------|---|--|
| 2006 | John C. Mather, George F. Smoot | "por su descubrimiento de la forma de cuerpo negro y la anisotropía de las microondas de la radiación cósmica de fondo" |
| 2005 | David J. Gross, H. David Politzer, Frank Wilczek | "por el descubrimiento de la libertad asintótica en la teoría de la interacción fuerte, responsable de la cohesión de los núcleos de los átomos" |
| 2004 | David J. Gross, H. David Politzer, Frank Wilczek | "por sus pioneras contribuciones en la teoría de los superconductores y los superfluidos" |
| 2003 | Alexei A. Abrikosov, Vitaly L. Ginzburg, Anthony J. Leggett | "por sus pioneras contribuciones en la teoría de los superconductores y los superfluidos" |
| 2002 | Raymond Davis Jr., Masatoshi Koshiha, Riccardo Giacconi | Davis y Koshiha: "por sus trabajos pioneros en el terreno de la astrofísica, en particular para la detección de los neutrinos cósmicos" Giacconi: "por sus trabajos pioneros en el terreno de la astrofísica que han llevado al descubrimiento de las fuentes cósmicas de rayos X". |
| 2001 | Eric A. Cornell, Wolfgang Ketterle, Carl E. Wieman | "por la síntesis del primer condensado de Bose-Einstein en gases enrarecidos de átomos alcalinos" |
| 2000 | Zhores I. Alferov, Herbert Kroemer, Jack S. Kilby | Alferov y Kroemer: "por el desarrollo de heteroestructuras para semiconductores de alta velocidad y optoelectrónica" Kilby: "por su contribución en inventar el circuito integrado" |
| 1999 | Gerardus 't Hooft, Martinus J.G.Veltman | "por elucidar la estructura cuántica de la interacción electrodébil en física" |
| 1998 | Robert B. Laughlin, Horst L. Störmer, Daniel C. Tsui | "por el descubrimiento de una nueva forma de fluido cuántico con excitaciones cargadas fraccionales" |
| 1997 | Steven Chu, Claude Cohen-Tannoudji, William D. Phillips | "por el desarrollo de métodos para enfriar y atrapar átomos con luz láser" |
| 1996 | David M. Lee, Douglas D. Osheroff, Robert C. Richardson | "por el descubrimiento de la superfluididad en el helio-3" |

Tabla 2. Premios Nobel de Química (1996–2006).

| Año | Laureados | Contribución o descubrimiento |
|------|--|--|
| 2006 | Roger D. Kornberg | "por sus estudios de la base molecular de transcripción eucariota" |
| 2005 | Yves Chauvin, Robert H. Grubbs, Richard R. Schrock | "por el desarrollo del método de metátesis olefínica en química orgánica" |
| 2004 | Aaron Ciechanover, Avram Hershko, Irwin Rose | "por el descubrimiento de la degradación proteínica causada por la ubiquitina" |
| 2003 | Peter Agre, Roderick MacKinnon | "por sus descubrimientos en el ámbito de los canales de la membrana celular, concretamente por sus estudios estructurales y del mecanismo de los canales iónicos" |
| 2002 | John B. Fenn, Koichi Tanaka, Kurt Wüthrich | "por su desarrollo de métodos de identificación y análisis estructural de macromoléculas biológicas" Fenn y Tanaka: "por su desarrollo del método de desorción iónica suave para el análisis espectrométrico de masas de macromoléculas biológicas" Wüthrich: "por el desarrollo de la espectroscopia por resonancia magnética nuclear para la identificación de la estructura tridimensional de las macromoléculas en solución" |
| 2001 | William S. Knowles, Ryoji Noyori, K. Barry Sharpless | Knowles y Noyori: "por su trabajo conjunto sobre la reacción de hidrogenación utilizando catalizadores quirales" |
| 2000 | Alan Heeger, Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa | "por el descubrimiento y desarrollo de polímeros conductores" |
| 1999 | Ahmed Zewail | "por sus estudios sobre los estados de transición de las reacciones químicas con ayuda de la espectroscopia de femtosegundos" |
| 1998 | Walter Kohn, John Pople | Kohn: "por su desarrollo de la teoría del funcional de la densidad" Pople: "por su desarrollo de métodos computacionales en química cuántica" |
| 1997 | Paul D. Boyer, John E. Walker, Jens C. Skou | Boyer y Walker: "por su elucidación del mecanismo enzimático que subraya la síntesis del adenosín trifosfato (ATP)" |
| 1996 | Robert F. Curl Jr., Sir Harold Kroto, Richard E. Smalley | "por su descubrimiento de los fullerenos" |

Tabla 3. Premios Nobel de Medicina o Fisiología (1996–2006).

| Año | Laureados | Contribución o descubrimiento |
|------|--|--|
| 2006 | Andrew Z. Fire, Craig C. Mello | "por su descubrimiento de la ribointerferencia - silenciamiento génico por ARN de doble cadena" |
| 2005 | Barry J. Marshall, J. Robin Warren | "por su descubrimiento de la bacteria <i>Helicobacter pylori</i> y su papel en la enfermedad de úlcera de estómago y la gastritis" |
| 2004 | Paul C. Lauterbur, Sir Peter Mansfield | "por sus descubrimientos de los receptores odorantes y la organización del sistema olfativo" |
| 2003 | Paul C. Lauterbur, Sir Peter Mansfield | "por sus descubrimientos concernientes la obtención de imágenes por resonancia magnética" |
| 2002 | Sydney Brenner, H. Robert Horvitz, John E. Sulston | "por sus trabajos sobre la regulación genética de la organogénesis y de la muerte celular programada" |
| 2001 | Leland H. Hartwell, Tim Hunt, Sir Paul Nurse | "por sus descubrimientos relativos al papel de las ciclinas y las quininas dependientes de ciclinas en el ciclo celular" |
| 2000 | Arvid Carlsson, Paul Greengard, Eric R. Kandel | "por sus descubrimientos sobre la transducción de señales en el sistema nervioso" |
| 1999 | Günter Blobel | "por descubrir que las proteínas tienen señales intrínsecas que gobiernan su transporte y situación en la célula" |
| 1998 | Robert F. Furchgott, Louis J. Ignarro, Ferid Murad | "por sus descubrimientos en relación al óxido nítrico como una molécula de señalización en el sistema cardiovascular" |
| 1997 | Stanley B. Prusiner | "por su descubrimiento de los priones, un nuevo principio biológico de infección" |
| 1996 | Peter C. Doherty, Rolf M. Zinkernagel | "por sus descubrimientos sobre la respuesta inmunitaria de las células frente al ataque de organismos infecciosos" |

Bibliografía

- [1] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/ Premios Nobel de Física (Visitada el 18/04/2007).
- [2] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/ Premios Nobel de Química (Visitada el 18/04/2007).
- [3] http://nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/ Premios Nobel de Fisiología o Medicina (Visitada el 18/04/2007)

X Reunión del GEP (RSEQ RSEF) Sevilla 16-20 de Septiembre de 2007

AVANCES EN MATERIALES POLIMÉRICOS

Organiza:

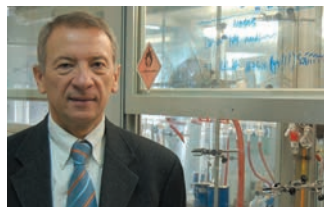
Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica
Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla

Noticias de la RSEQ

Premios de la RSEQ 2007

La RSEQ quiere felicitar a todos los premiados y destacar la alta calidad científica de todos los candidatos presentados. La comisión ha seleccionado a los siguientes investigadores:

• Premio a la Investigación y Medalla de la RSEQ



Patrocinado por FEIQUE

Prof. Luis Oro, de la Universidad de Zaragoza, por su capacidad de liderazgo y por sus contribuciones al desarrollo del área de la Química Organometálica.

Datos biográficos: Luis Oro se doctoró en Ciencias Químicas por la Universidad de Zaragoza, realizando estudios posdoctorales en la Universidad de Cambridge (1972–73). Tras ocupar varias posiciones académicas en las Universidades de Zaragoza, Complutense de Madrid y Santander, desempeña desde 1982 la Cátedra de Química Inorgánica en la Universidad de Zaragoza. Sus trabajos de investigación han sido pioneros en el empleo de complejos metálicos en catálisis homogénea (a principios de los 70), en el uso de diferentes técnicas cinéticas y espectroscópicas para una mejor comprensión de los mecanismos de reacción en catálisis homogénea (en los años 80) y, en el descubrimiento de nuevos complejos metal-dihidrógeno, en los 90. Ha desarrollado, también, originales metodologías de síntesis para la preparación de compuestos polinucleares de variadas arquitecturas, así como detallados estudios de reactividad bimetalica. Recientemente, ha descrito nuevas familias de complejos de iridio que son capaces de actuar como versátiles catalizadores en reacciones de hidrogenación, participar en la activación de enlaces C–H o en reacciones de acoplamiento C–C.

Esta extensa labor investigadora se ha plasmado en alrededor de 500 publicaciones científicas, la gran mayoría en el área de Compuestos Organometálicos y Catálisis Homogénea, y en varias monografías. Luis Oro forma parte del Consejo Asesor de prestigiosas publicaciones científicas, entre ellas *Angewandte Chemie*, habiendo impartido numerosas conferencias científicas en congresos internacionales.

Miembro de la "Académie de Sciences" de Francia, de la "Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina", de la "Hungarian Academy of Sciences" y de la "European Academy of Sciences", ha recibido varios premios y distinciones entre los que pueden destacarse los Premios Rey Jaime I a la Investigación, Humboldt, o Solvay, así como la Medalla Sacconi. Es Doctor Honoris Causa por la Universidad de Rennes y ha sido Presidente de la Real Sociedad Española de Química (2000–2005). En la actualidad, es el Presidente electo de la Sociedad Europea de Química (EuCheMS) para el período 2008–2011.

• Premios de Áreas de Química



Ingeniería Química
Patrocinado por Fundación 3M

Prof. Miguel Ángel Galán, de la Universidad de Salamanca, por sus aportaciones en el área de la Ingeniería Química.

Datos biográficos: Miguel Ángel Galán Serrano realizó sus estudios de Licenciatura (1968) y su Tesis Doctoral (1972) en la Universidad de Salamanca, en la que es Catedrático de Química Técnica desde 1990.

Acabada su Tesis Doctoral, se trasladó a Estados Unidos, Universidad de California, Davis, donde permaneció por un período de cuatro años. Etapa a la que siguieron diferentes posiciones como Profesor Adjunto en la Universidad de Salamanca (1976), Profesor Agregado de Química Técnica de la Universidad de Zaragoza (1978), Profesor Agregado de Química Técnica de la Universidad de Salamanca (1980), Profesor Visitante de la Universidad de California, Davis (1980), Catedrático de Química Técnica de la Universidad del País Vasco, en San Sebastián (1982), Catedrático de Química Técnica de la Universidad de Cádiz (1983), y desde 1990 Catedrático de Química Técnica de La Universidad de Salamanca. Ha disfrutado de las Becas Fulbright en dos ocasiones y, ha estado mediante intercambios en Estados Unidos y en otros países de Europa.

Su labor investigadora ha ido variando a lo largo de los años, habiendo realizado importantes contribuciones a la termodinámica de electrolitos en disolución, el estudio de diferentes mecanismos de transporte en distintas fases, la fotocatalisis, los procesos de separación mediante productos biotecnológicos por cromatografía de afinidad y la aplicación de fluidos supercríticos a procesos de extracción, o el empleo de la biotecnología para la obtención de productos de valor añadido. Recientemente, ha llevado a cabo la extracción de kerogeno de pizarras bituminosas con tolueno y metanol supercrítico y ha desarrollado un nuevo modelo de extracción. En la actualidad, está aplicando los fluidos supercríticos a procesos de encapsulación, desde fármacos a células, y considerando el transporte de materia entre fases.

En general, ha publicado más de ciento veinte trabajos de investigación y un libro editado por John Wiley. Ha sido y es consultor de diferentes empresas. Ha dirigido unas veinte Tesis Doctorales y, un gran número, más de sesenta Tesinas de Licenciatura. Además, es miembro de diferentes Sociedades, del Comité Ejecutivo de la Federación Europea de Ingeniería Química, y fue Vicerrector de Profesorado de la Universidad de Salamanca.



Química Analítica
Patrocinado por Gomensoro

Prof. Mª Teresa Galcerán, de la Universidad de Barcelona, por sus aportaciones en el desarrollo y aplicaciones de metodología analítica, fundamentalmente en el área de cromatografía.

Datos biográficos: Mª Teresa Galcerán Huguet realizó sus estudios de Licenciatura en la Universidad de Barcelona obteniendo su doctorado en la misma universidad en 1976. Es Catedrática de Química Analítica desde 1990, ha sido Directora de Departamento, Vicerrectora de Ordenación Académica y Profesorado de la Universidad de Barcelona de 1978 a 1986 y actualmente es la responsable del programa de doctorado de Química Analítica del Medio Ambiente y la Polución. Es especialista en Técnicas de Separación, técnicas que ya utilizó en su tesis doctoral y que introdujo en el currículum de Química Analítica en los años 1970. En los últimos años ha dirigido su interés a la Espectrometría de Masas en concreto a partir de que esta técnica empezó a utilizarse acoplada a las técnicas de separación. Es coautora de alrededor de doscientos artículos científicos y revisiones relacionadas con la Química Analítica y las Técnicas de Separación y ha dirigido diecinueve tesis doctorales. Actualmente es la directora de un grupo de investigación cuya actividad se centra en el desarrollo de métodos de análisis que utilizan cromatografía de gases, cromatografía de líquidos y electroforesis capilar, acopladas a la espectrometría de masas para el análisis de contaminantes ambientales y alimentarios.

Sus trabajos de investigación se han orientado a la resolución de problemas ambientales relacionados con la presencia de nuevos contaminantes orgánicos especialmente en el campo de la calidad del agua. En los últimos años también ha trabajado activamente en el estudio de compuestos mutagénicos generados en los procesos de cocción de alimentos.

Ha sido presidenta del Grupo de Cromatografía y Técnicas Afines (GCTA) de la Real Sociedad Española de Química de 1996 a 2001 y de la Sociedad Española de Cromatografía y Técnicas Afines (SECyTA) de 2001 a 2004.



Química Física
Patrocinado por Bruker Española

Prof. Manuela Merchán, de la Universidad de Valencia, por la calidad, originalidad y repercusión de sus contribuciones en Química Teórica

Datos biográficos: Manuela María Merchán Bonete nació en Castellón de la Plana en 1956. Obtuvo el Grado de Licenciatura en Ciencias Químicas (1981) y el de Doctora en Ciencias Químicas (1986) por la Universidad de Valencia, siendo los directores de su Tesis Doctoral los Profs. F. Tomás Vert e I. Nebot Gil. Fue becaria del MEC durante la realización de la tesis y posteriormente ocupó diferentes categorías contractuales en la Universidad de Valencia, obteniendo la plaza de Profesora Titular de Química Física en 1987. Tras habilitarse (2004), es Catedrática de Química Física desde 2005. Sus labores docentes quedan adscritas al Departamento de Química Física y su trabajo de investigación se desarrolla en el Instituto de Ciencia Molecular (ICMOL) de la Universidad de Valencia, dentro del marco del grupo "*Quantum Chemistry of the Excited State in Valencia*" (QCEXVAL), que fundó en 1993, ha liderado hasta 2003, y codirige en la actualidad. De 1985 a 1992 realizó estancias en el *Laboratoire de Physique Quantique, Université Paul Sabatier*, Toulouse (Francia) (posdoctoral, Profesora Invitada) y en el *Department of Theoretical Chemistry, Chemical Centre*, Lund (Suecia) (Investigadora Visitante) colaborando estrechamente con los Profs. J. P. Malrieu y J. P. Daudey (Francia), así como con el Prof. B. O. Roos (Suecia). Ha dirigido seis Tesis Doctorales, publicando más de 130 artículos y varios trabajos de revisión, destacando asimismo sus contribuciones como conferenciante invitada en congresos internacionales y nacionales relevantes del área. Como investigadora principal ha participado en una decena de proyectos nacionales y europeos. Desde sus inicios, el grupo ha recibido a numerosos invitados, procedentes de diversas latitudes, tanto en calidad de estudiantes graduados o posdoctorales, como de profesores visitantes. Las publicaciones de la Dra. Merchán se caracterizan por su alto índice de impacto y sus cuantiosas citas. Desde los noventa, las aportaciones realizadas en el campo de la espectroscopia teórica, determinando de forma precisa las propiedades fotofísicas de muchos compuestos orgánicos, y más recientemente, incluyendo también la descripción fotoquímica de biomoléculas, han marcado notoriamente las pautas que definen en la actualidad el desarrollo de la *Espectroscopia y Fotoquímica Teórica*.



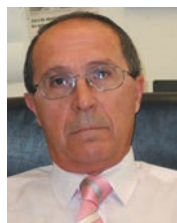
Química Inorgánica
Patrocinado por Keraben

Prof. Pedro J. Pérez, de la Universidad de Huelva, por sus contribuciones en Química Organometálica de los metales de transición y, especialmente, por su contribución al desarrollo de nuevas reacciones de ciclopropanación y activación C–H y, en general, de nuevas reacciones catalíticas.

Datos biográficos: Pedro J. Pérez Romero nació en Aroche (Huelva) en 1965. Realizó sus estudios de Licenciatura (1987) en la Universidad de Sevilla, al igual que su Tesis Doctoral (1991), bajo la dirección del Prof. Ernesto Carmona Guzmán. Realizó una estancia postdoctoral en la Universidad de Carolina del Norte, Chapel Hill (1991–1993), bajo la supervisión del Profesor Maurice Brookhart, al término de la cual se incorporó a la recién creada Universidad de Huelva. En esta Universidad ha desa-

rollado su actividad académica hasta la actualidad, primero como Ayudante (1993–1995), luego como Prof. Titular (1995–2005) y finalmente como Catedrático de Universidad (desde 2005). Su trabajo de investigación se lleva a cabo en el Laboratorio de Catálisis Homogénea de la Onubense, recientemente incorporado como Unidad Asociada al Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

La principal área de interés en su investigación se centra en el diseño de catalizadores basados en metales de transición para su uso en reacciones de transformación de sustratos orgánicos, con especial énfasis en aquellos procesos derivados de la funcionalización catalítica de enlaces carbono-hidrógeno. Es autor de más de sesenta artículos científicos, y ha impartido conferencias en congresos nacionales e internacionales relacionados con el área de la catálisis homogénea.



Química Orgánica
Patrocinado por Janssen Cilag España

Prof. Pedro Molina, de la Universidad de Murcia, por sus aportaciones en el campo de la síntesis orgánica, por sus contribuciones a la Química Heterocíclica y por su trabajo más reciente en el desarrollo de nuevos sensores basados en ferrocenos.

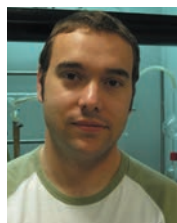
Datos biográficos: Pedro Molina Buendía nació en Totana (Murcia) y se licenció en Química en 1968 (Premio Extraordinario de Licenciatura) en la Universidad de Murcia. Fue becado por la Fundación Juan March (1970) para la realización de la Tesis Doctoral que culminó con la concesión del Premio Extraordinario de Doctorado por la misma Universidad en 1973. Realizó una estancia posdoctoral (1976–1978) en la Universidad de East Anglia (Norwich, Norfolk) durante la que se inició en el estudio de los compuestos heterocíclicos, bajo la supervisión del Profesor Alan R. Katritzky.

Tras este periodo se reincorporó a la Universidad de Murcia, como Profesor Adjunto (1978), Profesor Agregado (1978) y finalmente fue promovido a Catedrático en 1980. Ha sido Vicerrector de la Universidad de Murcia en dos periodos: 1981–1982 Vicerrector de Campus y 1994–1998 Vicerrector de Investigación.

Ha sido profesor visitante en universidades, como las de Kaiserlautern (Alemania) y Odense (Dinamarca). Es coautor de más de 350 artículos, revisiones y patentes, habiendo dirigido sobre unas treinta Tesis Doctorales. Ha impartido numerosas conferencias científicas en diferentes instituciones (SANOFI, Francia), en congresos nacionales e internacionales (IV BOSS, Bélgica) y reuniones (Gordon Research Conference, New Hampshire).

Su labor investigadora se inició en el área de la Química Heterocíclica en particular sobre sales de pirilio y N-amino heterociclos, más tarde derivó hacia la utilización de iminofosforanos en síntesis de heterociclos nitrogenados, y posterior aplicación de esta metodología sintética a la síntesis de productos naturales de origen marino. Es a partir de mediados de los 90 cuando el Profesor Molina inicia el estudio de ferrocenos densamente funcionalizados con el objetivo de preparar moléculas multifuncionales capaces de exhibir procesos de transferencia electrónica intramolecular y de reconocimiento molecular vía multicanal (electroquímico, colorimétrico y fluorescente). En este sentido cabe destacar, el diseño de moléculas de relativa simplicidad estructural capaces de reconocer simultáneamente varios analitos a través diferentes canales.

• Premios de Investigadores Noveles



Dr. Salvador Conejero, del Instituto de Investigaciones Químicas de Sevilla (CSIC), por sus aportaciones al campo de la Química Organometálica.

Datos biográficos: Salvador Conejero Iglesias nació en Gijón en 1973. Se licenció en Ciencias Químicas por la Universidad de Oviedo, realizando posteriormente una estancia en la Universidad de Rennes bajo la supervisión de P. H. Dixneuf. Obtuvo el grado de doctor en Química por la Universidad de Oviedo bajo la supervisión de José Gimeno y M^a Pilar Gamasa en 2001. Durante la tesis realizó una estancia en la Universidad Paul-Sabatier de Toulouse (Francia) en el grupo de Bruno Chaudret. Entre los años 2002 y 2005 trabajó como investigador posdoctoral en el grupo dirigido por Guy Bertrand en la Universidad de California-Riverside (EE UU) y en enero de 2005 se incorporó al grupo de Ernesto Carmona como contratado Ramón y Cajal en el departamento de Química Organometálica y Catálisis Homogénea del centro mixto Universidad de Sevilla-CSIC donde continúa su labor investigadora.



Dra. Belén Martín, de la Universidad Autónoma de Madrid, por su contribución al campo de la síntesis orgánica.

Datos biográficos: Belén Martín Matute nació en Madrid en 1975. Realizó su tesis doctoral en la Universidad Autónoma de Madrid bajo la supervisión del Prof. Antonio M. Echavarren y el Dr. Diego J. Cárdenas, obteniendo el título de doctora en Ciencias Químicas con Premio Extraordinario en el año 2002 por su trabajo basado en el desarrollo y estudios mecanísticos de reacciones catalizadas por metales de transición. Durante la tesis realizó estancias en la Universidad de Toronto y en el Boston College. Realizó su posdoctorado durante el periodo 2003–2005 en la Universidad de Estocolmo en el grupo del Prof. Jan Bäckvall, donde trabajó en el desarrollo de reacciones de resolución cinética dinámica combinando enzimas y metales de transición. En septiembre del 2005 se incorporó al grupo del Prof. Juan Carlos Carretero en la Universidad Autónoma de Madrid donde trabaja en el campo de la catálisis asimétrica. Es coautora de más de 25 publicaciones científicas en Química Orgánica y Organometálica.



Dr. Diego Peña, de la Universidad de Santiago de Compostela, por sus aportaciones en el área de la síntesis orgánica.

Datos biográficos: Diego Peña Gil obtuvo el título de Doctor por la Universidad de Santiago de Compostela en el año 2001, bajo la supervisión de Enrique Guitián y Dolores Pérez. Realizó estancias predoctorales en los grupos de Eric N. Jacobsen (Harvard University), Paul Knochel (LMU, Munich) y Antonio M. Echavarren (UAM). Durante los años 2002–2003 trabajó en catálisis asimétrica como *Investigador Marie Curie* en el grupo de Ben L. Feringa (Universidad de Groningen, Holanda), colaborando con el grupo de Johannes G. de Vries de la empresa DSM (Geleen, Holanda). En enero de 2004 se incorporó a la Universidad de Santiago de Compostela como *Investigador Ramón y Cajal*. Su investigación se centra en la catálisis homogénea metálica, la química de intermedios orgánicos, y la preparación de nanoestructuras orgánicas y materiales moleculares.



Dr. Jorge Ruiz, de la Universidad de Oviedo, por sus contribuciones a la Química Teórica

Datos biográficos: Jorge Ruiz Encinar se graduó en Química en 1997 en la Universidad de Oviedo donde, cuatro años más tarde, obtuvo su doctorado por su trabajo en la medida de relaciones isotópicas mediante ICP-MS, supervisado por los profesores A. Sanz-Medel y J.I. García Alonso. Entre 2002 y 2004 realizó un postdoc en el CNRS francés (Pau) bajo la supervisión del profesor R. Lobinski donde adquirió experiencia en el campo de la Bio-Inorgánica. Actualmente es Investigador Ramón y Cajal en el Dpto. de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo y su investigación se centra en la aplicación de la Espectrometría de Masas a estudios de especiación y proteómica y en el desarrollo de nuevas metodologías analíticas basadas en el uso de isótopos estables.



• **Premio Elhuyar-Goldschmidt**

Prof. Gernot Frenking, de la Universidad de Marburgo, por sus contribuciones a la Química Teórica

Datos biográficos: Gernot Frenking studied chemistry at the universities Aachen, Kyoto, and TU Berlin, where he received his Ph.D. in 1979. After obtaining his *Habilitation* in Theoretical Organic Chemistry at the TU Berlin in 1984, he moved to the U.S.A. Following one year as a Visiting Scientist in the group of Professor Henry F. Schaefer, III (1984–1985), at the University of California at Berkeley, he became a Senior Scientist at the Stanford Research Institute International at Menlo Park, California (1985–1989). In 1989, he returned to Germany and became an Associate Professor of Computational Chemistry at the Philipps Universität Marburg. In 1998, he was appointed Full Professor of Theoretical Chemistry. The main research area of the Frenking group is the application of theoretical methods for studying structure, reactivity, physical properties and bonding situation of molecules, particularly transition metal compounds. He uses quantum mechanical ab initio as well as density functional methods in conjunction with effective core potentials for the heavy atoms. At present he is also engaged in a thorough investigation of the nature of the chemical bond across the periodic table using an energy decomposition analysis (EDA). The EDA method makes it possible to quantify the contributions of covalent and classical electrostatic interactions to a chemical bond. It is also possible to estimate the strength of σ , π and δ bonding in multiple bonds. Prof. Frenking is the member of several Editorial Boards of scientific journals and has authored over 380 research articles.



• **Premio Catalán-Sabatier**

Prof. Clément Sanchez, de la Universidad París VI, por sus contribuciones a la Química de los Materiales Moleculares

Datos biográficos: Clément Sanchez was born in 1949 in Paris (France). He obtained a Ph.D. in Physical Chemistry from the University Pierre et Marie Curie in Paris in 1981 and did a postdoctoral training at the University of Berkeley in 1984 with the support of a NATO Fellowship. He was Professor at the prestigious Ecole Polytechnique between 1991 and 2003. Today, he is Director of Research at the CNRS, head of the CNRS-University Pierre et Marie Curie joint laboratory, named "Chimie de la Matière Condensée de Paris" and, head of the Nanochemistry Division of C'Nano Ile de France.

He currently leads a research group of a dozen of scientists and he is specialised in the field of chemistry and physical properties of inorganic and hybrid nanomaterials. His accomplishments in the hybrid materials' area are widely recognized as demonstrated by the fact he received the IBM award for materials science in 1988 and he was a recipient of the Société Chimique de France award for Solid State Chemistry in 1994. He also was the recipient of: the Silver Medal of the CNRS for chemistry in 1995, the Yvan Pueches prize from the French Academy of Science in 2000 and the CEA Lavoisier Medal in 2007. He is the co-author of over 300 scientific publications in scientific journals of strong impact and 12 book chapters and

more than 55 proceedings. He is co-editor of 14 books or proceedings related to the chemistry and properties of hybrid materials and has more than 29 patents. He has also over 80 invited lectures in International meetings and more than 100 invited seminars in academic or industrial research centres. The Web of Science Scientific Indicators shows that he is classified in the top 40 classification for Materials Science (he is the first French scientist). He has an *h* factor of 47 and belongs to the Thomson Scientific's ISI Highly Cited list.



• **I Premio Real Sociedad Española de Química–Royal Society of Chemistry**

Prof. David Leigh, de la Universidad de Edimburgo, por sus contribuciones a la Química de Máquinas Moleculares.

Datos biográficos: David Leigh was born in Birmingham (UK) in 1963 and obtained both his BSc and PhD from the University of Sheffield (the latter with Sir J Fraser Stoddart). After postdoctoral research with carbohydrate chemist David Bundle at the NRC of Canada in Ottawa (1987–1989) he returned to the UK as a lecturer at the then University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST). In 1998 he moved to the University of Warwick and in 2001 he moved again to take up the Forbes Chair of Organic Chemistry at the University of Edinburgh, one of the UK's oldest and most important universities. Leigh is one of only two chemists who currently holds one of the UK government's 5 year Senior Research Fellowship and he is also a Fellow of the Royal Society of Edinburgh, Scotland's National Academy of Science and Letters. His research achievements include the development of high yielding hydrogen bonding and metal template strategies to catenanes and rotaxanes which have enabled the synthesis of increasingly sophisticated functional molecules. In recent years his research group have made some of the first examples of synthetic molecular motors and have also interfaced their mechanical nanomachines with the outside world. In doing carrying out this work they have introduced key concepts such as ratcheting, statistical balance and escapement, from theoretical statistical physics into experimental synthetic molecular machine design. This year, as well as receiving the inaugural Royal Society of Chemistry–Real Sociedad Española de Química (RSC–RSEQ) Prize for Chemistry, Leigh was awarded the 2007 International Izatt-Christensen Award in Macrocyclic Chemistry, the most senior international award in supramolecular chemistry.

Discurso del Ministro del Interior Alfredo Pérez Rubalcaba



Alfredo Pérez Rubalcaba

Miembro de la Real Sociedad Española de Química y ministro del Interior del Gobierno de España.

Discurso pronunciado con motivo de la presentación del sello de Correos "Tabla periódica de elementos de Mendeléiev" en el centenario de la muerte de su creador, Dimitri Ivánovich Mendeléiev (1834–1907). Residencia de Estudiantes de Madrid, 1 de febrero de 2007.

Empezaré por donde se debe, los agradecimientos: a la Real Sociedad Española de Química, por acordarse de mí e invitarme; y por supuesto, por la idea de conmemorar el centenario de la muerte de Mendeléiev con la edición de un sello. A Correos, claro está, por emitir el sello y por acompañarnos hoy aquí. Es un gesto hacia la ciencia, que se agradece, aún más, en este año que el Gobierno ha declarado Año de la Ciencia. Y sobre todo, en este país, que a pesar de los discursos oficiales sigue siendo más metafísico que físico. Gracias también a la Residencia por acogernos. El compromiso de esta casa, que siento un poco como mía, con la ciencia está acreditado. Gracias, pues, una vez más.

Y después de los agradecimientos, una explicación a la pregunta que muchos de ustedes (realmente vosotros) se habrán hecho cuando recibieron la tarjeta de invitación para este acto ¿Pero, qué hace ahí Alfredo? Pues bien. Les podría decir que estoy aquí, como ha quedado claro, porque me han invitado. No les estaría engañando. También podría aducir que tengo mono de química, de facultad, de ciencia, de certidumbre

—sobre esto volveré al final—. Tampoco les estaría engañando. Les podría decir, en fin, que estoy aquí para salir un rato de allí. Tampoco sería mentira. ¿Cuál es la verdad? Para un químico es fácil de contestar: un híbrido entre estas tres opciones, léase formas canónicas. Cada una de las cosas que les he dicho describe una parte de la verdad. Pero, según nos enseña la teoría de la resonancia, a LA VERDAD sólo se puede aproximar uno considerando al tiempo las tres razones que he expuesto. Dicho en lenguaje vulgar: estoy aquí, pues, por las tres cosas. Un poco por cada una.

Y ahora viene una tercera consideración preliminar. Como les pasará a muchos de ustedes, dije sí en un ataque de entusiasmo, pero a medida que llegaba el momento empezaba a pensar ¿y ahora qué digo yo, quién me mandaría? Con el lío que tengo... Al final he resuelto hablar un poco de Mendeléiev y el sistema periódico, y aprovechar la ocasión para deslizar algunas reflexiones, pocas, sobre la química y la política, que algo tienen que ver. Al menos para mí.

Una primera confesión personal. A mí me gusta el sistema periódico. Probablemente porque soy muy desordenado, me apasiona el orden. Incluso en las cosas cotidianas. Me gustan, por ejemplo, los supermercados, con sus filas de latas y botellas y frascos, perfectamente alineados. Pues lo mismo me pasa con el sistema periódico. Tengo uno desde hace años enfrente de mí, en la mesa en la que trabajo en casa. Me lo trajo Pilar de un viaje a un tribunal de tesis en una de las Universidades de Barcelona. Un sistema periódico en catalán. Mientras escribía los mil discursos que tuve que hacer sobre el Estatuto de Cataluña siempre pensaba al verlo que había sido una especie de premonición. Tanto me gusta, que cuando salgo a la tribuna, a veces veo el hemicycle enfrente de mí como un sistema periódico. Y si lo pienso bien, tiene un cierto parecido. Empezando por la forma. El panorama desde la tribuna revela un notable parecido geométrico con el sistema periódico, como si lo viéramos con una de esas lentes de ojo de pez que se utilizan para hacer fotografías panorámicas. Pero hay más. Los diputados están ordenados por afinidades políticas. En general, los situados en los bancos de arriba son los más activos, revoltosos... algo que sucede también con los elementos del sistema periódico. Si, además, lo vemos con mis ojos, los de un diputado socialista, ojos subjetivos, las comparaciones pueden ir un poco más allá. A la izquierda están los metales alcalinos. Muy reactivos. Y, por ello, poco selectivos.

Pero sigamos. A la derecha los gases nobles. Inertes, no se mezclan, no reaccionan con nadie. No se juntan con nadie. Nobles o inertes. Aunque, como dice Primo Levi en su libro del sistema periódico, cabría plantearse que ni todos los nobles son inertes ni todos los inertes son nobles. En el centro, hacia el fondo, están los raros. Especies minoritarias, de nombres complicados, casi siempre de vida breve, muchas veces de reciente aparición. Y en el centro y a la izquierda, en el centro izquierda, los más numerosos, los restantes metales. ¿Lo van adivinando? Son la esencia de esta tabla periódica parlamentaria. Los metales han estado desde siempre, brillan, relucen, son densos y duros, refractarios y a la vez maleables. Sí, lo se. Subjetivo. Ya lo dije.

No solo me ha gustado el sistema periódico. También me ha interesado mucho el personaje al que hoy homenajeamos a través de este sello. Mendeléiev. He utilizado el término "*personaje*" deliberadamente, porque además de un gran científico, Mendeléiev fue una persona bastante singular. Hijo menor de una enorme familia, huérfano temprano en la remota Siberia; con una madre que lo adoraba y que lo sacrificó todo para que su hijo pudiera estudiar... Todo en la vida de Mendeléiev tiene tintes épicos. Hasta su aspecto, su larga barba rubia, su cabello leonado, contribuyeron ya en vida del químico a construir el mito. De hecho, puede decirse que él es quien da forma al estereotipo del científico un poco loco –que dice lo que piensa y hace lo que le viene en gana–, como alguien que se sitúa al margen de los convencionalismos sociales. Bastantes años antes de que Einstein –tal vez el ejemplo más característico– apareciera con su larga melena sacando la lengua, Mendeléiev ya se dedicaba a epatar a sus contemporáneos.

Hay una anécdota, que siempre se cita a propósito de él, y que creo que ilustra bien lo que trato de explicar. Como tal vez sepan, el primer matrimonio de Mendeléiev fue de conveniencia, se casó presionado por la familia. El químico nunca mostró gran entusiasmo por su esposa, pese a que tuvo con ella tres hijos. Cuando ya superaba los cuarenta años Mendeléiev se enamoró perdidamente de una joven pintora

que apenas tenía 17. Tras varios años de padecimientos amorosos, finalmente se casó con la muchacha sin haber formalizado el divorcio con su primera mujer, lo que ocasionó un considerable escándalo. Cuento la historia porque me interesa la respuesta que nada menos que el Zar de todas las Rusias le dio a quien se acercó a él para denunciar la bigamia del científico: "Él tiene dos esposas –dijo el Zar– pero yo tengo un sólo Mendeléiev". Lo que equivale a decir: él puede ser singular, transgredir las normas, porque es un sabio. Ya se sabe que esta gente es rara.

Al margen del mito, como científico, Mendeléiev representa muy bien los cambios que se estaban produciendo en una disciplina que sólo unas décadas antes, especialmente a partir de genios como Lavoisier, había comenzado a emanciparse del ámbito de lo irracional, de lo mágico para asumir procedimientos propiamente científicos. Habría que recordar que a comienzos del siglo XIX aún había, muy pocos pero había, que sostenían que la combustión de los materiales se debía a la presencia en su composición de un principio inflamable conocido como **flogisto**.

Mendeléiev pertenece a la nueva generación de químicos que sigue un método de trabajo científico, que basan sus juicios en la experimentación rigurosa y que se benefician de los logros de sus colegas, con los que intercambian conocimientos. En el siglo XIX los investigadores comienzan a poner en común sus hallazgos en publicaciones especializadas y en congresos, como el de Karlsruhe de 1860, que sería fundamental para Mendeléiev a la hora de construir su tabla periódica. De hecho, sin la revisión de los pesos atómicos de determinados elementos propuesta por Cannizzaro en este congreso, Mendeléiev no hubiera podido encontrar la pauta que ordena los elementos en su Tabla.

El gran mérito de Mendeléiev, y también de Meyer, fue descubrir que una clasificación de los elementos según su peso atómico revela la repetición periódica de algunas propiedades fundamentales. Pero, a diferencia del alemán, el químico ruso se atrevió a pronosticar la existencia de nuevos elementos en los huecos, aparentemente inexplicables, que dejaba su tabla, y anticipó las características que tendrían: su peso atómico, su valencia, su peso específico o su comportamiento ante los ácidos. Mendeléiev bautizó estos elementos como *eka-aluminio*, *eka-silicio* y *eka-boro*. Eka es un prefijo procedente del sánscrito que significa "uno". Mendeléiev detestaba el griego, el latín y, en general, las enseñanzas de corte clásico, no científico, que consideraba una pérdida de tiempo. De hecho, se le atribuye una frase según la cual, lo que Rusia necesitaba, más que un Platón, eran dos Newtons.

He dicho que tuvo suerte, porque estas predicciones, que en su época constituían todo un acto de soberbia, se corroboraron en el momento justo, cuando muchos mostraban escepticismo hacia sus tesis. Sin embargo, al principio algo no encajaba: cuando el francés Lecoq descubrió el *eka-aluminio*, al que llamó por razones obvias **galio**, determinó que el nuevo elemento tenía una densidad sensiblemente menor a la que había predicho Mendeléiev. Pero el ruso no rectificó, sino que, en lo que pareció un alarde de arrogancia, le dijo a su colega francés que repitiera la medida, porque sin duda, estaba equivocado. Efectivamente, Lecoq, no de muy buena gana, acabó por reconocer que sus primeras mediciones eran erróneas y que Mendeléiev tenía razón. El suspense que siguió a los otros dos hallazgos, el del **escandio** y el del **germanio**, no hizo sino reforzar la reputación de la que ya gozaba el científico ruso.

Por cierto que el galio, el escandio o el germanio no son los únicos elementos que llevan toponímicos digamos geográficos. Está el americio, el californio, el polonio que es el único elemento con el que tengo alguna relación en mi cargo actual. En la jerga política cabría decir que estos elementos llevan nombres simbólicos, nacionales, identitarios, lo que viene a demostrar que el nacionalismo, como los gases, ocupan todo el territorio posible, también el de la ciencia. Y ello me lleva a una historia de la que últimamente oigo hablar mucho en mi casa. La historia del wolframio, Pilar no me deja llamarlo tungsteno, que es uno de los pocos elementos descubiertos por dos españoles los hermanos Juan José y Fausto **Delhuyar**. Los hermanos Delhuyar eran naturales de Logroño (La Rioja), realizaron su descubrimiento en Vergara (Guipúzcoa) y lo hicieron en un crisol de Zamora. Al leer esta historia, una vez más, apareció mi deformación profesional. Riojanos, trabajando en Euskadi con un crisol de Zamora. Maragall hubiera dicho que es el mejor ejemplo de la España plural. Ibarretxe hubiera pedido que el elemento se denominara **euskadio**. Y Rajoy hubiera lamentado la escasa vena patriótica de estos dos logroñeses que bautizaron el elemento con un nombre alemán, en vez de recurrir al topónimo patriótico, **hispanio**.

Como ya he dicho, Mendeléiev tuvo suerte en sus predicciones y en que la magnitud de su hallazgo no se ensombreciera por sus errores, que existieron. Por ejemplo, fue muy escéptico respecto a la existencia de los gases nobles hasta que se comprobó que venían a confirmar su esquema. Se resistió, igualmente, a aceptar los descubrimientos sobre la estructura de la materia, del electrón o de la radioactividad. Mendeléiev pensó que contradecían su sistema periódico y reaccionó a la desesperada tratando de encontrar una justificación postulando la existencia de un nuevo elemento, el éter, que obviamente nunca se encontró.

En cualquier caso, con sus éxitos, los más, y sus errores, Mendeléiev representa como pocos personajes en la Historia el sueño del científico: encontrar las leyes que gobiernan los fenómenos de la naturaleza, el orden que subyace en el aparente caos que se nos ofrece ante los ojos. Explicar sus causas y, sobre todo, predecir su comportamiento.

Yo tengo que hacerles otra confesión: alguien, como yo, de formación científica pero que se dedica a la política no puede sino mirar con cierta melancolía, o envidia, por qué no decirlo, este reino de fenómenos predecibles, explicables, regidos por leyes inmutables, aunque uno no llegue a desentrañarlas.

Pero, por suerte o por desgracia, las leyes que rigen en la vida de los hombres no gozan de la hermosa simetría que

Mendeléiev descubrió en el reino de los elementos químicos. Nosotros somos en gran medida caóticos, y nuestros comportamientos no son tan predecibles.

En realidad, la naturaleza tampoco se corresponde con la idea que tenían los científicos del siglo XIX. Mendeléiev tuvo la suerte de vivir en un momento de certezas absolutas, de verdades rotundas. Poco después, gente como Heisenberg o Einstein vendrían a complicar las cosas. En muchas ocasiones no se puede hablar de certezas, sino de meras probabilidades. Todo se ha hecho endiabladamente complejo, y los científicos ya no pueden abarcar mucho si quieren llegar a alguna conclusión. Los éxitos ahora se obtienen en pequeñas parcelas, en ámbitos muy concretos y es casi imposible que los no iniciados comprendan su importancia. Cabría, pues, decir que política y ciencia, de alguna forma, convergen. Por algo más que las posibilidades, las dificultades mas bien, de predicción. También en política las certezas absolutas están de capa caída; y los grandes cambios, que también asustan. Hoy se practica lo que podríamos denominar ingeniería social fragmentaria. Les diré más. Yo creo que siempre ha sido un poco así. Nunca, ciencia y política, o si quieren, las pautas de comportamiento por las que se guían políticos y científicos, han estado completamente alejados. Apuntaré un último ejemplo de esta relación. Probablemente el éxito en política depende, como de ninguna otra cosa, de la capacidad para distinguir entre lo que Lenin llamaba táctica y la estrategia. Entre lo que un economista llamaría el corto y el largo plazo. Y un químico, el control cinético y el control termodinámico. Y créanme: distinguir entre la velocidad a la que suceden los acontecimientos y el final de los procesos, que en política siempre se mide en términos de estabilidad, es la clave del éxito de cualquier actuación política. Bueno, una de las claves. Que absoluto, hemos quedado en que no hay nada.

Hace mucho que han quedado atrás los tiempos en que un científico trabajando en un pequeño laboratorio podía cambiar toda una parcela de conocimiento. Fíjense: en el año 2006 se publicó la creación de cuatro átomos de un isótopo radiactivo relativamente estable del hasio, que es el elemento 108. La publicación es fruto del trabajo de 24 científicos en diez instituciones de diferentes países. Mendeléiev representa como ninguno la etapa heroica del científico solitario. En el aniversario de su muerte me parece muy hermoso que le rindamos homenaje nosotros, los españoles, ciudadanos de un país que rechazó con quijotesca elegancia la tentación de dar nombre a uno de los elementos de la Tabla Periódica.

Alfredo Pérez Rubalcaba

Ernesto Carmona, académico numerario de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales



El 25 de abril de 2007, el profesor Ernesto Carmona Guzmán, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla, fue nombrado académico numerario (medalla número 19) de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (RACEFYN). Dos años antes, el 25 de mayo de 2005, fue nombrado académico

electo. Su lección de ingreso versó sobre "Los metalocenos, arquetipo de familia química", un tema al que ha hecho contribuciones importantes en los últimos años.

Anales informaba en el número 1 de 2007, que el Prof.

Ernesto Carmona había sido galardonado con la distinción 'Sir Geoffrey Wilkinson Lectureship' para el bienio 2007/8, concedida por la Royal Society of Chemistry. En esta ocasión, damos cuenta de su incorporación a la RACEFYN, de la que son académicos un apreciable número de distinguidos químicos y socios de la RSEQ (Luis Gutiérrez Jodra, medalla número 31; Miguel A. Alario Franco, medalla número 42; Jesús Santamaría Antonio, medalla número 10; Luis Franco Vera, medalla número 3; José Elguero Bertolini, medalla número 8; Arturo Romero Salvador, medalla número 28 y Avelino Corma Canós, académico electo).

Anales felicita cordialmente al Prof. Ernesto Carmona por esta nueva distinción en su carrera científica.

Antonio Echavarren y Juan Carlos Carretero, autores destacados en la ACS



Juan Carlos Carretero y Antonio Echavarren

La revista *Journal of the American Society*, bajo el epígrafe **Get "The MOST"** ha ofrecido recientemente estadísticas de sus artículos con mejor acogida. Entre los tres artículos de los últimos dos años más citados en los últimos dos meses (Hot Papers from January 2007) aparece el siguiente del profesor Antonio Echavarren:

Intramolecular [4 + 2] Cycloadditions of 1,3-Enynes or Arylalkynes with Alkenes with Highly Reactive Cationic Phosphine Au(I) Complexes. Cristina Nieto-Oberhuber, Salomé López, and Antonio M. Echavarren. *J. Am. Chem.*

Soc.; **2005**; 127(17) pp 6178–6179; (Communication) DOI: 10.1021/ja042257t.

Se da la circunstancia de que en el mismo apartado de la revista *Organometallics* aparece en el primer lugar el siguiente, con coautoría de los profesores Antonio Echavarren y Juan Carlos Carretero:

Ligand Effects in Gold- and Platinum-Catalyzed Cyclization of Enynes: Chiral Gold Complexes for Enantioselective Alkoxylation. M. Paz Muñoz, Javier Adrio, Juan Carlos Carretero, and Antonio M. Echavarren. *Organometallics*; **2005**; 24(6) pp 1293–1300; (Article) DOI: 10.1021/om0491645.

En ambos casos se trata del único artículo de procedencia europea en la lista. La RSEQ se congratula de estos éxitos de sus socios y les felicita efusivamente, así como a sus colaboradores.

El Profesor A. Echavarren (ICIQ, Tarragona) fue Secretario General de la RSEQ (1999–2004) y ganó el Premio de Investigación en Química Orgánica de la RSEQ del año 2004. El Profesor Juan Carlos Carretero (UAM) ganó el Premio de Investigadores Noveles de la RSEQ de 1988.

Remitido por: **Pablo Espinet** (Universidad de Valladolid)

El Prof. Sanz-Medel premiado con la "Robert Kellner Lecture 2007"



El Profesor Sanz-Medel, Catedrático de Química Analítica de la Universidad de Oviedo, ha sido premiado con la "Robert Kellner Lecture 2007" que será impartida durante Euroanalysis XIV (Amberes, 9–14 de septiembre de 2007). Este galardón fue convocado en su segunda edición por la Division of Analytical Chemistry (DAC) de la

EuCheMs (antigua FECS). El primer galardonado fue el Prof. Ruzicka, de la Universidad de Washington (EE UU), que pronunció su conferencia en el marco del inolvidable Euroanalysis XIII, celebrado en septiembre de 2004 en Salamanca.

El jurado internacional nombrado por la DAC para esta edición (Profs. A. Townshend, W. Lindner, L. Niinisto, Y. Zolotov y M. Valcárcel, chairman) se encontró con un gran nivel científico de los 8 candidatos propuestos por las distintas sociedades europeas. Después de sucesivas votaciones, el Prof. Sanz Medel fue propuesto finalmente por unanimidad en atención a su decisivas contribuciones a la Química Analítica europea en la amplia variedad de campos donde ha destacado, tales como detectores atómicos y metodologías analíticas para análisis de ultratrazas, sensores ópticos moleculares, hibridaciones instrumentales y especiación en proteómica.

El acto en el que el Profesor Sanz-Medel pronunciará su conferencia y recibirá el homenaje de la Química Analítica europea tendrá lugar el día 13 de septiembre de 2007. Una introducción a cargo del Presidente de la Division of Analytical Chemistry de EuCheMS (Profesor B. Karberg), y la presentación del presidente del jurado precederán la conferencia del Profesor Sanz-Medel.

Currículum reducido

Alfredo Sanz Medel es Catedrático de Química Analítica en la Universidad de Oviedo desde 1982. Después de concluir su Tesis Doctoral en la Universidad de Zaragoza (1973) realizó una estancia post-doctoral en el Imperial College de Londres bajo la dirección del Prof. T. S. West. De vuelta a España, trabajó como Profesor Agregado de Química Analítica en la Universidad Complutense (Madrid). En octubre de 1978 pasó a formar parte de la Universidad de Oviedo donde, cuatro años más tarde fue nombrado catedrático.

Es autor o coautor de más de 460 publicaciones científicas internacionales, varias patentes y libros. Ha sido organizador de varios Congresos y es bien conocido como conferenciante, tanto en España como en el extranjero, del trabajo científico de su Grupo de Investigación en Oviedo.

Dicho Grupo es ya numeroso (en torno a 30 investigadores) y posee un gran prestigio internacional en Espectroscopía Analítica (<http://www12.uniovi.es/investigacion/spectro/>).

Su investigación actual se centra en cuatro líneas básicas:

a.- Nuevos Detectores Atómicos y metodologías para el análisis multielemental de ultratrazas, en particular el empleo de los Plasmas Espectroquímicos como fuentes para Emisión Atómica y, sobre todo para espectrometría de Masas (ICP-MS).

b.- Nuevos Sensores Moleculares, basados en técnicas de luminiscencia y fibra óptica para aplicaciones biomédicas y medioambientales. El desarrollo de sensores basados en medidas de Fosforescencia a Temperatura Ambiente (RTP) constituye un tema de investigación importante.

c.- Desarrollo de Técnicas Híbridas para el análisis de tóxicos metálicos y sobre todo para Especiación de los mismos

en muestras de interés biológico y medioambiental. Es de resaltar el uso de CG, HPLC y Electroforesis Capilar acopladas a Detectores de ICP-MS (incluyendo Cuadрупolos, Q-célula de colisión, Doble Enfoque y Tiempos de Vuelo).

d.- Desde la Especiación a la Proteómica, tratando de integrar MS molecular (MALDI-TOF y ESI-Q-TOF) con MS elemental (ICP-MS) para la caracterización de biomoléculas que contienen metales y semimetales. Todo el conocimiento acumulado sobre especiación de metales traza en biomoléculas esta siendo ahora utilizado en metaloproteómica y fosfoproteómica.

El Prof. Sanz-Medel ha sido presidente desde 1989 hasta

1998 del Grupo Espectroquímico Español de la Real Sociedad Española de Química y editor de las revistas científicas internacionales *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (6 años) y *Mikrochimica Acta* (3 años), así como miembro Asociado de la V Comisión de la IUPAC como experto en "Especiación".

Fue delegado español en la División Analítica de la IUPAC y de la revista *ICP Information Newsletter* (Massachussets, USA) y pertenece al *Advisory Board* de *Talanta* (Pergamon Press), *Spectrochimica Acta*, parte B (Elsevier) y *Monographs in Analytical Spectroscopy* (Royal Society of Chemistry, London). Es Editor de la revista europea *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (ABC) de Springer Verlag (Heidelberg, Alemania).

Olimpiada Científica de la Unión Europea. Marzo 2007



Se ha celebrado en Potsdam (Alemania) la 5ª edición de la Olimpiada Científica Europea, EUSO, con un importante éxito para España. Los dos equipos españoles participantes han conseguido una medalla de oro (3º puesto) y una de plata (14º puesto). El equipo laureado procede del I.E.S. Penyagolosa de Castellón, está formado por Victor López Ferrando, Neus Giner García y Oriol Flors Mas, y su profesor preparador ha sido D. Diego González Babiloni. El equipo merecedor de la plata estaba formado por Jaime Medina Manresa, Pedro Fernández Gaspar y Rodrigo Bellot Rodríguez, procede del Colegio Retamar de Pozuelo (Madrid) y su profesor preparador ha sido D. José Francisco Romero García.

La EUSO es una prueba experimental por equipos que se viene celebrando dentro de la UE desde 2003, en la que España ha participado desde su inicio, pero es el primer año que se alcanza el oro. En la edición 2007 han participado 29 equipos de 16 países de la UE. Los países pueden participar con un máximo de dos equipos (Alemania, Bélgica, Chipre, Eslovaquia, España, Estonia, Grecia, Holanda, Irlanda, Luxemburgo, Reino Unido, República Checa y Suecia) y Eslovenia, Letonia y Lituania, que han participado con un solo equipo. Total: 29 equipos de 16 países. También han asistido Austria y Bulgaria como observadores que se incorporarán a la competición en la próxima edición.

La impecable organización ha estado a cargo del Instituto de Pedagogía de las Ciencias Naturales de Kiel y la Universidad de Potsdam y las 221 personas participantes se han alojado en el Kongress Hotel de Potsdam, construido sobre el edificio histórico de la fábrica Zepelin.

Las pruebas, han versado sobre múltiples aspectos biológicos, químicos y físicos de la patata y del almidón, introducidos en Alemania desde la ciudad de Potsdam.

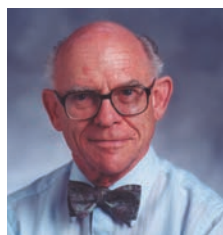
Los resultados se otorgan anónimamente, sobre las puntuaciones totales, adjudicando un 10-20% de medallas de oro, y un 25-30% de medallas de plata. Los resultados de oro y plata, este año han sido:

La edición 2008 de EUSO se celebrará en Nicosia (Chipre), y la del 2009 en Murcia (España), del 29 de marzo al 6 de abril de 2009.

| | | | |
|-------|-------------|----------|------------|
| ORO | Alemania | Equipo B | 166 puntos |
| | Alemania | Equipo A | 163,50 |
| | España | Equipo A | 154,75 |
| | Estonia | Equipo A | 153,75 |
| PLATA | Holanda | Equipo A | 153,75 |
| | Eslovaquia | Equipo A | 148,00 |
| | Lituania | Equipo A | 147,50 |
| | Letonia | Equipo A | 147,25 |
| | Irlanda | Equipo B | 143,75 |
| | Eslovaquia | Equipo B | 142,50 |
| | Estonia | Equipo B | 138,25 |
| | Irlanda | Equipo A | 138,00 |
| | Reino Unido | Equipo A | 137,75 |
| | España | Equipo B | 129,25 |
| | Holanda | Equipo B | 120,25 |



Prof. F. Albert Cotton (1930–2007) "Look for great things"



El pasado 25 de abril se celebró un homenaje en memoria del insigne profesor F. Albert Cotton, tristemente fallecido el pasado 20 de febrero. El acto, dirigido por el profesor Bruce E. Bursten, presidente electo de la Sociedad Americana de Química, tuvo lugar en el Teatro Rudder de la Universidad Texas A&M, a donde acudieron científicos de varios continentes. La lista de personalidades que tomaron la palabra estuvo encabezada por el profesor Lord Jack Lewis de la Universidad de Cambridge, a quien siguieron algunos antiguos colaboradores del profesor Cotton, entre los que se encontraba su mano derecha, el profesor Carlos A. Murillo, los profesores Richard D. Adams (Universidad de Carolina del Sur), Larry R. Falvello (Universidad de Zaragoza) y Evgeny V. Dikarev (Universidad de Albany), así como representantes de la universidad y su hija Jennifer. El programa continuó con una serie de conferencias que, bajo el título *El legado de Al Cotton visto a través de la química de algunos antiguos alumnos suyos*, impartieron figuras de la talla de Stephen J. Lippard (Instituto de Tecnología de Massachusetts), Tong Ren (Universidad de Purdue), Tobin J. Marks (Universidad de Northwestern) y Richard H. Holm (Universidad de Harvard). Esta conmemoración dio paso al simposio de la Medalla F. A. Cotton a la Excelencia en Investigación Química, que este año ha sido otorgada a la profesora Jacqueline K. Barton del Instituto de Tecnología de California. En el acto se mezclaron anécdotas divertidas con momentos realmente emotivos. Resultaba difícil creer que, uno de los artífices del resurgimiento de la química inorgánica en la segunda mitad del siglo pasado, y todavía en plena producción, una persona creativa, estimulante, vital y de una pasión contagiosa, ya no se encontrara entre nosotros.

Frank Albert Cotton nació el 9 de abril de 1930 en Filadelfia (Pensilvania). Su padre, ingeniero, murió cuando el pequeño contaba con tan solo tres años de edad. Se educó en su ciudad natal, donde cursó sus estudios superiores de química en las Universidades de Drexel y Temple. Posteriormente, ingresó en la Universidad de Harvard, donde trabajó en la química de ferroceno y otros metalocenos bajo la dirección del que más tarde sería galardonado con el Premio Nobel de Química (1973), el profesor Geoffrey Wilkinson. Una vez finalizado su doctorado (1955) se incorporó como profesor al Instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT), convirtiéndose a los 31 años de edad (1961) en el catedrático más joven de la historia de la institución. En 1972 se trasladó a la Universidad Texas A&M como *Robert A. Welch Distinguished Professor*, donde trabajó hasta el final de sus días como director del Laboratorio de Estructura Molecular y Enlace.

Su extensa actividad investigadora, plasmada en más de 1600 artículos científicos, abarca numerosas áreas de la química. Una de sus primeras aportaciones la constituye su contribución al descubrimiento de la fluxionalidad de los carbonilos metálicos, que cambió la visión estática que se tenía de las moléculas; o la elucidación del mecanismo de reorganización fluxional, que permitió explicar las propiedades de numerosas especies químicas, para lo cual empleó la entonces

novedosa técnica de la resonancia magnética nuclear. En su trabajo, el profesor Cotton trataba de emplear todos los medios científicos y tecnológicos a su alcance para la resolución satisfactoria de los problemas, lo que supuso en algunos casos un impulso al desarrollo y a la aplicación de técnicas concretas. Así se convirtió en uno de los mayores difusores de la utilización de la difracción de rayos X como herramienta de análisis. Cabe destacar como ejemplo, la determinación con alta resolución de la estructura tridimensional y el modo de acción de una importante nucleasa de *Staphylococcus* en el periodo 1965–68, cuando la resolución de proteínas se encontraba en la vanguardia de la biología molecular. No obstante, el tema de investigación al que dedicó mayor esfuerzo a lo largo de su vida científica comenzó poco tiempo antes, con el reconocimiento por primera vez de la existencia de un enlace doble en el agregado metálico (*cluster*) $\text{Cs}_3[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]$.

Este hecho abrió la puerta al descubrimiento entre 1963 y 1964 del enlace cuádruple entre átomos metálicos y al nacimiento de una nueva área de la química. Sus hallazgos cambiaron el marco conceptual sobre el que descansaba la química de la coordinación desde los tiempos de Alfred Werner (Premio Nobel de Química, 1913). Además de los estudios estructurales y de reactividad, supo también emplear los cálculos teóricos para arrojar luz y ayudar a entender la estructura electrónica y el enlace químico de los compuestos.

Otra faceta destacable del profesor Cotton la constituye su labor docente. Ya en 1962 publicó junto con el profesor Wilkinson *Química inorgánica avanzada*. Este libro, cuya sexta edición (1999) incorpora también como autores a los profesores Murillo y Bochmann, ha sido traducido a 15 idiomas. Muchos expertos consideran que esta obra ha sentado las bases de la química inorgánica moderna e incluso hoy día constituye una referente obligada en el área. En 1963, a partir de los apuntes de una asignatura que impartía en MIT, publica uno de sus libros preferidos: *La teoría de grupos aplicada a la química*, donde expone en términos rigurosos y a la vez sencillos para la audiencia científica general, las aplicaciones de esta teoría matemática a la resolución de problemas quimicofísicos. Ese mismo año publicó también la primera edición del libro *Chemistry, an investigative approach*, diseñado para la enseñanza secundaria. Más adelante, en 1976, apareció la primera edición del libro *Química inorgánica básica*, escrito también en colaboración con G. Wilkinson. Su trabajo como profesor abarca desde los niveles más elementales de la química hasta áreas de gran especialización. En 1982 se publica por primera vez *Multiple bonds between metal atoms*, escrito con el profesor R. A. Walton. La edición de 2005 incorpora a C. A. Murillo como coeditor. Estos libros constituyen revisiones en el campo de los compuestos con enlace múltiple entre átomos metálicos, donde Cotton fue pionero y actor principal en su desarrollo.

La formación de científicos es otra tarea en la que también sobresalió. Dirigió 118 trabajos de tesis doctoral y supervisó la labor de más de 150 investigadores posdoctorales. Entre sus colaboradores se encuentran siete españoles que han trabajado en su laboratorio: Pascual Lahuerta, Milagros Tomás, Mercedes Sanaú, Rosa Llusar, Francisco Barceló (fallecido en 1987), Isabel Pascual y Santiago Herrero. Otros dos antiguos

colaboradores suyos trabajan actualmente en universidades españolas: Larry R. Falvello y Salah-Eddine Stiriba.

El profesor Cotton fue miembro de la Academia Americana de Filosofía, la Academia Americana de las Artes y las Ciencias y de las academias nacionales de ciencias de Estados Unidos, Rusia, China, Reino Unido, Francia, India y Dinamarca. Fue nombrado doctor *honoris causa* por 29 universidades de todo el mundo, tres de ellas españolas: la Universitat de Valencia (1983), la Universidad de Zaragoza (1994) y la Universitat Jaume I de Castelló (2000). Sus logros también han sido reconocidos en innumerables ocasiones con premios, medallas y distinciones de todo tipo. Cabe destacar el Premio Wolf (2000), la Medalla Lavoisier (2000), la Medalla Priestley (1998), el Premio Robert A. Welch (1994), el Premio Paracelsus (1994), el Premio Rey Faisal (1990) y la Medalla Nacional de las Ciencias de EE UU (1982). Incluso dos galardones llevan su nombre: el Premio F. A. Cotton de Síntesis en Química Inorgánica, otorgado por la Sociedad Americana de Química, y la Medalla F. A. Cotton a la Excelencia en Investigación Química, ya mencionada.

Al, como era llamado por sus amigos y colegas más cercanos, era mucho más que un científico. Su pasión por la química no le impidió disfrutar de otras facetas de la vida junto a su esposa Diane (Dee), con quien compartió 47 años de vida en común y la educación de sus hijas Jennifer y Jane. Hablaba varios idiomas y le gustaba leer todo tipo de libros, viajar, montar a caballo, escuchar la segunda sinfonía de Mahler y degustar un Dom Perignon con los amigos en una buena comida. Su vasto legado es patrimonio de todos, pero a muchos, que tuvimos el privilegio de conocerle y trabajar con él, nos queda algo más: la pasión por adentrarse en terrenos inexplorados y profundizar con rigor en los cimientos de la ciencia, que transmitía, sobre todo, con su actitud. Esos valo-



res también se encontraban en sus consejos, como aquella frase tan suya: *Look for great things!*

Remitido por: **Larry R. Falvello**,
Departamento de Química Inorgánica,
Universidad de Zaragoza.

Santiago Herrero,
Departamento de Química Inorgánica,
Universidad Complutense.

Pascual Lahuerta,
Department de Química Inorgánica,
Universitat de Valencia.

Rosa Llusar,
Departament de Química Física i Analítica,
Universitat Jaume I de Castelló.

Constitución de la Red Europea de Jóvenes Químicos (EYCN)

Representantes jóvenes de trece sociedades europeas de Química, se reunieron en Berlín el pasado 1 de abril de 2007, para constituir la red europea de jóvenes químicos (European Young Chemistry Network). En esta reunión se elaboraron los estatutos de esta nueva asociación y se eligió el primer comité ejecutivo compuesto por los siguientes jóvenes químicos de varios países europeos:

Presidente: Csaba Janáky, de la Sociedad Química Húngara.

Secretaría (vicepresidenta): Emma Dunphy, de la Sociedad Química Suiza.

Tesorero: Dr. Juan Luis Delgado, de la Real Sociedad Española de Química.

Comunicación: Dr. Cristina Todasca, de la Sociedad Rumana de Química.

Relaciones con patrocinadores: Jens Breffke, de la Sociedad Química Alemana.

El objetivo de la EYCN, estipulado en los estatutos firmados en Berlín, es proporcionar una plataforma dentro del marco de EuCheMS donde los químicos jóvenes formen una opinión organizada y unida para presentar sus ideas relacionadas con ciencia y educación. Esta asociación promueve la interacción entre jóvenes químicos en la industria e instituciones académicas, para discutir problemas de interés común y elaborar nuevas iniciativas que contribuyan al desarrollo del



Primer comité ejecutivo de la EYCN.

conjunto de la sociedad europea. A través de esta red, los químicos jóvenes de toda Europa pueden contribuir a la promoción de la Química, incluyendo programas científicos en Química y ciencias moleculares así como otras áreas científicas y tecnológicas, por ejemplo nanociencia, ciencia ambiental y electrónica.

Remitido por: **Juan Luis Delgado de la Cruz**
Tesorero de la EYCN

Noticias científicas relevantes

Canibalismo molecular en la síntesis de la vitamina B₁₂

En la biosíntesis de la vitamina B₁₂ o cobalamina, se obtiene el ligando 5,6-dimetilbenzimidazol (dmb) por un procedimiento que hasta ahora no había sido establecido. Sin embargo, un grupo de investigadores del Instituto de Tecnología de Massachusetts y de la Escuela Médica de Harvard (EE UU) ha resuelto recientemente la estructura del enzima BluB que parece ser responsable de la síntesis del ligando dmb (*Nature* **2007**, *446*, 449–453).

Aunque los detalles mecanísticos del proceso de transformación de moléculas de flavina, provenientes de la vitamina B₂ o riboflavina, en dmb mediante la acción del enzima BluB no han sido determinados en su totalidad, la simplicidad del centro activo del enzima parece indicar que las moléculas de flavina reaccionarían con oxígeno molecular y serían desmanteladas mediante una serie de reacciones con agua. De este modo, el enzima BluB llevaría a cabo un acto de canibalismo molecular al destruir la vitamina B₂ para producir el dmb, componente esencial de la vitamina B₁₂ (Figura 1).

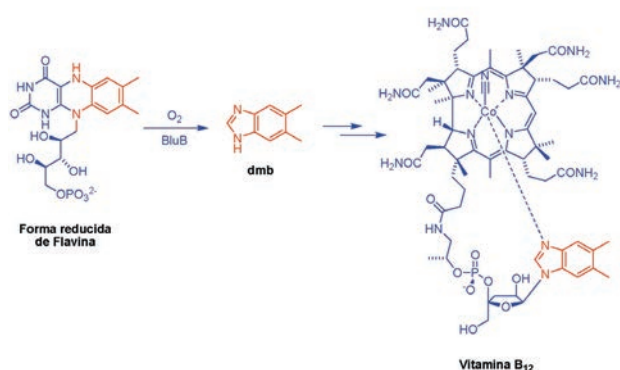


Figura 1. Esquema representativo de cómo moléculas de flavina son empleadas para sintetizar el ligando 5,6-dimetilbenzimidazol (dmb) de la vitamina B₁₂, que aparece representado en rojo.

Heterodímeros ciclopeptídicos como eficientes sistemas fotosintéticos artificiales

Los mecanismos de reacción que implican una transferencia electrónica en la naturaleza son especialmente difíciles de abordar. Para el estudio de la química fundamental de estos procesos ha sido preciso llevar a cabo la preparación de sistemas biomiméticos modelo más simples, mediante diferentes metodologías en Síntesis Orgánica. De este modo, la preparación de sistemas de tipo Dador-espaciador-Aceptor (D-s-A) capaces de imitar el proceso esencial de la fotosíntesis, constituye la base del desarrollo de diferentes dispositivos electrónicos moleculares.

En un trabajo de investigación reciente, los grupos de los Profés. Granja y Martín, de las Universidades de Santiago y Complutense de Madrid (España), han llevado a cabo, en colaboración con el grupo del Prof. Guldi (Universidad de

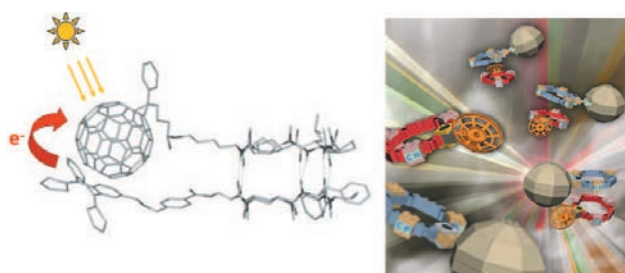


Figura 2. Transferencia electrónica fotoinducida en heterodímeros ciclopeptídicos funcionalizados con fragmentos dadores (derivados de tetratrafalvaleno) y fragmentos aceptores (derivados del [60]fullereno).

Erlangen, Alemania), la preparación de nuevas estructuras supramoleculares de tipo D-A y el estudio de sus propiedades de transferencia electrónica fotoinducida (*Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 5291–5294). En el estudio llevado a cabo por estos investigadores, se han preparado heterodímeros ciclopeptídicos funcionalizados con fragmentos dadores (derivados de tetratrafalvaleno) y fragmentos aceptores (derivados del [60]fullereno) unidos entre sí mediante interacciones por enlace de hidrógeno, entre fragmentos de serina, y de tipo van der Waals, entre ambos fragmentos electroactivos. (Figura 2). Tras la fotoexcitación, se observa la generación de un par radicalico con separación de carga con un tiempo de vida de 0,86 μ s en diclorometano. Este valor es muy superior al de sistemas covalentes análogos, e indica que sistemas basados en esta aproximación podrían resultar muy prometedores como modelos fotosintéticos artificiales o incluso en la preparación de dispositivos fotovoltaicos.

La tabla periódica sigue en continuo crecimiento

Cuando se cumplen 100 años de la muerte de Dimitri Ivánovich Mendeléiev, el químico ruso que ideó la famosa tabla periódica en 1869 y consolidó con su descubrimiento la Química como disciplina científica, todavía es posible descubrir nuevos elementos que mantengan la tabla periódica viva y en continuo crecimiento. A finales de 2006, reseñábamos la creación de tres átomos del elemento 118 por un equipo de científicos rusos y norteamericanos (*An. Quím.* **2006**, *102*(4), 85) y recientemente, se han obtenido dos átomos del elemento 112 (*Nature* **2007**, *447*, 72–75).

En esta ocasión, un equipo internacional de veinticinco investigadores suizos, rusos y polacos, daba a conocer que se

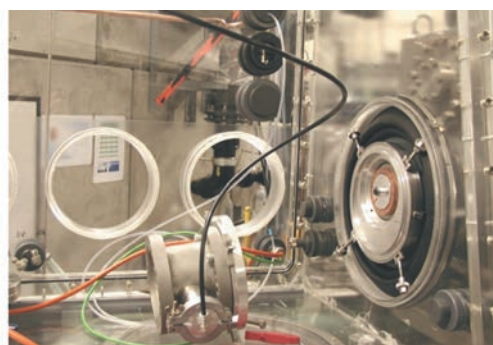


Figura 3. Fotografía en la que se observa el dispositivo experimental empleado para el bombardeo de núcleos de ²⁴²Pu con proyectiles de ⁴⁰Ca.

habían obtenido dos átomos del elemento superpesado de número atómico $^{283}112$, producidos al bombardear núcleos de ^{242}Pu con proyectiles de ^{40}Ca (Figura 3). Tras minuciosos estudios de adsorción sobre una superficie de oro, se ha comprobado, además, que el elemento 112 se comporta de modo similar al mercurio (situado justo encima en la tabla periódica) y no como el gas noble radón, como predecían cálculos teóricos anteriores.

Eficientes catalizadores poliédricos de platino obtenidos electroquímicamente

En muchos catalizadores, las regiones más activas se sitúan en los extremos, en los que la presencia de defectos favorece la actividad catalítica. Considerando este principio, Shi-Gang Sun, de la Universidad de Xiamen (China) y Zhong Lin Wang, de la Universidad Técnica de Georgia (EE UU), han desarrollado un método electroquímico para la preparación de nanocristales de platino con 24 caras, que han demostrado una potente actividad catalítica (*Science* **2007**, 316, 732–735).

Para la preparación de estas estructuras nanocristalinas, en primer lugar, se lleva a cabo la deposición de nanoesferas de platino sobre un electrodo de carbono amorfo, empleando un potencial constante. A continuación, mediante la combinación de potenciales de oxidación y reducción es posible transformar las esferas de Pt en pequeños poliedros (Figura 4).

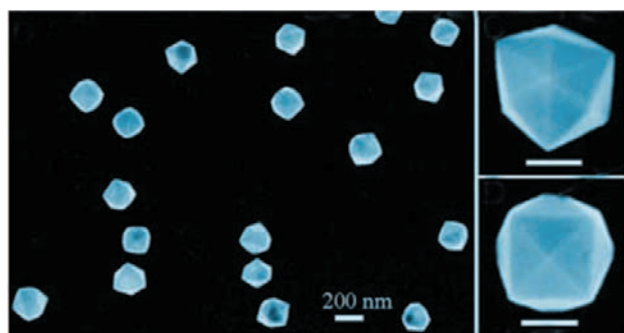


Figura 4. Nanocristales poliédricos de Pt obtenidos electroquímicamente.

Los nanocristales obtenidos mediante esta técnica muestran una elevada estabilidad térmica y, han demostrado una actividad catalítica cuatro veces superior a la exhibida por catalizadores comerciales para la oxidación de combustibles orgánicos como el ácido fórmico o el etanol.

El secreto del color púrpura

El compuesto que dio comienzo a la química orgánica industrial moderna, la mauveína o anilina púrpura, es más complejo de lo que en un principio se pensó, tal y como ha demostrado el equipo del Prof. Seixas de Melo, de la Universidad de Coimbra en Portugal (*Chem. Commun.* **2007**, DOI: 10.1039/b618926a).

Este descubrimiento ha sido llevado a cabo al realizar una nueva investigación sobre una de las muestras originales de mauveína sintetizada por Sir William Perkin en 1856, y comparar su composición con la del compuesto sintetizado por el equipo portugués. Ya en 1994, se comprobó como este colorante contenía dos tipos de moléculas, denominadas mauveínas A y B, que diferían en la presencia de dos o tres grupos

metilo en su estructura, respectivamente. Pero ha sido preciso recurrir a técnicas de HPLC para comprobar que la mauveína está compuesta por cuatro productos diferentes. Las dos nuevas estructuras aisladas y caracterizadas, son la mauveína B2, un isómero estructural de la mauveína B, y la mauveína C, que contiene cuatro grupos metilo (Figura 5).

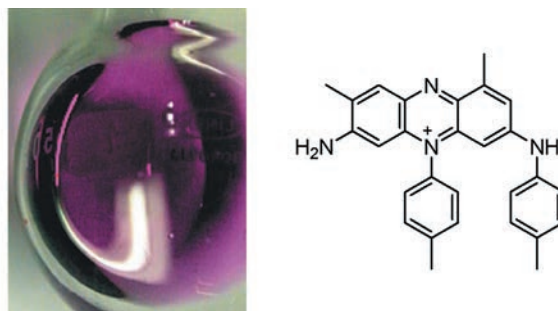


Figura 5. Estructura de la mauveína C, uno de los cuatro componentes del colorante sintetizado en 1856 por Perkin.

Identificación química de átomos en superficies

Un grupo de investigadores de la Universidad de Osaka (Japón), la Universidad Autónoma de Madrid (España), y la Academia de Ciencias de la República Checa (República Checa) ha demostrado, por primera vez, cómo la microscopía de fuerza atómica (AFM) puede ser empleada para la identificación química de átomos, de modo individual, sobre superficies a temperatura ambiente (*Nature* **2007**, 446, 64–67).

El microscopio de fuerza atómica emplea una punta afilada para escanear la superficie objeto de estudio. En modo dinámico, se conecta a un brazo móvil que produce una vibración diferente, en función de la distancia de la punta del AFM a la superficie de la muestra. En esta ocasión, el grupo de investigadores, ha considerado la interacción química existente entre la punta del AFM y una mezcla de silicio, plomo y estaño con una concentración conocida de cada tipo de átomos. Mediante la realización de varias medidas muy precisas, se ha comprobado que la interacción existente entre la punta del AFM y los distintos átomos es muy diferente, siendo el silicio el que se une más fuertemente a la punta del AFM y, con respecto a esta interacción, la punta del AFM se une con una intensidad 23% y 41% menor a los átomos de estaño y plomo, respectivamente (Figura 6). De este modo, cada átomo tiene una fuerza de interacción característica que sirve para su identificación.

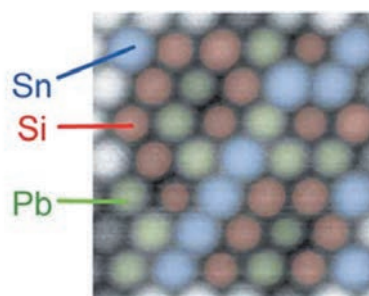


Figura 6. Mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) se pueden distinguir átomos de silicio, estaño y plomo sobre una superficie de Si (111).

El próximo paso será demostrar que esta metodología puede ser aplicada a una mezcla más compleja de átomos y

convertirse en una auténtica herramienta analítica para identificar átomos individualmente en superficies.

Radicales para organocatálisis

Mediante el empleo de especies radicalicas transitorias, el grupo del Prof. MacMillan en la Universidad de Princeton (EE UU) ha conseguido llevar a cabo un importante número de adiciones enantioselectivas a aldehídos (*Science* **2007**, *316*, 582–585).

Hasta ahora, la funcionalización de aldehídos en α se llevaba a cabo únicamente mediante el empleo de diferentes electrófilos, pero mediante la nueva metodología, puesta a punto por el equipo de MacMillan, es posible llevar a cabo la adición enantioselectiva de nucleófilos en posición α sin el empleo de metales. Así, por reacción de diferentes aldehídos con una amina quirale, que actúa como catalizador (Figura 7), se obtiene una enamina quirale que se oxida al correspondiente cation-radical, a partir del cual es posible llevar a cabo diferentes transformaciones catalíticas enantioselectivas como las representadas en la Figura 7. Recientemente, empleando una metodología análoga a la aquí descrita, el grupo del Prof. Sibi en la Universidad Estatal de Dakota del Norte (EE UU) ha descrito la oxiaminación de aldehídos en α (*J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4124–4125)

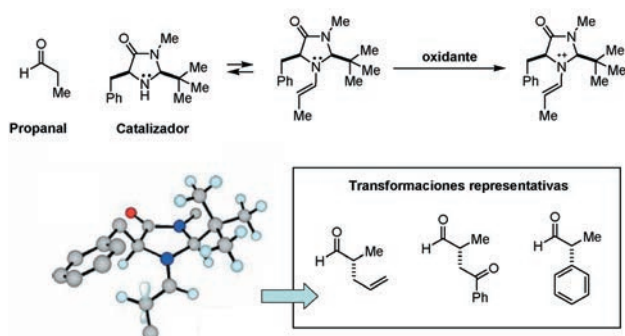


Figura 7. Reacciones de adición enantioselectivas a aldehídos mediante el empleo de catalizadores derivados de aminas quirales. El catión-radical de la enamina quirale formada (del que se representa su estructura) permite acceder a diferentes productos de adición en α .

La nanotecnología ayuda a la detección de huellas dactilares

Los investigadores Daniel Mandler, Joseph Almog y sus colaboradores de la Universidad Hebrea de Jerusalén (Israel) han puesto a punto dos interesantes métodos en los que mediante el empleo de la nanotecnología se mejora notablemente la detección de huellas dactilares llevada a cabo hasta la fecha (*Chem. Commun.* **2007**, 1142–1144).

El método actual para la detección de huellas consiste en rociar la superficie correspondiente con una disolución acuosa de nanopartículas de oro, estabilizada por iones citrato. En condiciones ácidas, las nanopartículas de oro se adhieren a las moléculas cargadas positivamente de la huella, y ésta es revelada empleando una disolución de iones plata. Sin embargo, la disolución de oro es bastante inestable y la técnica resulta difícil de reproducir en ocasiones.

En el trabajo desarrollado por los científicos israelitas, la disolución de nanopartículas de oro tradicionalmente emplea-

da, ha sido reemplazada por otra más estable, en la que las nanopartículas de oro se recubren con largas cadenas hidrocarbonadas y se suspenden en éter de petróleo. Los resultados muestran que con este nuevo método mejora visiblemente la detección de huellas, tal y como se muestra en la Figura 8.



Figura 8. Muestras de huellas dactilares obtenidas empleando la solución reveladora de plata tradicional (izquierda), y empleando nanopartículas de oro estabilizadas en el revelador de plata.

Los mismos autores han empleado, en el caso de substratos no porosos, nanopartículas de CdSe/ZnS en éter de petróleo, que pueden ser observadas al irradiarlas con luz UV.

Catálisis ácida en disoluciones básicas

En un trabajo de investigación reciente, llevado a cabo por Robert G. Bergman y Kenneth R. Raymond de la Universidad de California, Berkeley (EE UU) se demuestra que es posible emplear catálisis ácida en soluciones básicas, cuando se encapsula el reactivo en el interior de una jaula molecular ajustada electrostáticamente (*Science* **2007**, *316*, 85–88).

En el complejo tetraédrico soluble en agua representado en la Figura 9, se lleva a cabo la protonación de la molécula huésped atrapada dentro de la cavidad cargada de la estructura. Los investigadores de la Universidad de California han empleado la capacidad inducida por el anfitrión de la molécula huésped de aceptar protones, para llevar a cabo reacciones con catálisis ácida en medio básico. Así, en presencia de cantidades catalíticas del anfitrión, diferentes ortoformatos en disolución básica, son atrapados en su interior e hidrolizados tras la protonación. Estrategias similares podrían ser empleadas para llevar a cabo la hidrólisis de otras moléculas sensibles a la catálisis ácida en medio básico.

En el desarrollo de esta investigación, resulta particularmente atractivo el control que pueda ejercer sobre la selectividad de la reacción la capacidad del anfitrión para atrapar moléculas de un tamaño determinado.

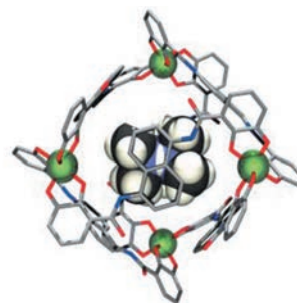


Figura 9. Complejo tetraédrico empleado para llevar a cabo reacciones de catálisis ácida en medio básico.

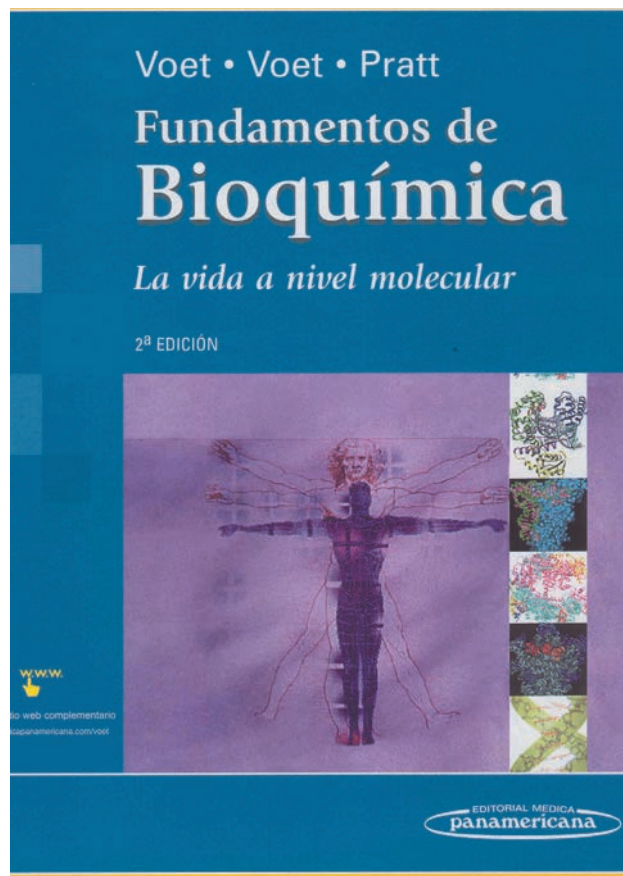
Fundamentos de Bioquímica. 2ª Edición

Si era difícil mejorar los textos de Bioquímica disponibles durante la última década, esta segunda edición de *Fundamentos de Bioquímica* lo ha conseguido. Y no sólo por el considerable esfuerzo empleado en la actualización del texto sino por la extraordinaria presentación formal del volumen. Uno de los factores decisivos que enriquecen la edición es la incorporación de valiosas herramientas complementarias, como son los recursos multimedia y la posibilidad de interacción del lector con el concepto, factores que conducen inexorablemente a una inestimable mejora pedagógica.

Dentro de un diseño clásico –a menudo no puede ser de otra forma – para un texto de Bioquímica, se aborda, después de dos breves capítulos introductorios, en primer lugar, y a través de siete lecciones, una descriptiva eminentemente molecular de los componentes celulares más significativos: nucleótidos, proteínas, carbohidratos y lípidos, que vienen salpicados por esenciales discusiones funcionales. Después de dos lecciones dedicadas a las enzimas, con los conceptos termodinámicos, mecanísticos e incluso metodológicos perfectamente entrelazados, así como los referentes a la cinética y la regulación, se abre la materia a los aspectos más dinámicos de la Bioquímica y Biología Molecular: las amplias partes IV y V dedicadas al metabolismo y a la actividad génica, respectivamente, culminan la enseñanza de este manual.

El texto es esencialmente directo y conciso, sólido y amable, ordenado en secciones numeradas y a su vez subclasificadas por letras, lo que permite una disposición mental y ubicación continua dentro del contexto general de cada lección. Los capítulos contienen un apéndice con secciones dedicadas a Resumen, Bibliografía, Términos clave, Ejercicios de repaso y Problemas, que facilitan el mejor aprendizaje del material presentado en la lección. De manera muy acertada, porque amenizan e informan sin romper el hilo de la lección, se han incluido tres tipos de Recuadros específicos en los que se nos presentan "Perspectivas de la Bioquímica", numerosas correlaciones clínico/bioquímicas en "Bioquímica de la salud y la enfermedad", así como perfiles biográficos y anécdotas profesionales en "Caminos del descubrimiento". La calidad y novedad de las referencias científicas propuestas –muchas de ellas publicadas en años posteriores al 2000– hablan a favor del enorme esfuerzo de actualización que ha ocupado a los autores.

Las imágenes desbordan al lector confiriéndole todas las alternativas posibles para la mejor comprensión de lo narrado. Se trata, quizás, del punto culminante del manual: muchas figuras cedidas por los investigadores originales, numerosos esquemas de diseño propio, estructuras proteicas con su referencia clave en los bancos de datos, etc. Además, los materiales complementarios nos proporcionan –a través de "Exploraciones guiadas", "Ejercicios interactivos", "Kinemages" o "Figuras animadas"– multitud de imágenes



que podemos explorar personalmente y con las que se puede interactuar; o bien presentaciones y esquemas animados, algunos con su propia explicación sonora (en inglés).

Finalmente, la edición incluye un verdadero catálogo de bases de datos dentro de la excelente sección de "Ejercicios de Bioinformática" incitando a la consulta y facilitando el uso de estas herramientas así como de programas disponibles por Internet para el manejo de esos datos. Un "Glosario de términos" y "Soluciones de los problemas" completan esta magnífica edición de un clásico. Para el docente, la página web del libro ofrece un banco de preguntas y presentaciones en PowerPoint de los capítulos, facilitando así su utilización pedagógica. Confiesan los autores, en el Prefacio del libro, que uno de los objetivos de esta edición ha consistido en "fomentar un sentimiento de admiración por la química de la vida" y, en nuestra opinión, a buen seguro que lo han de lograr.

Remitido por: **Rosalía Rodríguez**,
Catedrática de Bioquímica y Biología Molecular,
Universidad Complutense de Madrid

Normas de publicación de la revista *Anales de la Real Sociedad Española de Química*

Definición de la revista

La revista *Anales de la Real Sociedad Española de Química* (incluida en ICYT y DIALNET) publica trabajos científicos originales, especializados o de revisión, de divulgación en el campo de la química que sean de calidad, actualidad e interés para la mayoría de los profesionales de la docencia, investigación y de la industria química. Nuestra revista presta una atención especial a la "Química y Medio Ambiente", por lo que los trabajos científicos divulgativos en este campo serán igualmente considerados. Serán también bienvenidos aquellos trabajos sobre historia y didáctica de nuestra disciplina, así como los dedicados a la docencia teórica y práctica de la química en cualquiera de sus niveles educativos.

Instrucciones a los autores

(www.rseq.org/pdfs/anales/NormasPublicacionAnales.pdf)

La revista *Anales* se edita trimestralmente. Los artículos son publicados en español y deben presentar una extensión máxima de 17 páginas con interlineado de 1,5 líneas (incluida la primera página), lo que se corresponde con 8 páginas en la edición impresa de la revista.

Las contribuciones a *Anales* deben ser remitidas empleando el servicio de envío telemático disponible a través de la página web de nuestra sociedad (www.rseq.org/manuscritos.htm). Los manuscritos deben presentarse en un solo archivo (con el texto en una columna e interlineado de 1,5 líneas), que incluya en la primera página, el título, una fotografía, filiación y dirección del/de los autor/es, cinco palabras clave en español e inglés, y un resumen de 100 palabras como máximo, también en ambos idiomas. Todas las figuras, tablas, esquemas y gráficos deberán presentarse integrados en el texto. El formato recomendado es el pdf, aunque también se aceptan archivos con formatos tipo doc o rtf.

El editor enviará el manuscrito a dos revisores externos a la revista cuyas observaciones se trasladarán al autor para la reescritura del original.

Para la preparación de los manuscritos se recomienda el empleo de la plantilla de MSWord disponible en nuestra página web (www.rseq.org/pdfs/anales/PlantillaManuscritosAnales.pdf). En nuestra web también existe a disposición de los autores un artículo que puede ser empleado como modelo para la preparación de manuscritos: www.rseq.org/pdfs/anales/ArticuloModeloAnales.pdf.

Tras el proceso de revisión, para la confección final de los artículos, se requerirá a los autores que remitan la versión definitiva del texto, tablas, y leyendas para los esquemas y figuras en formatos doc o rtf. Las figuras, tablas, esquemas y gráficos deberán remitirse en formato tiff en archivos separados.

En el proceso de envío telemático de los manuscritos es conveniente adjuntar una carta al editor (en formatos doc, rtf o pdf) en la que se incluya la información de contacto del autor principal y el tipo de contribución a *Anales* (Investigación Química, Química y Medio Ambiente, Aula y Laboratorio de Química o Historia de la Química). Es competencia del autor principal el informar al resto de los autores del estado de recepción, revisión o publicación del manuscrito. El autor principal de un artículo en *Anales* recibirá tres copias de la edición impresa del número de la revista donde aparece su artículo y la versión electrónica final del mismo en formato pdf.

Se recomienda encarecidamente a los autores que envíen propuestas atractivas para la portada de la revista (formato tiff).

El empleo del servicio telemático agiliza considerablemente el proceso de publicación en *Anales*, pero si por algún motivo no se pudiera utilizar, los manuscritos también pueden enviarse vía correo electrónico (lourdes.lozano@rseq.org) o a la dirección postal de la Real Sociedad Española de Química.

Preparación del manuscrito

Se recomienda la preparación de manuscritos empleando un margen de 2 x 2 x 2 x 2 cm en el perímetro de cada página, interlineado: 1,5 líneas, y el tipo de letra Arial 11. La numeración de las páginas es esencial, los números de cada página deben aparecer en el margen superior derecho de la misma. Los manuscritos deben respetar las siguientes secciones en la medida de lo posible: título, filiación de los autores, fotografía de los autores, palabras clave (español e inglés), resumen (español e inglés), introducción, exposición del trabajo, conclusiones, agradecimientos y bibliografía.

Primera Página. En esta página debe aparecer el título del manuscrito, los nombres de los autores, sus fotografías, filiación, dirección postal completa, y dirección de correo electrónico del autor principal o de contacto, que se puede identificar mediante un asterisco. También se incluirán en esta primera página cinco palabras clave y un resumen de un máximo de 100 palabras, en español e inglés.

Texto. Deberá incluir referencias relevantes al tema que se presenta y su exposición se hará de modo que resulte atractivo y divulgativo. En la mayoría de los artículos se sugiere a los autores comenzar con una visión global del tema tratado para finalizar considerando los aspectos más particulares de la investigación presentada.

Tablas. Deben numerarse consecutivamente y situarse a continuación del texto donde se mencionan. En la parte superior de cada tabla, debe aparecer un título que describa su contenido, sin necesidad de recurrir al texto (tipo de letra: Arial 9). Si se necesita especificar algún detalle se puede indicar como nota al pie.

Figuras. Todas las figuras o esquemas deben mencionarse en el texto en orden consecutivo y numerarse adecuadamente. Deben situarse detrás del texto. Cada figura debe presentar una leyenda debajo que indique el número de figura correspondiente y una pequeña descripción, preferentemente de no más de cuatro líneas (tipo de letra: Arial 9). Si es posible, las figuras se deben preparar para su reducción posterior al formato de una columna (8,5 cm de anchura) y considerar, que el ancho máximo, en formato de dos columnas, es de 17,5 cm.

Bibliografía. En el texto, los números deben aparecer entre corchetes y como superíndices (por ejemplo, Wittig^[1]) y si procede, después de las marcas de puntuación. Los títulos de los artículos deben abreviarse de acuerdo al Chemical Abstract Service Source Index (CASSI) [en caso de duda, consúltese: www.isiknowledge.com/help/A_abrvjt.html] y seguir el estilo general de las revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química. Las referencias a la revista *Anales de la RSEQ* deben citarse del modo siguiente, por ejemplo: García-Martínez.^[2] A continuación, se muestran algunos ejemplos de cómo deben citarse referencias en *Anales*:

Artículos de revistas

- [1] a) B. M. Trost, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2405–2412; b) H. J. Ache, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1–20.
[2] J. García-Martínez, *An. Quím.*, **2006**, *102(1)*, 11–18.

Libros

- [3] D. Tullius in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 5 (Eds.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, K. S. Suslick), Pergamon, Oxford, **1996**, pp. 317–343.

Para aspectos más específicos relacionados con la presentación de parámetros físicos o ecuaciones, nomenclatura, análisis de estructuras cristalinas, o cálculos teóricos, se recomienda a los autores seguir las normas generales de publicación de la revista *Chemistry—A European Journal* (www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/jabout/26293/2111_guideline.html).



Se ha ampliado el plazo de envío de comunicaciones hasta el 31 de Mayo del 2007.

<http://80.25.173.110/www/quimica2007/>



Sede del Congreso

CAMPUS DE TOLEDO

Fabrica de Armas
Antigua Fábrica de Armas
Avda. Carlos III, s/nº
45071 – Toledo
www.uclm.es/to/MAmbiente/index.htm

La XXXI Reunión Bienal de la RSEQ tendrá lugar en el Campus Tecnológico de Toledo, en la Antigua Fábrica de Armas de Toledo. La Fábrica de Armas de Toledo fue cedida a la Universidad de Castilla-La Mancha en 1998 para la instalación del Campus Tecnológico.

El Campus Tecnológico de la Fábrica de Armas está situado a un kilómetro y medio de la popular Puerta de Bisagra, en Avda. Carlos III. La Reunión Bienal tendrá lugar en varios edificios del campus: Salón de “Envases de Cartón”, edificio Sabatini y Edificio 10.

Comité Organizador

Presidente: Fernando Langa de la Puente

Vicepresidentes:

Antonio Antiñolo García

María José Ruiz García

Tesorería: Pilar de la Cruz Manrique

Secretaría: Rosa del Carmen Rodríguez Doimeadios

Vocales:

Antonio de la Hoz Ayuso

José Albadalejo Pérez

Rosa Fandos París

Jesusa Rincón Zamorano

Ana María Rodríguez Cervantes

María José Gómez-Escalonilla Romojaro

Nuria Rodríguez Farinas

Francisco Javier Guzmán Bernardo

Comité Científico

Presidente: Antonio Otero (UCLM)

Vicepresidente: Félix Jalón (UCLM)

Secretario: Jesús Jiménez-Barbero (CIB-CSIC)

Vocales:

Paula Bosch (ICTP-CSIC)

Enric Brillas (UB)

Santiago García-Granda (UOVI)

José M^a González-Calbet (UCM)

Fernando Langa (UCLM)

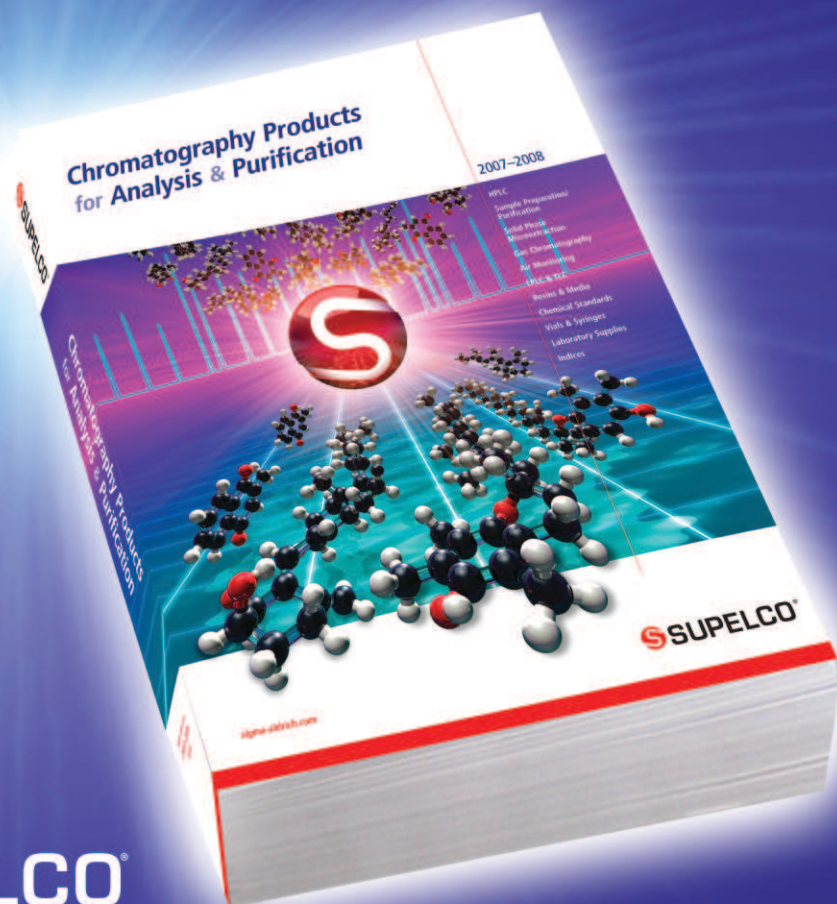
Angel Ríos (UCLM)

Rafael Vangrieken (URJC)

Contacto

GRUPO PACÍFICO
Av. Cesar Augusto 3, 8ªA
50006 Zaragoza
Telf: +34 976 435 857
Fax: 976 280 740
biennial2007@pacifico-meetings.com
www.pacifico-meetings.com

NEW! 2007-2008 Supelco Catalogue



S SUPELCO®

- *Thousands of Chromatography Products for Analysis & Purification*
- *Hundreds of **NEW** Applications*
- *Request Your **NEW** Supelco Catalogue Today at:*

sigma-aldrich.com/supelco-catalogue



SIGMA-ALDRICH