

# ANALES

de la Real Sociedad Española de

# QUIMICA

ISSN 1575-3417

VOLUMEN

103

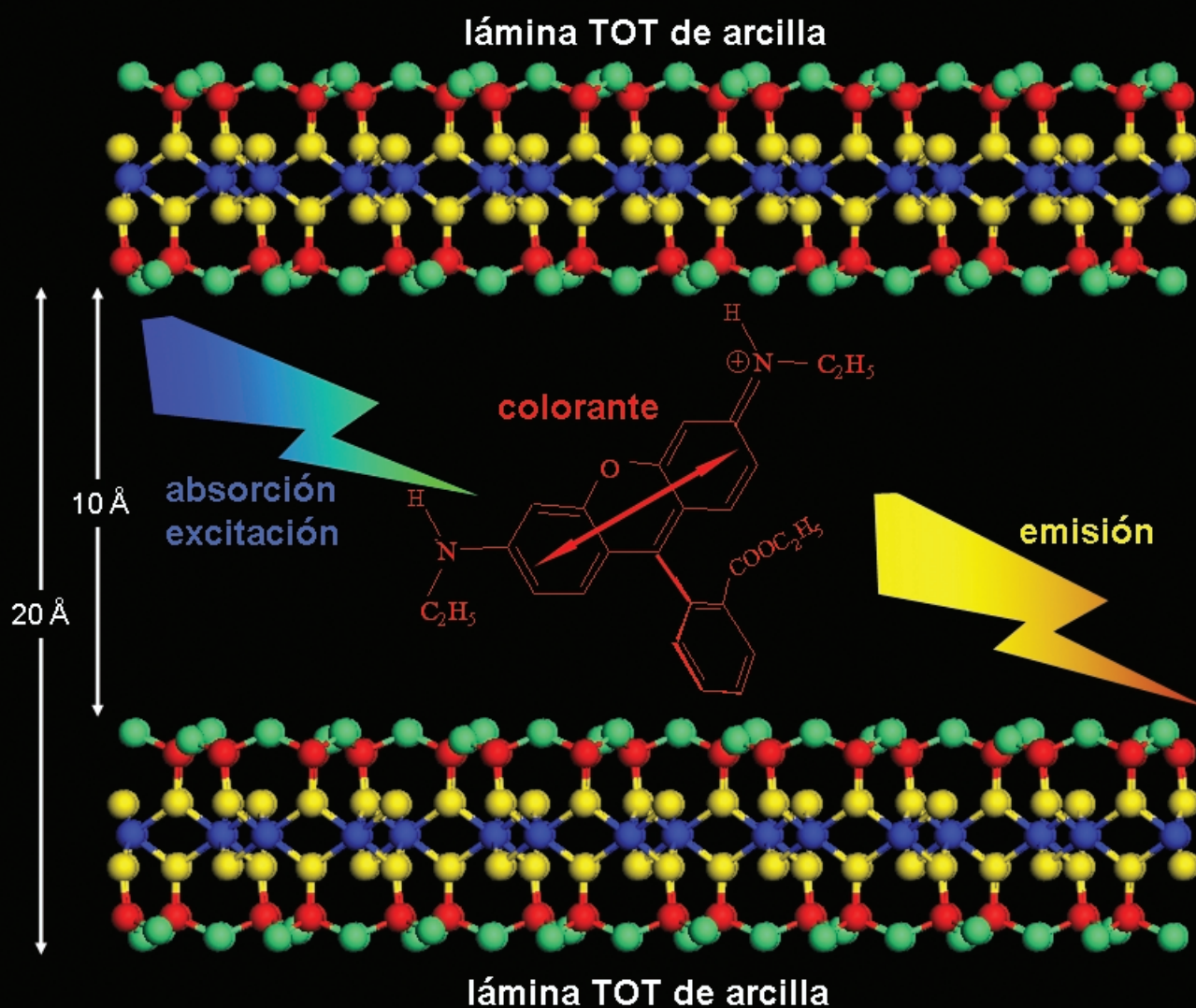
Número 3

Segunda época

JULIO-SEPTIEMBRE

2007

[www.rseq.org](http://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

### Tesorera

Paloma Yáñez-Sedeño Orive

### Editor General

Pascual Román Polo

### Vocales

Ana Carmen Albéniz Jiménez

Marta Bruix Bayés

Juan Carlos Carretero

Gonzálvez

M.<sup>a</sup> Ángeles Monge Bravo

Pedro J. Pérez Romero

José Manuel Pingarrón Carrazón

Miguel Ángel Sierra Rodríguez

### Ex-Presidente

Luis Antonio Oro Giral

### Presidentes de Secciones Territoriales

#### Alicante

Miguel Yus Astiz

#### Aragón

Concepción Gimeno Floria

#### Asturias

Marta Elena Díaz García

#### Cataluña

Juan Bertrán Rusca

#### Castilla – La Mancha

Félix Angel Jalón Sotes

#### Extremadura

Vacante

#### Galicia

Carlos Saa Rodríguez

#### Granada

Juan Manuel Salas Peregrín

#### Islas Baleares

Vacante

#### Islas Canarias

Miguel Angel Estesio Díaz

#### La Rioja

Pedro J. Campos García

#### Madrid

Otilia Mó Romero

#### Málaga

Juan Teodomiro López Navarrete

#### Navarra

Vacante

#### País Vasco

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

#### Salamanca

Miguel Ángel Bañares Muñoz

#### Sevilla

Manuel Gómez Guillén

#### Valencia

Gregorio Asensio Aguilar

#### Valladolid

Rafael Pedrosa Saez

### Presidentes de Grupos Especializados

**Adsorción** Julián José Garrido Segovia

**Calorimetría** José M.<sup>a</sup> 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.<sup>a</sup> 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

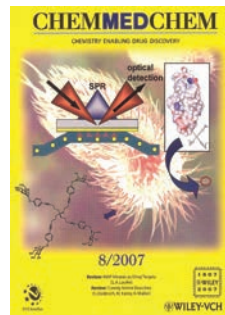
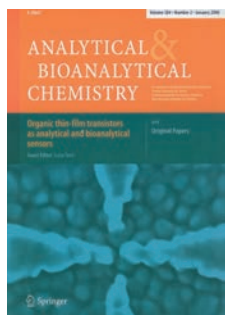
**Termodinámica** Jaime Amorós Arnau

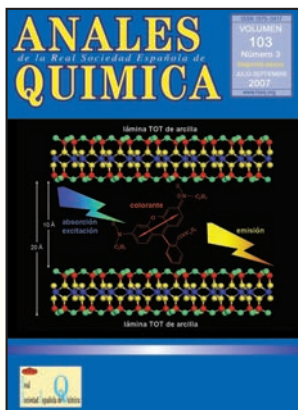
### Representantes

ANQUE Baldomero López Pérez

RSEF Enrique López Cabarcos

## Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química





Absorción, excitación y emisión fluorescente de un colorante intercalado entre dos láminas TOT de arcillas

## 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

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 3 • Segunda época • Julio-Septiembre 2007

### SUMARIO

Editorial / Pascual Román Polo 4

#### Investigación Química

Fotorrespuesta de colorantes fluorescentes intercalados en películas ordenadas de arcillas / Virginia Martínez, Fernando López 5-13

Teoría de la evolución química. Tholins: materia orgánica ubicua en el universo / Marta Ruiz, César Menor 14-22

Caracterización de la reactividad intrínseca de los halobencenos en el modelo conceptual de la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) / José Luis Moncada, Guillermo Salgado 23-27

Avances tecnológicos en la lucha contra la corrosión de materiales compuestos de aluminio / Raúl Arrabal, Fernando Viejo, Angel Pardo, María Merino 28-35

#### Química y Medio Ambiente

Química analítica de procesos: Aplicaciones de la espectrometría de masas al análisis ambiental / A. Muñoz, Catalina Bosch, Fuensanta Sánchez 36-47

#### Aula y Laboratorio de Química

El fenómeno de promoción electroquímica y su aplicación a la catálisis / Antonio de Lucas Martínez, José L. Valverde, Fernando Dorado, Antonio de Lucas Consuegra 48-53

Los trabajos prácticos en la construcción del conocimiento en Química / M.ª Elvira González 54-58

#### Historia de la Química

Ingeniería química en España: los orígenes (1850-1936) (II) / Ángel Toca 59-66

#### Noticias de la RSEQ, Científicas Relevantes y Reseña de Libro

Noticias de la RSEQ / Publicada la nueva edición del *Libro Rojo* de nomenclatura inorgánica de la IUPAC • XXXI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (Toledo, 9-14/9/2007) • El Prof. Nazario Martín Premio DuPont de la Ciencia 2007 • La IUPAC celebra su Asamblea General y Congreso Mundial en Turín (4-12/8/2007) • En recuerdo del Prof. Xavier Solans (1949-2007) • Jornada sobre aprendizaje activo de la Física y la Química • Emilia Currás condecorada por el Gobierno de Colombia (Bogotá, mayo de 2007) • Primer Premio Nanomatmol 2006. Grupo Especializado de Nanociencia y Materiales Moleculares • VIII Escuela Nacional de Materiales Moleculares (Estepona, 20-27/5/2007) • ICIQ Summer School 2007: New Frontier of Organic and Inorganic Chemistry • El sello de Correos conmemorativo de la muerte de Mendeléiev en *Chemistry International* • Escuela de Verano sobre Historia de la Química (Logroño, julio de 2007) y Concurso de diseño de la tabla periódica 67-76

Noticias Científicas Relevantes 77-80

Reseña de Libro 81-82

## EDITORIAL



Podemos constatar que la química española goza de buena salud, a tenor de la elevada asistencia de científicos nacionales y extranjeros a la XXXI Reunión Bienal de la RSEQ (Toledo, 9–14 de septiembre de 2007) –se superaron los 700 participantes–, que contribuyeron con más de cuarenta conferencias invitadas, por encima de las cien comunicaciones orales cortas, más de cuatrocientos carteles y dos mesas redondas, además de las cinco conferencias plenarias. Nos consta el denodado

esfuerzo realizado por los miembros de los Comités Organizador y Científico en su preparación y desarrollo, a quienes agradecemos su minucioso trabajo tanto en su aspecto científico como organizativo.

La RSEQ ha alcanzado 3.077 socios en sus tres categorías –individuales (2.246), jóvenes (787) y profesores de instituto (44)–. Los jóvenes químicos españoles se van acercando cada vez más a nuestra Sociedad, lo que representa un futuro prometedor para la misma y hay que constatar que sus colaboraciones en *Anales* son de alto nivel y muy apreciadas. Sin embargo, tenemos la asignatura pendiente de los profesores de enseñanza secundaria a quienes debemos animar para que se incorporen a la RSEQ.

La Real Sociedad Española de Química está participando muy activamente en la Asociación de Revistas Europeas, que en colaboración con Wiley-VCH publica las siguientes revistas: *CHEMBIOCHEM*, *CHEMMEDCHEM*, *CHEMSUSCHEM*, *Chemistry-A European Journal*, *European Journal of Inorganic Chemistry* y *European Journal of Organic Chemistry*. Estas revistas que aparecen anunciadas en el interior de la portada de *Anales* gozan de un gran prestigio científico como viene avalado por sus nuevos índices de impacto del año 2006: *CHEMBIOCHEM* (4,100), *CHEMMEDCHEM* (sin datos), *CHEMSUSCHEM* (de próxima aparición, sin datos), *Chemistry-A European Journal* (5,015), *European Journal of Inorganic Chemistry* (2,704), *European Journal of Organic Chemistry* (2,769). La RSEQ es también copropietaria de la revista *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2,591) que publica Springer y está participando en la revista *Physical Chemistry Chemical Physics* (PCCP) (2,892), publicada por la *Royal Society of Chemistry*. En el ámbito de la Química Física, se ha constatado la poca participación de los científicos españoles en artículos de la PCCP. Desde la RSEQ, animamos a nuestros asociados y colaboradores a considerar la publicación de sus resultados en estas revistas.

En el editorial del número 2 (abril-junio) de 2007 de la revista *Anales* dábamos cuenta de que la Comisión de Publicaciones se había propuesto alcanzar en un plazo de seis meses 28 parámetros –tres por encima de los mínimos requeridos– para cumplir las normas de calidad editorial exigibles a una revista científica. Sometido el citado número a la valoración de expertos del CINDOC, el pasado 25 de junio, su Director –D. Luis Manuel Plaza– nos informaba de lo siguiente: "El CINDOC ha evaluado la calidad editorial de la revista **Anales de la Real Sociedad Española de Química**" aplicando los parámetros establecidos en el proyecto Latindex (Directorio Latindex de Publicaciones científicas seriadas de América Latina, Caribe, España y Portugal) **y el resultado obtenido es que cumple 31 de un total de 33 parámetros.**" Más adelante señalaba los dos parámetros que no cumple la revista: 31. Resumen en otro idioma y 33. Palabras clave en otro idioma.

La Comisión de Publicaciones ha realizado un gran esfuerzo junto con los colaboradores que debían publicar sus manuscritos en el presente número 3 de *Anales* y, al día de hoy, nuestra revista cumple los 33 parámetros establecidos en el proyecto Latindex para alcanzar la calidad editorial que, de ahora en adelante, debe cumplir nuestra revista. Esta grata noticia para los colaboradores de *Anales* y los socios de la RSEQ nos obliga en el futuro a tener muy presentes las normas de publicación para seguir manteniendo el nivel de calidad de nuestra publicación. Desde estas líneas solicito encarecidamente se respeten al máximo dichas *Normas* para facilitar la publicación de los manuscritos en nuestra revista. Es nuestra intención someter de nuevo a valoración del CINDOC el presente número y publicar el informe de evaluación en el próximo número de *Anales*.

En el momento de cerrar este editorial, nos llega la agradable noticia de que le ha sido concedido el Premio DuPont 2007 al Prof. Nazario Martín León, presidente de la RSEQ, a quien damos nuestra más cordial enhorabuena y felicitaciones más sinceras. En la sección *Noticias de la RSEQ*, se recoge una amplia reseña de ésta y otras noticias de interés.

**Pascual Román**  
Editor General

# Fotorrespuesta de colorantes fluorescentes intercalados en películas ordenadas de arcillas

Virginia Martínez Martínez y Fernando López Arbeloa\*

**Resumen:** En este trabajo se resalta las potenciales aplicaciones de nuevos materiales fotoactivos basados en la incorporación de colorantes fluorescentes en películas ordenadas de arcillas. La incorporación de la rodamina 6G (R6G) en películas de laponita (Lap) mejora la termoestabilidad y la eficiencia fluorescente del colorante, si bien ésta se pierde al aumentar la carga de colorante debido a la agregación molecular. La presencia de nuevas bandas de absorción y fluorescencia de los agregados permite ampliar la zona espectral en la fotorrespuesta del material. Estos materiales presentan un comportamiento anisotrópico respecto a la luz lineal polarizada, de gran interés en óptica no-lineal.

**Palabras clave:** Películas de colorante/arcilla, intercalación, absorción y fluorescencia, agregación molecular, anisotropía.

**Abstract:** This paper shows the potential applications of new photoactive materials based on the intercalation of fluorescent dyes into ordered clay films. The intercalation of rhodamine 6G (R6G) into laponite (Lap) films improves the thermostability and the fluorescent efficiency of the dye, although the emission ability decreases by increasing the dye loading due to the dye aggregation. The dye aggregation induces new absorption and fluorescence bands, rising the spectral region in which these materials are photoactive. These materials show an anisotropic behaviour with respect to the plane of the linearly polarized light, improving the applicability of these films in non-linear optics.

**Keywords:** Dye/Clay films, intercalation, absorption and fluorescence, molecular aggregation, anisotropy.

## Introducción

La creciente demanda de nuevos materiales capaces de satisfacer múltiples funciones, basadas en propiedades ópticas y optoelectrónicas, ha supuesto un gran impulso al desarrollo de nuevas áreas de investigación, la "nanociencia" y "la química de intercalación", que están contribuyendo enormemente al desarrollo tecnológico y científico.<sup>[1-3]</sup> En este campo se complementan los esfuerzos de químicos, físicos, ingenieros y biólogos en el diseño y estudio de los nuevos sistemas denominados "híbridos". Estos materiales se basan en la interconexión de componentes orgánicos e inorgánicos a escala nanométrica (al menos en una dirección) donde se persigue una complementariedad entre las propiedades ópticas, espectroscópicas y químicas de la molécula huésped con las propiedades estructurales, mecánicas y térmicas del material anfitrión.

En concreto, la encapsulación de moléculas fotoactivas, tales como los colorantes orgánicos fluorescentes, en diferentes tipos de matrices tanto orgánicas como inorgánicas y biológicas, está experimentando un considerable desarrollo.<sup>[1-9]</sup> El diseño de estos materiales se dirige principalmente hacia la obtención de cuatro grandes objetivos:

- Por un lado, ofrecer mayor estabilidad térmica, química y mecánica a las moléculas fotoactivas, que permita alargar el tiempo de vida operativo de nuevos dispositivos ópticos.<sup>[2]</sup>
- Por otro lado, acomodar las moléculas huésped en un entorno constreñido y nanoestructurado que permita modificar y

controlar sus propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y espectroscópicas, hacia un interés concreto,<sup>[1,2,6]</sup> por ejemplo, en el desarrollo de fotosensores, células fotovoltaicas, láseres sintonizables en estado sólido, etc.<sup>[7-12]</sup>

- Desarrollar nuevos métodos de caracterización del material soporte utilizando las moléculas fotoactivas como sondas moleculares. En este contexto, se destaca el uso de sondas fluorescentes en la detección y tratamiento del cáncer.<sup>[13]</sup>
- Finalmente, diseñar dispositivos de óptica no-lineal mediante la incorporación de moléculas fotoactivas en soportes altamente ordenados que controlen y/o induzcan una orientación preferencial de las especies embebidas. El interés tecnológico de estos sistemas incluyen filtros dicróicos, sistemas dobladores de frecuencia, guías de onda, dispositivos de memoria.<sup>[1-3,6,8,9,14,15]</sup>

Existe una gran variedad de materiales anfitriones, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica, que pueden proporcionar distribuciones mono-, bi-, o tridimensionales de moléculas huésped. Entre los soportes inorgánicos idóneos para encapsular colorantes orgánicos destacan las zeolitas y sistemas laminares tipo óxidos metálicos.<sup>[3,6,16,17]</sup> Uno de los sistemas laminares más utilizados son las arcillas debido a la abundancia natural de estos minerales, bajo coste y alta capacidad adsorbente, principalmente mediante un mecanismo de intercambio catiónico.<sup>[18]</sup> Una forma de disponer de una ordenación macroscópica de las láminas de arcilla es mediante la elaboración de películas de arcillas soportadas en placas de vidrio.<sup>[19]</sup>

En este trabajo, se incorpora un colorante orgánico fluorescente de la familia de las rodaminas en películas delgadas de arcilla elaboradas por la técnica de recubrimiento por giro o "spin coating". El ordenamiento de las láminas de arcillas se comprueba por técnicas de microscopía y de difracción de rayos-X. La termoestabilidad del colorante se analiza mediante técnicas de termogravimetría, mientras que sus propiedades fotofísicas se determinan mediante las espectroscopías de absorción y fluorescencia, que permiten caracterizar diferentes especies del colorante (monómeros, dímeros y agregados superiores) adsorbidas en el espacio interlaminares de las películas. Finalmente, se aplican con éxito técnicas espectroscópicas de absorción y fluorescencia con luz lineal-



V. Martínez



F. López

Departamento de Química Física  
Universidad del País Vasco  
Apartado 644 - 48080-Bilbao (Spain)  
C-e: [fernando.lopezarbeloa@ehu.es](mailto:fernando.lopezarbeloa@ehu.es)

Recibido: 04/10/2006. Aceptado: 27/02/2007.

mente polarizada para comprobar y evaluar la orientación preferencial de las moléculas adsorbidas, de gran interés en el diseño de nuevos dispositivos de óptica no-lineal basados en la encapsulación de moléculas fotoactivas en soportes sólidos nanoestructurados.

### El sistema: películas de arcilla (*anfitrión*) y colorante láser (*huésped*)

Las arcillas son aluminosilicatos laminares que gracias a su abundancia natural, alta relación área/volumen y capacidad de intercambio catiónico, son ampliamente utilizados en múltiples campos de la ciencia y tecnología, como catalizadores, descontaminación, etc. Las láminas de arcilla está formada por la condensación de capas tetraédricas (T) de SiO<sub>2</sub> y octaédricas (O) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o MgO, y presentan una carga negativa debida a sustituciones isomórficas de estos metales por otros de menor valencia (Figura 1). Las cargas negativas son compensadas por cationes intercambiables, generalmente hidratados, situados en la superficie de las láminas, que favorecen el apilamiento de éstas en planos paralelos. Es la llamada estructura tactoidal de las arcillas, caracterizada por un espacio interlamilar nanoestructurado, cuyo grado de hinchamiento depende de la densidad de carga superficial de las arcillas, de la naturaleza del catión intercambiable y de su grado de hidratación.<sup>[20]</sup> Esta disposición permite acomodar de forma reversible una gran variedad de cationes huésped, independientemente de su tamaño, manteniendo el resto de sus características estructurales.

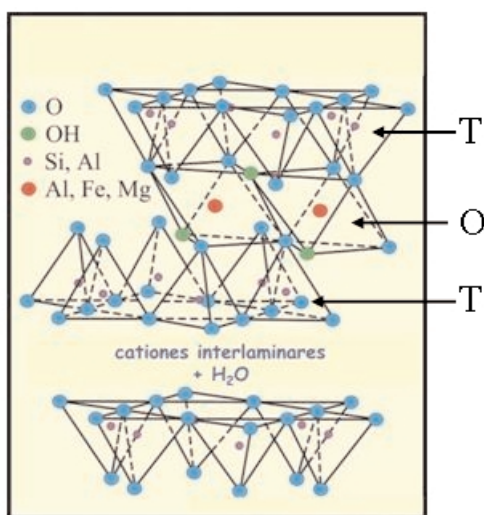


Figura 1. Estructura TOT de las láminas de arcilla.

La forma sódica de las arcillas del grupo de las esmectitas que, gracias a su moderada densidad de carga (~100 meq/100gr) y alto grado de hidratación, son las que presentan mayor grado de hinchabilidad (habilidad por aumentar el espacio interlamilar para acomodar moléculas adsorbidas) y capacidad de absorción. En este trabajo, se ha elegido la Laponita (Lap), una arcilla sintética muy pura y con un tamaño de partícula muy pequeño ( $\approx 30$  nm). El tamaño de las partículas es fundamental en este trabajo, ya que se deben trabajar con tamaños  $< 200$  nm para minimizar la difusión de luz en el registro de los espectros de absorción y fluorescencia en la región visible del espectro electromagnético. Otro requisito de la arcilla es que su contenido en Fe sea muy bajo, ya que es bien sabido que este metal es un potente desacti-

vador de la emisión fluorescente de sistemas aromáticos. La fórmula estructural de Lap es  $[\text{Si}_8]^\text{T}[\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x]^\text{O} \text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , con  $x \approx 0.6-0.7$ , donde parte del  $\text{Mg}^{2+}$  octaédrico ha sido sustituido por  $\text{Li}^+$ . Su capacidad de intercambio catiónico, CEC, es de 73.3 meq/100gr.<sup>[21]</sup> La laponita se caracteriza por presentar suspensiones acuosas muy estables y de una alta viscosidad intrínseca, importante parámetro a controlar en la elaboración de películas.

Por otro lado, la molécula huésped elegida es un colorante láser derivado de la familia de las rodaminas. Las rodaminas son colorantes catiónicos, por lo que se facilita su encapsulación en el espacio interlamilar de arcillas mediante intercambio catiónico. El anillo xanteno central de las rodaminas es el responsable de las fuertes bandas de absorción y fluorescencia que presentan, ya que el grupo carboxifenilo no participa en el sistema aromático al disponerse prácticamente perpendicular al anillo xanteno.<sup>[22]</sup> Concretamente, la rodamina elegida es la rodamina 6G (R6G), probablemente el colorante láser más utilizado hasta la fecha como medio activo en láseres sintonizables (ver estructura en Figura 2). Este colorante, además, presenta una fotofísica más sencilla respecto a otras rodaminas, ya que la sustitución tipo éster en el grupo carboxifenilo implica que las bandas de absorción y fluorescencia de este colorante sean independientes del pH del medio, al menos a valores no extremos de acidez o basicidad.

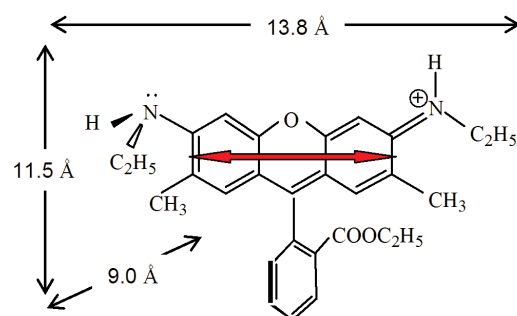


Figura 2. Estructura molecular de la rodamina 6G. La flecha indica la dirección del momento dipolar de transición responsable de las bandas de absorción y fluorescencia en la región Vis del cromóforo.

Las películas R6G/Lap se obtuvieron de la siguiente forma. En primer lugar, se elaboraron películas de Lap soportadas en porta de vidrio mediante la técnica de recubrimiento por giro "spin-coating" (Figura 3A). Sobre un portaobjetivos de vidrio se añade una suspensión tipo gel de Lap, previamente agitada magnéticamente para su estabilización, y, gracias a la acción de la fuerza centrífuga que se logra mediante un giro del soporte, se obtienen películas soportadas con una disposición macroscópica de láminas de arcillas paralelamente organizadas a lo largo del porta. La viscosidad, el número y aceleración de etapas de giro y velocidad del mismo, son factores determinantes para obtener películas delgadas con un espesor adecuado. En nuestro caso, suspensiones acuosas de Lap de 1 y 2 g/L y con dos velocidades de giro a 500 y 2500 rpm, proporcionaron películas de 250 y 70 nm de espesor, respectivamente. Se constató experimentalmente la reproducibilidad de estos espesores, siempre y cuando se mantuvieran constantes las condiciones de su elaboración. Se puede lograr películas con mayores espesores mediante la acumulación de varios procesos sucesivos de recubrimiento.

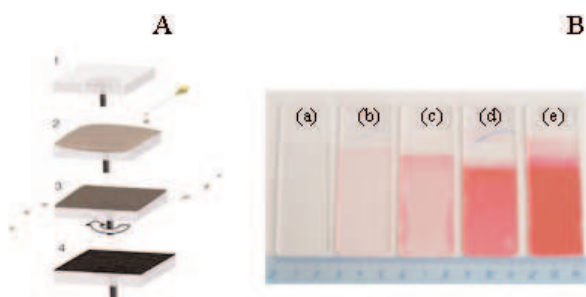


Figura 3. (A) Esquema del proceso de elaboración de las películas de Laponita por la técnica de recubrimiento por giro. (B) Películas de Lap con distintas cargas de colorante expresado en % CEC (a) Lap pura (b) 1% (1 h en  $10^{-5}$  M) (c) 5.7% (8 h en  $10^{-5}$  M) (d) 25% (2 días en  $10^{-5}$  M) y (e) 60% (1 día en  $10^{-3}$  M).

Tras el proceso de secado en condiciones relativamente suaves ( $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante una noche), la incorporación de las moléculas de R6G se lleva a cabo por inmersión de películas de Lap en disoluciones de colorante, donde la cantidad final absorbida se controla por el espesor de las películas, el tiempo de inmersión (de unos pocos minutos a varios días) y por la concentración de la disolución del colorante ( $10^{-5}$  –  $10^{-3}$  M). De esta forma, se han preparado películas con diferentes cargas de R6G, desde muy poco contenido, 0.1% CEC, hasta saturación al 60% CEC\*. Estas cargas se estimaron por análisis elemental y fotométricamente, y deben ser consideradas como valores aproximados. En la Figura 3B se muestran algunas de las películas R6G/Lap obtenidas en este estudio.

### Caracterización de películas R6G/Lap

A continuación se aplican varias técnicas para la caracterización de las muestras. En primer lugar, las técnicas de microscopía de fuerza atómica (AFM) y electrónica de barrido (SEM) permiten visualizar la morfología superficial de las películas de arcilla. La imagen AFM y el análisis de su rugosidad (Figura 4), con una distribución estrecha tipo gaussiana, sugieren una organización paralela de las láminas de arcilla a lo largo del porta. La imagen SEM (no mostrada) indica la ausencia de estrías a lo largo de las películas de arcilla obtenidas por la técnica de recubrimiento por giro.

Por otra parte, la ordenación interna del espacio interlaminar y la intercalación del colorante en las películas de arcilla se comprueba mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). El difractograma completo obtenido para la película

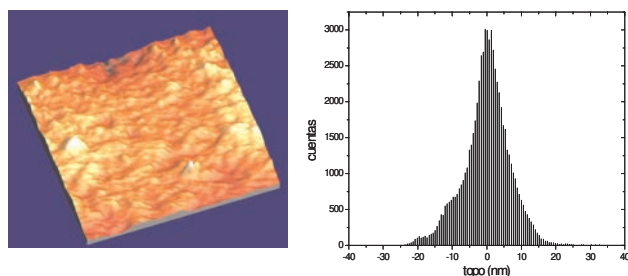


Figura 4. Imagen AFM (izda) y análisis de rugosidad (dcha) de una película soportada de Lap elaborada mediante la técnica de recubrimiento por giro.

\* % CEC: tanto por ciento de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla, es decir, indica el número de cationes de colorantes adsorbidos por cada 100 cationes inorgánicos intercambiables.

de Lap pura únicamente muestra los picos debidos a las difracciones del plano 00c (siendo c el eje perpendicular al plano de la película), confirmando el apilamiento ordenado y paralelo de las láminas de Lap en las películas. Por su parte, los patrones de interferencias observados para las películas R6G/Lap muestran que el pico 001 difracción se estrecha y se desplaza a menores ángulos a medida que aumenta la carga de colorante (Figura 5). Estos resultados confirman la intercalación de las moléculas de colorante en el espacio interlaminar de la arcilla. El hecho de que los picos de difracción se estrechen con la carga de colorante sugiere una distribución más homogénea del espacio interlaminar a lo largo de la película de la arcilla a medida que se incorpora moléculas de colorante. Esta redistribución de las láminas de arcilla podría tener lugar durante el proceso de intercalación. Por ejemplo, al sumergir las películas en las disoluciones de colorante para su intercalación se produce hinchamientos del espacio interlaminar que permite incorporar las moléculas de colorante. Esta reestructuración mejora la distribución del espacio interlaminar, y para altas carga de colorante el pico de difracción 002 (marcado con un asterisco en la Fig.5) aparece claramente. Es como si el colorante actuara como pilar entre dos láminas de arcilla. Datos experimentales avalarían esta interpretación ya que se ha constatado que cuanto mayor es el carácter acuoso/hidrofilico de la disolución de colorante mejor se distribuyen las moléculas de colorantes adsorbidas a lo largo de todo el espacio interlaminar.<sup>[23]</sup>

El desplazamiento gradual a menores ángulos del pico de difracción 001 indica un aumento paulatino del espacio basal a medida que se incorporan las moléculas de colorante. En concreto, el pico 001 se desplaza desde  $6.9^{\circ}$  ( $d_{001}=12.8\text{ \AA}$ ) para la película de Lap pura hasta  $4.2^{\circ}$  ( $d_{001}=21.0\text{ \AA}$ ) para la muestra saturada. Eliminando el espesor de una lámina TOT ( $9.6\text{ \AA}$ ), la distancia interlaminar libre pasa de un valor original de  $3.2\text{ \AA}$  hasta  $11.4\text{ \AA}$ , con un incremento neto de  $8.2\text{ \AA}$ . Teniendo en cuenta las dimensiones moleculares de R6G (Fig.2), no es posible que el colorante se adsorba sobre las láminas de arcillas en forma de multicapas, sino como una monocapa de moléculas de colorante con una cierta inclinación del eje molecular mayor con respecto al plano de las

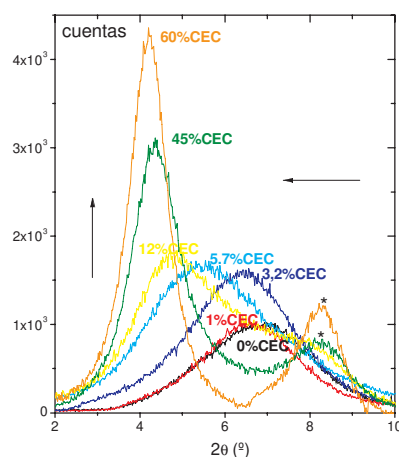


Figura 5. difractogramas de Rayos X correspondientes al pico 001 con la carga de colorante expresada el % CEC. Los picos marcados con asterisco (\*) corresponden a la segunda reflexión, picos 002.

láminas. Los resultados de DRX sugieren una tendencia de las moléculas adsorbidas a disponerse hacia la perpendicularidad a medida que se aumenta la carga de colorante. De todas formas, en el punto 3 de esta sección se evalúa el ángulo de inclinación de R6G en láminas de Lap mediante la absorción y fluorescencia con luz linealmente polarizada.

**1. Análisis de la termoestabilidad.** Como ya se ha comentado anteriormente, uno de los objetivos de incorporar colorantes fluorescentes en soportes inorgánicos es mejorar las prestaciones fotoactivas del material elaborado. Ello incluye no sólo aumentar la absorción y la eficiencia de la fluorescencia, sino también ampliar la ventana espectral de respuesta del sistema y mejorar la foto y termo estabilidad del material, ya que en definitiva este último punto va a condicionar el tiempo de vida operativo del dispositivo fabricado. La termoestabilidad de R6G adsorbida en películas de Lap se analiza mediante las técnicas de termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) bajo atmósfera de N<sub>2</sub> al comparar los termogramas del colorante puro con los obtenidos para el colorante adsorbido en la arcilla.

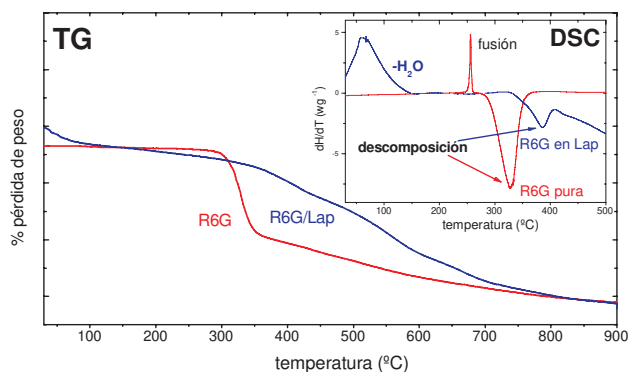


Figura 6. Curvas TG normalizadas de la R6G puro (rojo) y de una película de R6G/Lap al 60% CEC (azul). También se presenta las correspondientes curvas DSC.

En la Figura 6 se muestra los termogramas (curvas TG) normalizados a la misma cantidad de colorante degradado (punto de corte a 140° C aproximadamente, la temperatura final de desorción del agua interlamilar de la arcilla) para hacer más visible la comparación entre el colorante en estado puro y el intercalado en la película de arcilla. La curva TG para el colorante puro muestra una brusca pérdida de masa en el intervalo de temperaturas 300–350° C, mientras que para la muestra R6G/Lap este proceso es más lento, ya que ocurre en varias etapas, y a mayor temperatura (se extiende hasta unos 700° C).

Por otro lado, la curva DSC (insertada en Fig.6) de R6G puro revela un pico endotérmico muy agudo entorno a 255° C seguido de uno más ancho y exotérmico hacia 330° C. El primer pico es característico de un cambio de fase, la fusión del colorante, y la segunda señal se asigna a la posterior descomposición del colorante. Por su parte, la curva DSC de la muestra R6G/Lap presenta primeramente un pico altamente endotérmico a bajas temperaturas (< 150° C) debido a la desorción del agua interlamilar de la propia arcilla y el pico exotérmico característico de la descomposición del colorante que interesa. Este último aparece entorno a 400° C, a mayor temperatura que la del colorante puro, por lo que se puede

asegurar un mejor comportamiento termoestable del colorante orgánico cuando se encuentra adsorbido en el espacio interlamilar de la arcilla.

**2. Propiedades fotofísicas: Caracterización de especies adsorbidas.** Como es lógico, las películas de Lap aparecen más coloreadas a medida que aumenta la carga de colorante (ver fotografías de las muestras reales en la Fig. 3). Sin embargo y a simple vista, se constata también un cambio en la tonalidad del color de las películas. En efecto, los espectros de absorción registrados muestran el aumento de la banda de absorción y cambios en la forma de la banda principal de absorción centrada hacia 530 nm (Figura 7(A)). El parámetro  $R = A_{\text{max}}/A_{\text{hombro}}$ , definido como la relación entre las absorbancias en el máximo de absorción (hacia 530 nm) y en el hombro vibrónico (hacia 500 nm), puede considerarse como una manera de cuantificar la forma del espectro. Este parámetro disminuye al aumentar la carga de colorante (Fig.7(A), superior), indicativo de un aumento de la absorbancia a menores longitudes de onda respecto a la banda principal de absorción, fenómeno que se denomina genéricamente como efecto metacrómico.<sup>[24]</sup> Este efecto se atribuye comúnmente a la formación de agregados del colorante a medida que aumenta la carga de éste. La agregación de colorante es un fenómeno típico que se favorece cuando el colorante se encuentra adsorbido en superficies e interfases, ya que se produce un aumento de la "concentración local" favoreciendo el encuentro entre las unidades monoméricas.

En general, como los agregados poseen propiedades espectroscópicas diferentes a las de las unidades monoméricas, la formación de agregados puede seguirse espectroscópicamente mediante los cambios que se observen en los espectros de absorción UV/Vis y fluorescencia. Más aún, como las propiedades espectroscópicas de los agregados dependen de

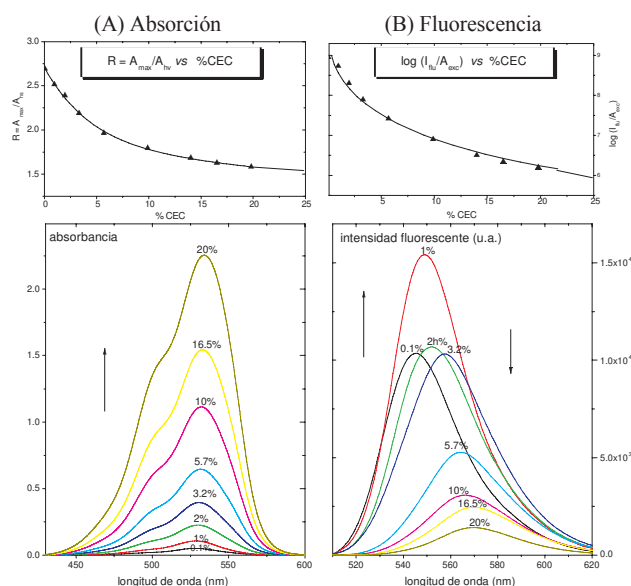


Figure 7. Espectros de absorción (A) fluorescencia (B) de películas de R6G/Lap con distintas cargas de colorante (según el tiempo de inmersión). Se incluye en la parte superior la evolución del parámetro  $R = A_{\text{max}}/A_{\text{hombro}}$  (indicativo del cambio de forma del espectro de absorción) así como del valor de  $I_{\text{flu}}/A_{\text{exc}}$  (indicativo de la eficiencia de fluorescencia) con la carga de colorante absorbido (expresada en % CEC).



la geometría de los mismos, los cambios experimentales observados en los espectros de absorción y fluorescencia pueden interpretarse según el tipo y geometría de los agregados formados. La aplicación de la teoría de excitones, un método mecanocuántico basado en la interacción dipolo-dipolo que permite interpretar cuantitativamente los espectros de los agregados,<sup>[25]</sup> permite determinar ciertos parámetros geométricos de los agregados, tales como la distancia intermolecular, el ángulo de orientación de las unidades monoméricas, etc.

La teoría de excitones predice un desdoblamiento de los niveles energéticos excitados de los monómeros en el dímero, uno a mayores y otro a menores energías del estado excitado del monómero. La energía de desdoblamiento y la probabilidad de transición desde el estado fundamental a los estados desdoblados dependen de la geometría de los agregados formados. En la Figura 8 se esquematiza las propiedades espectroscópicas de los dímeros según su geometría definida por dos ángulos: el ángulo  $\theta$ , el formado entre el vector momento de la transición y el vector posición que une los centros moleculares, y  $\alpha$ , el ángulo entre los vectores momento de transición de los monómeros.

Los casos A y B se podría decir que son casos ideales y extremos, y sus propiedades espectroscópicas pueden considerarse como opuestas. En el dímero A los monómeros se disponen en planos paralelos con sus momentos dipolares alineados ( $\theta = 90^\circ$  y  $\alpha = 0^\circ$ ). Es el denominado dímero sándwich perfecto y solamente el tránsito espectroscópico al estado de mayor energía está permitido. Este dímero se caracteriza, por tanto, por una banda de absorción a mayores energías que la banda monomérica (la llamada banda-H) y no es fluorescente debido a procesos muy rápidos de desactivación no-radiante al nivel excitado más bajo y de ahí al estado fundamental. El dímero B, conocido como cabeza-cola perfecto, sus monómeros se disponen en el mismo plano con sus momentos de transición alineados ( $\theta = \alpha = 0^\circ$ ). Únicamente la transición al estado excitado menos energético está permitida, por lo que este dímero presenta una banda de absorción a mayores longitudes de onda que la del monómero (banda-J). Es potencialmente fluorescente, aunque su eficiencia dependerá de otros procesos de desactivación no-radiantes que compita con la emisión fluorescente.

Existen otras estructuras con ángulos  $\theta$  y  $\alpha$  intermedios. Por ejemplo, en el caso C ( $\alpha = 0$  y  $\theta$  variable entre  $0$  y  $90^\circ$ ), se presenta el dímero coplanar desplazado que mostrará una única banda a menores o mayores longitudes de onda que la banda principal del monómero (banda-H o banda-J) depen-

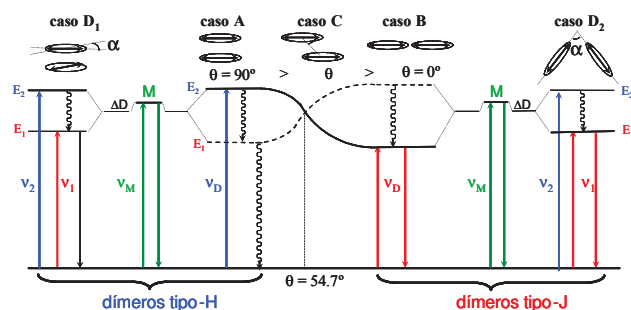


Figura 8. Diagrama de desdoblamiento de los niveles excitados del dímero para diferentes geometrías de un dímero según la teoría de excitones.

diendo del valor del ángulo  $\theta$ : desplazamientos cortos (ángulos altos,  $\theta > 54.7^\circ$ ) dan lugar a la banda H no fluorescente y desplazamientos largos (ángulos bajos,  $\theta < 54.7^\circ$ ) dan lugar a la banda J fluorescente.

Por último, se presentan los dímeros  $D_1$  y  $D_2$ , que implican un giro entre los momentos de transición de las unidades monoméricas ( $\alpha \neq 0$ ): el sándwich girado ( $\theta = 90^\circ$ ) y el cabeza-cola oblicuo ( $\theta = 0^\circ$ ). Estos dímeros se caracterizan porque las transiciones a sus dos estados excitados están permitidas, y presentan bandas H y J de absorción, siendo la banda-H más intensa para el dímero sándwich y, contrariamente, la banda-J más activa para el dímero cabeza-cola. En el primer caso el dímero es, si lo llega a ser, muy poco fluorescente y en el segundo caso el dímero presentará una banda fluorescente más o menos activa a menores energías.

A partir de la evolución de los espectros de absorción y fluorescencia de las películas R6G/Lap con el contenido de colorante (Fig. 7) se puede asegurar a nivel cualitativo la formación de agregados tipo-H y -J de R6G en películas de Lap. Por ejemplo, la presencia de agregados tipo-H se confirma por el aumento de la absorbancia de hombro vibrónico respecto a la de la banda de absorción del monómero (analizado por la disminución del parámetro  $R = A_{\max}/A_{hv}$ ). La fuerte pérdida de la eficiencia fluorescente, evaluada por el parámetro  $I_{fl}/A_{exc}$  (relación entre el área del espectro fluorescente y la absorbancia de la muestra a la longitud de onda de excitación a 405 nm), reafirma la presencia de agregados tipo-H fuertemente desactivadores de la emisión fluorescente de los monómeros. Por otro lado, la aparición de una nueva banda fluorescente a mayores longitudes de onda en muestras con alta carga de colorante sugiere la formación de agregados tipo-J. De hecho, la banda principal de absorción se desplaza también a mayores longitudes de onda, que se podría asignar a la banda de absorción del agregado tipo-J, que estaría solapada con la banda del monómero.

A nivel cuantitativo, la caracterización de los agregados se puede realizar eliminando la contribución de los monómeros en los espectros de absorción y fluorescencia registrados experimentalmente. El correspondiente proceso matemático está descrito en la bibliografía.<sup>[24]</sup> A grandes rasgos, el método requiere en primer lugar disponer del espectro de absorción del monómero. Se ha utilizado el espectro registrado experimentalmente para películas con cargas de colorante muy bajas,  $< 0.1\%$  CEC, ya que la forma de estos espectros es independiente de la concentración de colorante.<sup>[24]</sup> A continuación se normalizan los espectros de absorción a una concentración común de colorante (el similar en disolución líquida es trabajar con el coeficiente de absorción molar en vez de absorbancia) que permita comprobar la existencia de algún punto isobéstico que asegure la presencia de dos especies en equilibrio. En el presente sistema se ha constatado un punto isobéstico para las películas con contenido en colorante entre  $0.1$  y  $25\%$  CEC,<sup>[24]</sup> que se asigna a la formación de dímeros de R6G. La pérdida del punto isobéstico observada a mayores concentraciones ( $40$ – $60\%$  CEC) se atribuye a la formación de trímeros o agregados superiores.<sup>[24]</sup> La constante de dime-rización y el espectro del dímero se obtienen ajustando, mediante un método de regresión no-lineal basado en el algoritmo de Marquardt, la evolución de la absorbancia de las muestras  $0.1$ – $25\%$  CEC a una ecuación matemática obtenida a partir de la ley de acción de masas.<sup>[24]</sup> El lector debe remi-

tirse a la referencia<sup>[24]</sup> para una mejor comprensión del proceso matemático seguido para la caracterización espectroscópicas de los dímeros de R6G en películas de Lap.

En la Figura 9 se muestran algunos de los espectros de absorción del dímero calculados para distintas cargas de colorante en el intervalo de concentración del 2 al 25% CEC. Los espectros muestran dos bandas a 503 y 545 nm, situadas a mayores y menores energías que la del monómero (a 528 nm). La banda-J es más intensa que la banda-H, aunque ésta parece que toma más importancia a medida que aumenta la carga de colorante. Estos resultados tienen, en principio, una doble interpretación: o bien se forman dos dímeros coplanares desplazados (caso C en Fig.8) diferentes, uno tipo-H (con  $\theta > 54.7^\circ$ ) y otro tipo-J (con  $\theta < 54.7^\circ$ ), cuya proporción varía con la concentración de colorante; o bien se forma un dímero tipo cabeza-cola oblicuo (caso D<sub>2</sub> en Fig.8) cuyo ángulo de giro varía con la carga de colorante. Los datos de fluorescencia confirmarían la presencia de dos dímeros, uno tipo-H que actúe como fuerte desactivador de la fluorescencia del monómero y un segundo dímeros tipo-J que explicaría la nueva banda fluorescente a menores energías en películas con alto contenido en colorante. De todas formas, la posibilidad de determinar mediante espectroscopia con luz linealmente polarizada la orientación de las moléculas de colorante en el espacio interlaminar de las películas de arcilla (ver punto 3 de esta sección), permitirá disponer de una base más sólida que confirme la presencia de dos tipos de dímeros.

El agregado superior, revelado por la pérdida del punto isobéstico en los espectros de absorción normalizados para

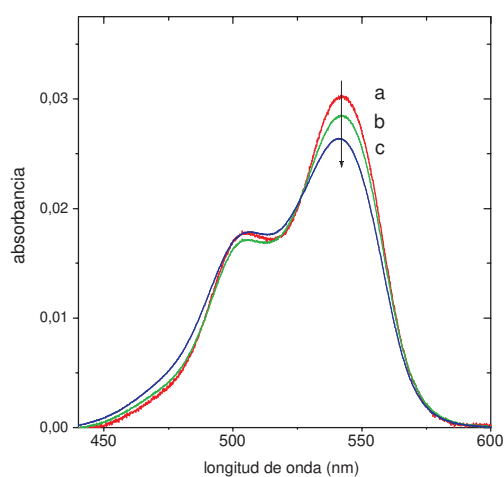


Figura 9. Espectros de absorción calculados para el dímero de R6G adsorbido en películas de Lap para concentraciones moderadas de colorante: 2 (a), 5.7 (b) y 20% CEC (c).

cargas >25% CEC,<sup>[24]</sup> se caracteriza principalmente por una banda-H de absorción situada a mayores energías, hacia 470 nm. Otras posibles bandas de absorción (H y/o J) de este agregado a menores energías no se observan tan claramente porque solapan con las bandas de absorción del monómero y de los dímeros anteriormente caracterizadas. De todas formas, un mayor desplazamiento de la banda fluorescente a mayores longitudes de onda para muestras con alta carga de colorante sugeriría la presencia de bandas-J para el agregado superior.<sup>[26]</sup>

Finalmente, comentar que algunas propiedades fotofísicas de R6G muestran ciertas mejoras cuando se incorporan en películas sólidas de Lap. Por ejemplo, se ha observado un ligero aumento en la eficiencia fluorescente y en el tiempo de vida de la película R6G/Lap al 0.1% CEC con respecto a los datos obtenidos en disoluciones diluidas,<sup>[26]</sup> indicando una mayor/menor constante de desactivación radiante/no-radiante del colorante en el soporte sólido. Si bien es cierto que al aumentar la carga de colorante se produce una fuerte pérdida de la eficacia fluorescente, no es menos cierto que al aumentar la carga del colorante se amplía el intervalo de longitudes de onda en el que el material es fotoactivo, sobretodo a la respuesta anisótropa del material a la luz polarizada, tal y como se analiza a continuación.

**3. Estudio anisótropo: orientación del colorante.** Tal y como ya se ha comentado en la Introducción, uno de los objetivos de incorporar colorantes en sistemas sólidos nanoestructurados es la posibilidad de diseñar dispositivos fotoactivos con una ordenación macroscópica de moléculas de colorante que sean susceptibles de ser empleados en óptica no-lineal, como guías de ondas u otros dispositivos fotoelectrónicos. En esta sección, se aplican las espectroscopias de absorción y emisión con luz linealmente polarizada para estudiar el comportamiento anisótropo del colorante adsorbido en las películas ordenadas de arcillas. Antes de entrar en detalles comentar que mientras la técnica de absorción con luz polarizada es una técnica plenamente establecida,<sup>[19,27,28]</sup> recientemente se ha desarrollado en nuestro laboratorio el método basado en la polarización de fluorescencia para el estudio de la anisotropía de colorantes en películas de arcillas.<sup>[29,30]</sup>

La base para la espectroscopia de absorción con luz polarizada es que la probabilidad de absorción depende de la orientación relativa entre el vector momento dipolar de transición del cromóforo, que en el caso de la rodamina 6G se extiende a lo largo de su eje molecular mayor (Fig. 2), y el vector del campo eléctrico de la radiación. En fluorescencia, la polarización viene dada por la dirección del momento de transición de la molécula que emite. En sistemas desorgani-

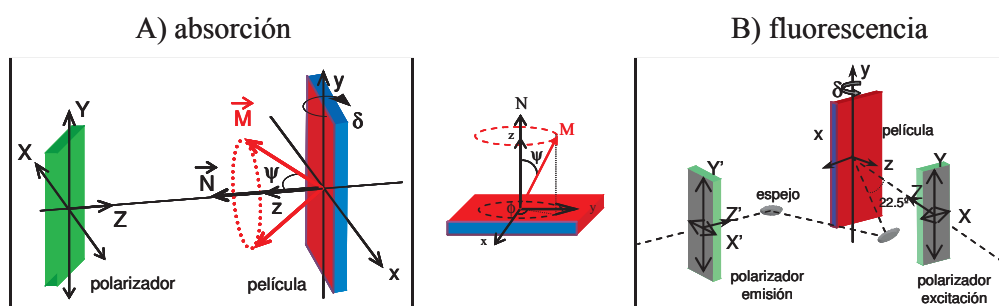


Figura 10. Montaje experimental para el registro de espectros de absorción (A) y fluorescencia (B) con luz linealmente polarizada para diferentes ángulos  $\delta$  de orientación de la muestra respecto al haz incidente. En el centro se representa la orientación preferencial, ángulo  $\psi$ , del momento de la transición (M) respecto a la normal a la película (N).

zados o isotrópicos, como todas las orientaciones son igualmente probables, éstos no responden al plano de luz polarizada. Sin embargo, en sistemas ordenados, como es el presente caso, el comportamiento anisotrópico al plano de luz polarizada dará información sobre la orientación preferencial de las moléculas fotoactivas. Concretamente para películas colorante/arcilla, el plano de las láminas de arcilla (plano-xy en Figura 10 centro) se comporta como un sistema isotrópico y la dirección perpendicular a las láminas (eje-z) es la que presenta el comportamiento anisotrópico. Por tanto, la espectroscopía con luz polarizada nos proporcionará el ángulo  $\psi$  de inclinación de momento de transición del colorante con respecto a la normal a la lámina de la arcilla (o su complementario,  $90^\circ - \psi$ , respecto al plano de la arcilla).

La estrategia a seguir es registrar los espectros de absorción y fluorescencia (Fig. 10 A y B, respectivamente) de las películas R6G/Lap para dos planos de luz polarizada ortogonales, por ejemplo la horizontal (H, eje-X de laboratorio) y vertical (V, eje-Y) (para luz incidente en la dirección-Z), para diferentes orientaciones de la normal a la película (eje-z de la muestra) respecto al haz incidente, por ejemplo girando la película un ángulo  $\delta$  alrededor de su eje-y vertical. En absorción, el ángulo  $\delta$  se varió desde  $0^\circ$  (ejes z y Z alineados) hasta  $70^\circ$  (giro a favor del sentido de giro de las agujas del reloj) y desde  $0^\circ$  hasta  $-70^\circ$  (giro en contra del sentido de reloj). En fluorescencia, y gracias a que el fluorímetro empleado (un Fluorolog 3–22) dispone de una configuración frontal en la que el canal de detección se orienta  $22.5^\circ$  respecto al haz de excitación (Fig. 10B), el ángulo  $\delta$  se pudo variar desde  $-20^\circ$  hasta  $50^\circ$ , evitando ángulos cercano a  $-11.2^\circ$  que corresponde a la reflexión especular de la luz de excitación en la dirección de detección. Estos procedimientos experimentales están descritos con más detalles en las referencias.<sup>[19, 30]</sup>

En la Figura 11 se muestra, como ejemplos ilustrativos, la evolución de los espectros de absorción del monómero (película 0.1% CEC), del dímero (calculado a partir de la muestra al 22% CEC) y de la película al 60% CEC (presencia del agregado superior) para luz incidente polarizada en el plano horizontal con el ángulo de giro de las películas. Indicar que se observaron idénticos cambios para el giro en la otra dirección y que los espectros registrados con luz polarizada vertical, una vez corregido la respuesta del instrumento al plano de luz polarizada mediante el registro de espectros de un sistema isotrópico (por ejemplo, una disolución líquida de colorantes), no varían con el ángulo de giro de la muestra. Ambas observaciones confirman efectivamente que el plano

de la película es un sistema isotrópico y que no existe una orientación preferencial del colorante en el plano de las láminas de arcilla.

La banda monomérica disminuye su intensidad a medida que aumenta el ángulo de giro. Este resultado es indicativo que el ángulo de inclinación de los monómeros respecto a la normal a las láminas de arcilla es superior al ángulo mágico de  $54.7^\circ$ . Se puede establecer una relación lineal entre la razón dicróica de absorción,  $D_{HV}$  definida como la relación de la absorbancia de una muestra respecto al plano de luz polarizada horizontal y vertical ( $D_{HV} = A_H/A_V$ ), y el ángulo de giro  $\delta$  mediante la expresión:<sup>[19]</sup>

$$D_{HV} = \frac{A_H}{A_V} = 1 + \frac{2-3\text{sen}^2\psi}{\text{sen}^2\psi} \text{sen}^2\delta \quad (1)$$

A partir de la pendiente se puede evaluar el ángulo de inclinación. Para el caso concreto del monómero, el ángulo de inclinación es de  $62^\circ$  respecto a la normal ( $28^\circ$  respecto al plano).

La evolución contraria que se observa en las bandas H y J de absorción con polarización H del dímero (Fig. 11B) con respecto al ángulo de giro sugiere orientaciones por encima y por debajo del ángulo mágico de los momentos de transición responsables de estas bandas espectrales. En concreto, y a partir de la representación lineal (ec.(1)) de las correspondientes  $D_{HV}$  vs  $\text{sen}^2\delta$ , la banda-H le corresponde una orientación de unos  $48^\circ$  mientras que la orientación para la banda-J es de unos  $61^\circ$ .<sup>[19]</sup> Teniendo en cuenta que estos ángulos no son complementarios entre sí, se puede deducir que las dos bandas del dímero realmente corresponden a dos dímeros coplanares (caso C en Fig. 8) con diferente desplazamiento: la banda-H corresponderá a un dímero coplanar con un ángulo de desplazamiento alto ( $\theta > 54^\circ$ ) y la banda-J a un dímero fluorescente con un ángulo de desplazamiento bajo ( $\theta < 54^\circ$ ).

Finalmente, hay que destacar el fuerte incremento de la banda-H de absorción a 470 nm del agregado superior al aumentar el ángulo de giro de la muestra al 60% CEC (Fig. 11C). Este importante aumento es indicativo de una disposición hacia la perpendicularidad del momento de transición de esta banda. La aplicación de la ec.(1) a esta banda sugiere un ángulo de inclinación de  $28^\circ$  respecto a la normal.<sup>[19]</sup> Por su parte, la banda de absorción situada a mayores longitudes de onda le corresponde un ángulo de inclinación del momento de transición en torno a  $60^\circ$  respecto a la normal a las láminas de arcilla.<sup>[19]</sup>

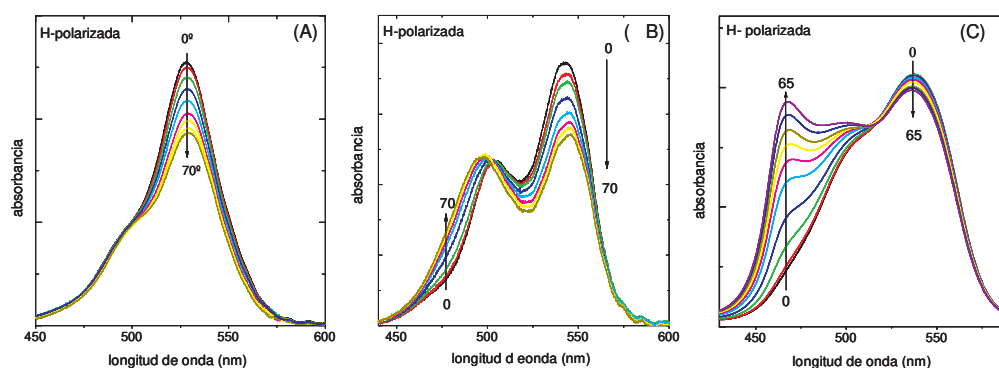


Figura 11. Evolución de los espectros de absorción con luz polarizada horizontal: (A) del monómero (0.1% CEC); (B) del dímero (22% CEC una vez eliminada la contribución del monómero) y (C) de la película al 60% CEC (agregado superior) de R6G en películas de Lap en función del ángulo de giro (desde 0 a  $70^\circ$ ) de las películas alrededor de su eje vertical.

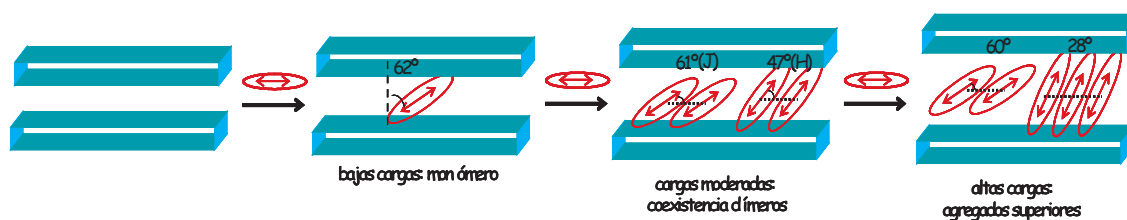


Figura 12. Representación esquemática de las diferentes orientaciones de las especies de R6G adsorbidas en las películas de Laponita (monómero, dímeros y agregados superiores) a diferentes cargas de colorante.

Así pues, como se esquematiza en la Figura 12, se puede concluir que los monómeros individuales de R6G se disponen con el plano xanteno hacia las láminas de Lap formando un ángulo de unos 30°, el ángulo que seguramente optimiza todas las interacciones del colorante en el entorno del espacio interlaminar de Lap. A medida que aumenta la carga de colorante, este ángulo de inclinación se mantiene más o menos fijo, facilitando la formación de agregados coplanares fluorescentes tipo-J. Por otro lado, y para facilitar el empaquetamiento molecular al aumentar la carga de colorante, otras moléculas de colorante se van disponiendo más y más hacia la perpendicularidad. Con esta disposición se favorece la formación de agregados coplanares no-fluorescentes tipo-H y se observa una fuerte pérdida de la capacidad fluorescente de las películas.

Comentar que la polarización de fluorescencia proporciona resultados muy similares,<sup>[29]</sup> pero que hay que tener en cuenta ciertos detalles a la hora de aplicar esta metodología. La razón dicróica de fluorescencia se define como la relación de las intensidades emitidas para dos planos de polarización ortogonales, por ejemplo, horizontal y vertical. Estos espectros se pueden registrar con luz de excitación polarizada horizontal o vertical, proporcionando hasta cuatro tipos de espectros de fluorescencia:  $I_{VH}$ ,  $I_{VV}$ ,  $I_{HH}$  y  $I_{HV}^*$ . La razón dicróica se determina para emisión H y V manteniendo constante la polarización de excitación:  $D_{HV} = I_{VH}/I_{VV} = I_{HH}/I_{HV}$ . En el presente estudio se ha constatado que las dos metodologías proporcionan el mismo valor de  $D_{HV}$ , excepto en las longitudes de onda cercanas a excitación, ya que la difusión Rayleigh mantiene la polarización de excitación y ésta es máxima cuando los polarizadores de excitación y emisión son paralelos, por ejemplo  $I_{VV}$  y  $I_{HH}$ . Al igual que en absorción, la razón dicróica de fluorescencia se correlaciona linealmente con el ángulo  $\delta$  de giro de la muestra a través de la relación:<sup>[29,30]</sup>

$$D_{HV} = \frac{I_{HH}}{I_{HV}} = \frac{I_{VH}}{I_{VV}} = 2 \cot^2 \psi + (1 - 2 \cot^2 \psi) \cos^2 (22.5 + \delta) \quad (2)$$

que permite evaluar el ángulo de orientación del colorante en el espacio interlaminar de la película de arcilla. Este nuevo método basado en la polarización de fluorescencia se ha aplicado con éxito al sistema R6G/Lap, pero puede ser aplicable para conocer la orientación preferencial de una sonda molecular fluorescente incorporada en cualquier sistema 2D ordenado. Esta metodología tiene ciertas ventajas respecto a la polarización de absorción. La técnica de emisión es más sensible y además más selectiva ya que, además de poder selec-

cionar dos longitudes de onda de trabajo (excitación y emisión), también permite seleccionar hasta dos polarizadores.

Sin embargo, hay otros factores que pueden limitar el uso de la polarización de fluorescencia. La ec. (2) se obtiene a partir de ciertas condiciones que debe cumplir el sistema. Por ejemplo, que los momentos de transición de absorción y emisión sean paralelos, que el sistema fotoactivo se mantenga estático y que no exista reorientación de las moléculas fluorescentes o de las partículas soportes durante el tiempo de vida de los estados fluorescentes, o no se produzca ningún proceso de despolarización de estado excitados que modifique la polarización de fluorescencia. Este último punto es de capital importancia en el presente sistema ya que, dependiendo de la longitud de onda de excitación, la emisión de las especies fluorescentes puede registrarse por directa excitación de dichas especies o por excitación de otras especies no-fluorescentes presentes en el sistemas que mediante un posterior proceso de transferencia o migración de la energía de excitación pueble el estado excitado de las especies fluorescentes.<sup>[29]</sup> En este caso, se requiere de una elección óptima de las condiciones de registro de la polarización de fluorescencia para evaluar el ángulo de inclinación de especies fluorescentes. Ahora bien, la evaluación de esta despolarización permitiría estudiar mecanismos de transferencia de energía o incluso, si la fluorescencia mantuviera la polarización de excitación, permitiría determinar ángulos de orientación de especies que no emitan pero que sean las responsables de poblar los estados excitados fluorescentes en el proceso de excitación.

## Conclusiones

La elaboración de películas de arcilla mediante la técnica de recubrimiento permite obtener una disposición macroscópica ordenada de láminas de arcilla que pueden ser utilizadas como soportes sólidos nanoestructurados para incorporar moléculas de interés científico-tecnológico. Así, la intercalación de un colorante catiónico fluorescente se realiza de una forma sencilla, simplemente sumergiendo las películas en una disolución de colorante, lo que facilita la elaboración de nuevos dispositivos fotoactivos basados en híbridos organo-inorgánicos. La carga del colorante se puede controlar con el espesor de la película de arcilla, la concentración de la disolución de colorante y el tiempo de inmersión. La orientación del colorante en las láminas de arcilla es un proceso espontáneo, y la elaboración de películas R6G/Lap es una forma muy sencilla de disponer de dispositivos fotoactivos con una respuesta anisótropa con respecto al plano de luz polarizada, con poten-

\*El primer y segundo subíndice hace referencia a la dirección del polarizador de excitación y de emisión, respectivamente.

ciales aplicaciones en óptica no-lineal, como guías de onda, etc. La orientación preferencial de las moléculas R6G depende de la carga del colorante sobre las láminas de arcilla. El comportamiento térmico y fotofísico de R6G se mejora con su incorporación en las películas de arcilla. Ello aumenta el tiempo operativo y la eficiencia fluorescente de las moléculas individuales del colorante, lo que podría mejorar las prestaciones láser del colorante. Sin embargo, al aumentar la carga del colorante se produce la agregación molecular y se pierde considerablemente la capacidad fluorescente de las películas. Ahora bien, la agregación del colorante da lugar a nuevas bandas de absorción y fluorescencia, lo que aumenta la región espectral en la que el material es fotoactivo. Actualmente, estamos intentando mejorar las eficiencias fluorescentes en películas de arcilla con alto contenido en colorante mediante la incorporación de moléculas surfactantes que dificulten las interacciones entre las moléculas de colorante.

### Agradecimientos

Dar las gracias a la Universidad del País Vasco UPV/EHU por la financiación de los últimos años. VMM agradece al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una Beca Posdoctoral.

### Referencias

- [1] C. Sánchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559–3592.
- [2] G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R. A. Schoonheydt, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *51*, 91–131.
- [3] M. Ogawa, K. Kuroda, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 399–438.
- [4] I. Gourevich, H. Pham, J.E.N. Jonkman, E. Kumacheva, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1472–1479.
- [5] J.K. Thomas, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 301–320
- [6] V. Ramamurthy, D.F. Eaton, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1128–1136
- [7] G. Turnes Palomino, C. Otero Areán, *Anales Química* **2000**, *96(3)*, 13–23.
- [8] E. J. Palomares Gil, *Anales Química* **2004**, *100(1)*, 5–9.
- [9] J. M. Lehn, *Anales Química* **2000**, *96(4)*, 5–9.
- [10] E. Coronado, E. Palomares, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3593–3597.
- [11] D. S. Tsoukleris, I. M. Arabatzis, E. Chatzivasiloglou, A. I. Kontos, V. Belessi, M. C. Bernard, P. Falaras, *Solar Energy* **2005**, *79*, 422–430.
- [12] S. Nonell, C. Marti, I. Garcia-Moreno, A. Costela, R. Sastre, *Appl. Phys. B* **2001**, *72*, 355–360.
- [13] T. P. Thomas, M. T. Myaing, J. Y. Ye, K. Candido, A. Kotlyar, J. Beals, P. Cao, B. Keszler, A. K. Patri, T. B. Norris, J. R. Baker, *Biophys. J.* **2004**, *86*, 3959–3965.
- [14] G. Calzaferri, S. Huber, H. Maas, C. Minkowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3732–3758.
- [15] J. García Martínez, *Anales Química* **2006**, *102(1)*, 5–12.
- [16] H. Garcia, *Anales Química* **2004**, *100(3)*, 33–42.
- [17] M. C. Carbajo, E. Lozano, E. Enciso, M. J. Torralvo, *Anales Química* **2006**, *102(2)*, 5–10.
- [18] R. A. Schoonheydt, *Clays Clay Miner.* **2002**, *50*, 411–420.
- [19] V. Martínez Martínez, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, I. López Arbeloa, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4734–4141.
- [20] A. C. D. Newman, G. Brown, Ed., *The Chemical Composition of Clay*. In *Chemistry of Clay Minerals*, Longman: London, 1987
- [21] H. van Olphen, J. J. Fripiat, *Data Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic Minerals*, Pergamon Press: Londres, 1979.
- [22] F. P. Schafer, *Dye Lasers*. Springer-Verlag: Berlin, 1990.
- [23] V. Martínez Martínez, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, T. Arbeloa López, I. López Arbeloa, *Langmuir* **2004**, *20*, 5709–5717.
- [24] V. Martínez Martínez, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, T. Arbeloa López, I. López Arbeloa, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20030–20037.
- [25] Kasha, M.; Rawls, H.R.; El-Bayouni, *M.A. Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
- [26] V. Martínez Martínez, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, I. López Arbeloa, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7443–7450.
- [27] R. Sasai, T. Fujita, N. Iyi, H. Itoh, K. Takagi, *Langmuir* **2002**, *18*, 6578–6583.
- [28] K. Sonobe, K. Kikuta, K. Takagi, *K. Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1089–1093.
- [29] F. López Arbeloa, V. Martínez Martínez, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1407–1416.
- [30] F. López Arbeloa, V. Martínez Martínez, *J. Photochem. Photobiol A* **2006**, *181*, 44–49.



**SMSOC-2**  
**AMMNPC-5**  
October 15-17<sup>th</sup>, 2007  
Torremolinos (Spain)

**2<sup>nd</sup> Spanish-Moroccan Symposium on Organic Chemistry**  
**5<sup>th</sup> Andalusian-Moroccan Meeting on Natural Products Chemistry**

Group and the Natural Products Group of the Real Sociedad Española de Química.

The joint Moroccan–Spanish conferences on Natural Products Chemistry began on 1998 in Granada, the second and third ones were held at Mohammedia (2000) and Algeciras (2002). The fourth one took place at Marrakech (2004) and it was joined with the first Symposium on Organic Chemistry.

The objective of the meeting is to provide participants with stimulating scientific conferences. These allow to get up-to-date on the latest developments in all aspects of Organic and Natural Products Chemistry, providing the best opportunities to create

good conditions for fruitful scientific and social communication.

We look forward to welcoming you at Málaga in October 2007

*The Organizing Committee*

#### Organizing Secretariat

*Dr. Francisco Najera*

Dpto. Química Orgánica. Facultad de Ciencias.

Universidad de Málaga. Campus de Teatinos.

29071-Málaga (Spain)

Phone: +34.952.13.20.23 / Fax: +34.952.13.19.41

Contact email: [awchm@uma.es](mailto:awchm@uma.es)

## Teoría de la evolución química. *Tholins*: materia orgánica ubicua en el universo.

Marta Ruiz Bermejo y César Menor Salván

**Resumen:** En todo el Universo es posible encontrar unas sustancias orgánicas complejas conocidas con el nombre genérico de *tholins*. Estas sustancias se obtienen por irradiación de mezclas de gases (excluyendo el O<sub>2</sub>). El análisis de los *tholins* revela que en ellos es posible encontrar los constituyentes principales de las proteínas y de los ácidos nucleicos. Se cree que los *tholins*, cuya naturaleza aún no está completamente determinada, pudieron jugar un papel muy importante en la aparición de la vida en la Tierra. La Teoría de la Evolución Química parte de este tipo de sustancias para explicar como pudo surgir el primer organismo vivo.

**Palabras clave:** *Tholin*, aminoácidos, bases nucleicas, evolución química, química prebiótica.

**Abstract:** In the whole Universe it is possible to find organic complex substances known with the generic name of *tholins*. These substances are obtained by irradiation of several gas mixtures (excluding the O<sub>2</sub>). The analysis of the *tholins* indicates that they can release important bio organics present in proteins, nucleic-acid bases and so on. It has been proposed that the *tholins* could play an important role in the appearance of life on the Earth. The Chemical Evolution Theory parts from this type of substances to explain as the first living organism could arise.

**Keywords:** *Tholin*, amino acids, nucleic-acid bases, chemical evolution, prebiotic chemistry.

### 1. Introducción

¿Cómo surgió la vida en la Tierra? ¿Es posible encontrar vida fuera de nuestro planeta? Estas dos preguntas actualmente, desde un punto de vista científico, no tienen respuesta. Sin embargo, tomando como "patrón" las formas de vida terrestres parece evidente que para la aparición de vida son necesarias la presencia de agua líquida y una fuente de carbono. La hipótesis más aceptada de cómo pudo surgir la vida en la Tierra es la Teoría de la Evolución Química. Esta teoría se basa en la idea de que moléculas orgánicas sencillas reaccionaron entre sí dando lugar a sistemas cada vez más complejos capaces de autoensamblarse y autoorganizarse resultando finalmente en el primer ser vivo. El primer paso para demostrar esta teoría es comprobar si los componentes que forman parte de las proteínas y de los ácidos nucleicos, es decir, aminoácidos, bases púricas y pirimidínicas así como azúcares, pudieron originarse a partir de fuentes inorgánicas de carbono. Una de las mejores aproximaciones para resolver este problema consiste en simular las condiciones en las que la vida pudo originarse. El modelo típico consiste en una fuente de energía externa (descargas eléctricas, radiación ultravioleta, partículas aceleradas de alta energía...) capaz de excitar una mezcla de gases que simule la atmósfera de la Tierra primitiva, la atmósfera de otros planetas o el medio interestelar y analizar el producto formado. La mezcla compleja de compuestos orgánicos que se generan en este tipo de experimentos se conoce comunmente con el nombre de *tholins* y lo que se ha denominado como Química Prebiótica

se centra básicamente en la preparación, análisis y caracterización de este tipo de sustancias, así como en la síntesis, en condiciones abióticas, de las primeras moléculas orgánicas que se consideran fundamentales para la aparición del primer ser vivo.

### 2. Experimentos pioneros en química prebiótica. Experimento de Miller

Algunos de los experimentos pioneros para sintetizar moléculas orgánicas a partir de una mezcla de gases y una fuente de energía externa fueron los realizados por Löb, en 1913,<sup>[1]</sup> en el que a partir de una mezcla gaseosa de CO + NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O y descargas eléctricas, como fuente de energía, sintetizó glicina. Groth y Suess, en 1938,<sup>[2]</sup> sintetizaron formaldehído y un polímero de composición desconocida a partir de CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O y luz ultravioleta. Algo más tarde, Garrison *et. al.*, en 1951,<sup>[3]</sup> obtienen pequeñas cantidades de ácido fórmico y formaldehído a partir de CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O empleando iones de He<sup>+2</sup> de 40 Mev. Pero el verdadero desarrollo de la Química Prebiótica comienza a partir del famoso experimento de Miller.<sup>[4]</sup> En 1953, Stanley L. Miller, (por aquel entonces doctorando del Premio Nobel de Química en 1934, Harold C. Urey), demostró que era posible obtener algunos de los aminoácidos presentes en las proteínas, además de glicina (Miller desconocía el experimento realizado, años atrás, por Löb)<sup>[5]</sup> a partir de una fuente inorgánica de carbono. Miller, basándose en las teorías de Urey y Bernal sobre la composición de la atmósfera de la Tierra primitiva,<sup>[6]</sup> sometió a descargas eléctricas una mezcla de CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> y vapor de H<sub>2</sub>O, durante una semana, obteniendo finalmente una disolución de color rojizo (Figura 1b). Tras el análisis cromatográfico de esta disolución (TLC, cromatografía en capa fina, en dos dimensiones), Miller encontró glicina, alanina, β-alanina, ácido aspártico y ácido β-aminobutírico y otras sustancias que no pudo llegar identificar pero que estimó podrían ser β- y γ-aminoácidos. Con este experimento quedó demostrado que era posible obtener algunos de los compuestos orgánicos presentes en los organismos vivos a partir de un sistema completamente inorgánico.

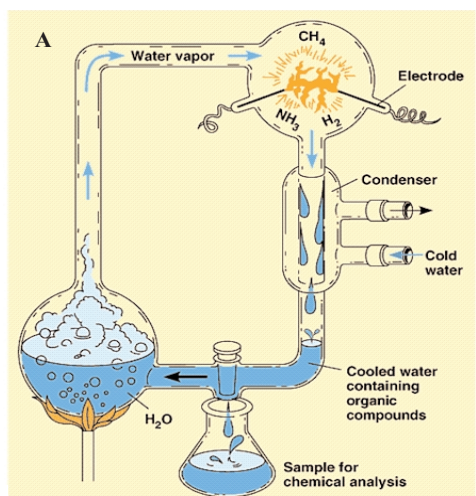


M. Ruiz



C. Menor

Centro de Astrobiología (CSIC-INTA).  
Ctra. Torrejón-Ajalvir, Km. 4,2. E-28850 Torrejón de Ardoz.  
C-e: ruizbm@inta.es  
Recibido: 04/09/2006. Aceptado: 27/10/2006.



B



Figura 1. a) Esquema del equipo utilizado por S. L. Miller, en 1953, en su primer experimento de síntesis de aminoácidos en las supuestas condiciones prebióticas de la Tierra primitiva. b) Disolución rojiza obtenida tras una semana de descargas eléctricas sobre una mezcla de gases ( $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) en condiciones similares a las utilizadas por S. L. Miller en 1953.

### 3. Síntesis de *Tholins*. Experimentos de simulación en condiciones prebióticas

Después del experimento de Miller se realizaron muchos otros variando las mezclas de gases así como la fuente de energía. B. Khare y C. Sagan durante la década de los 70, del pasado siglo, realizaron numerosos experimentos utilizando distintas mezclas de gases presentes en el medio interestelar ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y formaldehído) y empleando como fuentes de energía descargas eléctricas o radiación ultravioleta. En todos los casos obtenían una sustancia marrón-amarilla, pegajosa y de difícil estudio según los métodos analíticos estándar. Khare y Sagan comienzan a denominar a este tipo de sustancias orgánicas complejas, hasta entonces nombradas como "polímeros intratables", como *tholins* (del griego  $\theta\omicron\lambda\delta\zeta$ , *tholos*, barro, lodo, limo).<sup>[7]</sup> Estos autores son los primeros en sugerir que estas sustancias estuvieron presentes en el océano de la Tierra primitiva (y por tanto pudieron ser relevantes en el origen de la vida), que son los principales componentes de los aerosoles de color rojo que se observan en la atmósfera de Titán (una de las lunas de Saturno), que están presentes en cometas, condritas carbonáceas (meteoritos con un alto contenido en carbono) y en las nebulosas preplanetarias, además de ser uno de los principales constituyentes del medio interestelar. Por tanto, de un

modo general, los *tholins* pueden definirse como sólidos orgánicos complejos, generalmente marronáceos (ver Figura 2), obtenidos por radiación de atmósferas reductoras (entendiendo en este caso como atmósferas reductoras aquellas libres de  $\text{O}_2$ ).<sup>[8]</sup> No son sustancias claramente poliméricas, sus propiedades dependen de la fuente de energía utilizada y de la abundancia de los precursores y generalmente, presentan una absorción considerable en el azul que puede ser debida a la presencia de polienos conjugados,  $\text{H}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{H}$  ( $n > 6$ ).<sup>[7]</sup>

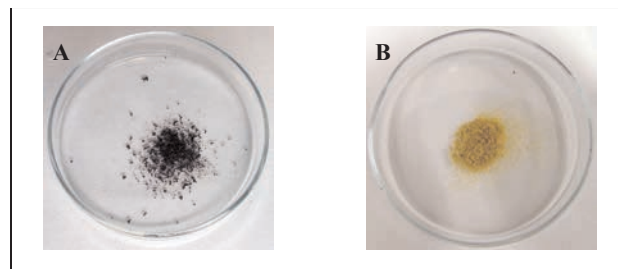


Figura 2. *Tholins* obtenidos a partir de una mezcla de  $\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2$ , agua líquida y descargas eléctricas. a) *Tholin* hidrofílico. b) *Tholin* hidrofóbico.

### 3.1. Mezclas de gases utilizadas en la preparación de *tholins*

¿Qué mezclas de gases se utilizan y se han utilizado para simular escenarios prebióticos? En el caso de las simulaciones de la atmósfera de la Tierra primitiva se ha trabajado con distintas mezclas de gases según han ido evolucionando las teorías sobre la composición de la misma.<sup>[9]</sup> Entre 1950–1970 se suponía que la atmósfera primitiva era altamente reductora compuesta principalmente por  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  y vapor de agua.<sup>[6]</sup> Entre 1970 y 1985 se propuso una atmósfera ligeramente oxidada formada por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y agua, posteriormente se sugirió la existencia de una atmósfera neutra constituida por  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  y agua.<sup>[10,11]</sup> Sin embargo, recientemente se ha indicado que la atmósfera de la Tierra primitiva podría contener hasta un 30% de  $\text{H}_2$ <sup>[12]</sup> además de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  (en proporción variable, según los autores),<sup>[13]</sup>  $\text{N}_2$  y vapor de agua. Pero también es posible simular las atmósferas de otros planetas. Se han realizado experimentos simulando las atmósferas de Júpiter ( $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ),<sup>[14]</sup> Urano ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ ),<sup>[15]</sup> Tritón ( $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ )<sup>[16]</sup> y Titán ( $\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2$ ,<sup>[17]</sup>  $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ <sup>[18]</sup>).

Es importante destacar el gran interés que ha suscitado, en los últimos años, el estudio de Titán (satélite de Saturno, figura 3) como análogo terrestre para el estudio del origen de la vida, debido a su densa atmósfera de nitrógeno y metano y a su color rojizo. Según los primeros análisis, mediante espectrometría IR, este color rojo se debe a la presencia de grandes cantidades de *tholins* que contienen hidrocarburos (que incluyen hidrocarburos policíclicos aromáticos, alquenos, alquinos) y oxi-especies.<sup>[19]</sup> La aparente complejidad de Titán y su estudio como laboratorio para investigar el origen de la vida fue una de las motivaciones del envío de la misión Cassini-Huygens. En septiembre de 2004 la nave Cassini entró en la órbita de Saturno, comenzando un estudio exhaustivo de sus satélites, incluyendo Titán. En enero de 2005, Cassini liberó la sonda Huygens, destinada al estudio *in situ*

de la atmósfera y la superficie de Titán. Los datos enviados por la sonda Huygens (Figura 3b) permitieron descubrir que la superficie del satélite esta formada por hidrocarburos helados sobre agua y amoníaco y confirmar la presencia de una niebla (aerosol) de *tholin* que le confiere el característico color rojizo.

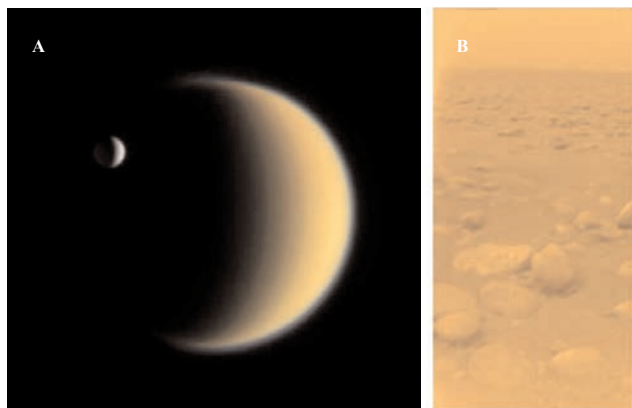


Figura 3. Titan. a) Magnífica perspectiva, captada por la sonda Cassini, donde se observa el satélite gigante de Saturno, Titán, y la luna helada Encelado, el cuerpo más brillante del sistema solar. b) Imagen de la superficie de Titán captada por la sonda Huygens. Las "rocas" en primer plano son de tamaño centimétrico y están formadas por hidrocarburos sólidos.

Posteriormente, en sucesivas aproximaciones, la nave Cassini ha investigado Titán mediante radar, imágenes en visible, IR y UV y espectrometría, permitiendo descubrir una compleja "hidrología" de metano: lluvia, lagos y ríos de metano líquido que discurren de un modo muy similar a como lo hace el agua en la Tierra. Se ha comprobado que existe una compleja química orgánica sobre la superficie y la atmósfera del satélite (Figura 4). Actualmente muchos de los trabajos de investigación en Química Prebiótica están enfocados a la simulación de las condiciones de Titán. De hecho, hoy en día, la denominación *tholin* hace referencia, casi exclusivamente, al material orgánico producido en este tipo de simulaciones.

Por otra parte, también se han realizado simulaciones del medio interestelar y se han llevado a cabo experimentos sobre mezclas de gas interestelar ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{NH}_3$ ),<sup>[20]</sup> hielo interes-

telar ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ )<sup>[21]</sup> o hielo cometario ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{-CH}_3$ ).<sup>[22]</sup>

### 3.2. Fuentes de energía empleadas en la preparación de *tholins*

Las fuentes de energía disponibles en la Tierra primitiva pudieron ser radiación ultravioleta, descargas eléctricas (provenientes de los relámpagos de las numerosas tormentas que se creen existieron en la Tierra primitiva), calor proveniente de erupciones volcánicas, radiactividad, rayos cósmicos y la energía desprendida en el impacto de meteoritos (ver Tabla 1). Por otra parte, cuando se simulan las condiciones del medio interestelar se utilizan como fuentes de energía radiación ultravioleta y radiación de partículas cargadas de alta energía (como protones o electrones) para simular los rayos cósmicos.

Tabla 1. Fuentes de energía disponibles en la Tierra primitiva.<sup>[14b]</sup> **a** Rendimiento de glicina al utilizar una mezcla 1:1 de CO y N<sub>2</sub> como productos de partida. **b** Valor de 1.5 keV Rayos-X blandos. **c** 0 – 1.0 km de profundidad sobre la superficie de la Tierra. **d** Simulación empleando un plasma de alta temperatura utilizando un "magneto-plasma dynamic arc-jet". S. Miyakawa, *Ph. D. Thesis*, Tokyo Institute of Technology, 1999.

Fuente de Energía	Flujo estimado /eV m <sup>-2</sup> año <sup>-1</sup> (A)	Ref.	Rendimiento de Gly /molécula eV <sup>-1</sup> (B) <sup>a</sup>	AB /molécula m <sup>-2</sup> año <sup>-1</sup>
<b>Radiación Solar</b>				
Total	6.8 x 10 <sup>28</sup>	[23]	~ 0	-
λ < 200 nm	2.2 x 10 <sup>25</sup>	[23]	~ 0	-
λ < 150 nm	9.1 x 10 <sup>23</sup>	[23]	~ 0	-
λ < 110 nm	4.2 x 10 <sup>22</sup>	[24]	< 8 x 10 <sup>-5</sup> <sup>b</sup>	< 3 x 10 <sup>17</sup>
<b>Descargas eléctricas</b>				
	1.8 x 10 <sup>22</sup>	[25]	7 x 10 <sup>-9</sup>	1 x 10 <sup>13</sup>
	~ 1.0 x 10 <sup>24</sup>	[23]		~ 7 x 10 <sup>15</sup>
<b>Calor de Volcanes</b>				
	3.4 x 10 <sup>22</sup>	[23]	~ 0	-
<b>Radioactividad <sup>c</sup></b>				
	2.0 x 10 <sup>23</sup>	[23]	~ 0	-
<b>Rayos Cósmicos</b>				
	2.9 x 10 <sup>21</sup>	[24]	2 x 10 <sup>-4</sup>	6 x 10 <sup>17</sup>
<b>Impacto de Meteoritos</b>				
	1.0 x 10 <sup>22</sup>	[23]	(2 x 10 <sup>-7</sup> ) <sup>d</sup>	(2 x 10 <sup>15</sup> )

### 4. Compuestos orgánicos con interés biológico detectados en *tholins*

Considerando todas las posibles atmósferas y las fuentes de energía disponibles, las condiciones de síntesis de los *tholins* son inmensas y por tanto el número de *tholins* diferentes que se pueden obtener, y que se han obtenido, en el laboratorio es enorme. Sin embargo, todos los *tholins* tienen una característica común: en todos ellos se puede detectar la presencia de aminoácidos, tanto en los provenientes de las simulaciones en laboratorio como de los que forman parte de las condritas carbonáceas y sólo en unos pocos casos rinden bases y otros compuestos orgánicos. En los experimentos de simulación se ha observado que la diversidad y el rendimiento en aminoácidos y en otros compuestos orgánicos depende de la mezcla de gases utilizada (fuentes de C y de N) y de la fuente de energía. Por tanto, la presencia de compuestos orgánicos con interés biológico en los *tholins* depende directamente de las condiciones prebióticas en las que se hayan formado.

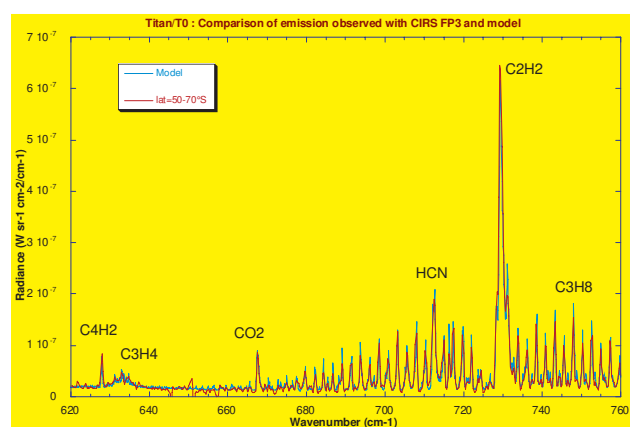


Figura 4. Análisis mediante el instrumento CIRS (*Compound Infrared Spectrometry*, en sus siglas inglesas), equipado en la sonda Cassini, de la superficie de Titán. El acetileno es un componente importante en el suelo y la niebla de Titán y parece ser el precursor de los hidrocarburos aromáticos hallados en la luna de Saturno. (Espectro cedido por Athena Coustenis/Paris-Meudon Observatory).



## 4.1. Aminoácidos

En los experimentos de simulación en condiciones prebióticas se obtienen tanto aminoácidos naturales ( $\alpha$ -aminoácidos presentes en las proteínas) como aminoácidos no naturales ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - y  $\delta$ - aminoácidos) en proporciones similares a las encontradas en condritas carbonáceas. Sin embargo, como ya se ha mencionado el rendimiento en aminoácidos depende de las condiciones experimentales. En experimentos en los que se emplean descargas eléctricas las mezclas que contienen  $\text{CH}_4$  dan lugar a un mayor rendimiento y diversidad en aminoácidos que las que contienen  $\text{CO}$  o  $\text{CO}_2$  pero para mezclas con relaciones  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2/\text{CO}$  iguales a uno o mayores el rendimiento en aminoácidos es aproximadamente el mismo que el de las mezclas con  $\text{CH}_4$ .<sup>[26]</sup> En cambio si se utilizan partículas cargadas de alta energía ( $\text{H}^+$  2.5 - 4 Mev,  $\text{H}^+$  40 Mev,  $\text{He}^{2+}$  65 Mev,  $\text{e}^-$  400 Mev,  $\text{e}^-$  1 Gev), la cantidad de glicina obtenida no depende de la fuente de carbono empleada ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  o  $\text{CO}$ ) sino de la cantidad total de energía suministrada al sistema, y por tanto en estos casos el rendimiento en aminoácidos no depende ni de la temperatura ni de la presión de vapor del agua.<sup>[24]</sup> En el caso de simulaciones en las que se emplea radiación UV sólo es posible obtener aminoácidos si la fuente de nitrógeno es  $\text{NH}_3$  o bien si se emplean radiaciones con longitudes de onda inferiores a 110 nm (Rayos X blandos) en el caso del  $\text{N}_2$ .<sup>[27]</sup>

A pesar del gran número de experimentos realizados la

fenilalanina, el triptófano y la tirosina aún no han sido detectados en experimentos de simulación empleando una fuente externa de energía. Los aminoácidos básicos se forman en muy raras ocasiones y la lisina y la histidina sólo han sido detectados en experimentos de radiólisis de disoluciones acuosas de  $\text{NH}_4\text{CN}$ .<sup>[28]</sup> En la bibliografía sólo se recoge un caso de formación de aminoácidos que contienen azufre en condiciones prebióticas.<sup>[27]</sup> El análisis de los *tholins* provenientes de condritas carbonáceas, como el meteorito de Murchinson (actualmente es el meteorito mejor estudiado en cuanto a su composición en moléculas orgánicas<sup>[29]</sup> y nombrado así por caer en Australia en el lugar del mismo nombre en 1969), indican que de alguna forma en las condiciones del espacio exterior es posible formar fenilalanina y tirosina<sup>[29]</sup> sin embargo, no se han detectado en él, hasta la fecha, aminoácidos con azufre.

Considerando el análisis en aminoácidos de los *tholins* "sintéticos" y de los presentes en condritas carbonáceas hay aminoácidos naturales que no han sido detectados en ningún caso: metionina, triptófano, asparagina, glutamina, hidroxilisina y arginina. Hay que tener en cuenta que el análisis de aminoácidos en este tipo de sistemas se realiza, siempre, tras hidrólisis ácida de las muestras (generalmente  $\text{HCl}$  6M/24h/110°C, condiciones estándar de hidrólisis de proteínas), porque generalmente los aminoácidos no se encuentran libres en los *tholins* sino como parte de precursores desconocidos. Sin embargo, hay que indicar que bajo las condiciones de hidrólisis mencionadas los enlaces amidas presentes en la

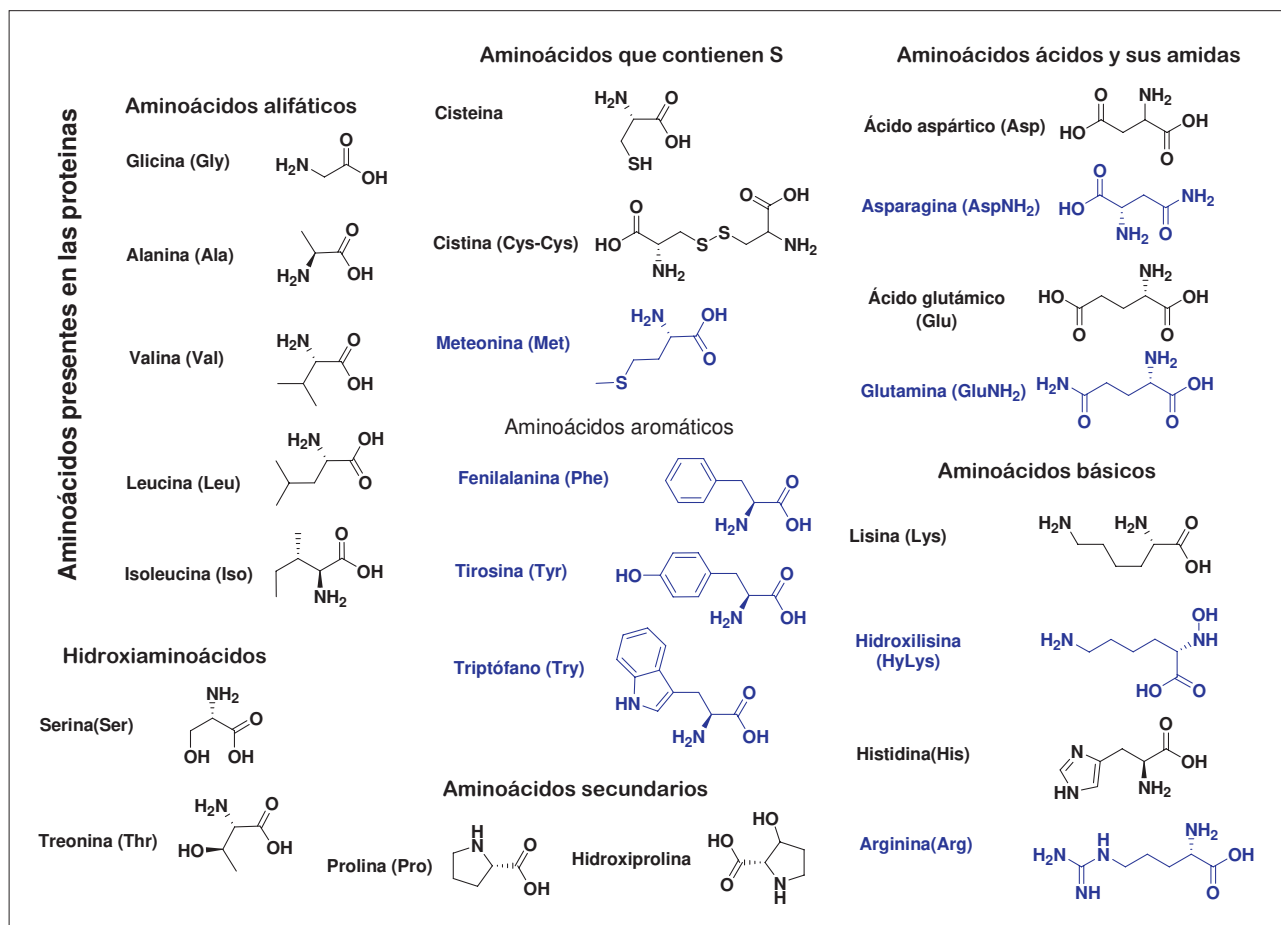


Figura 5. Aminoácidos presentes en las proteínas. Se destacan en azul aquellos aminoácidos, que hasta la fecha, no se han podido sintetizar en experimentos de simulación bajo condiciones prebióticas.

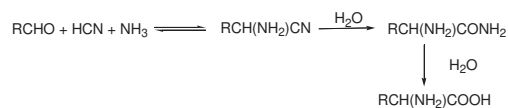
asparagina y en la glutamina también se hidrolizan por lo que no es de extrañar que estos aminoácidos no se hayan detectado, al igual que el triptófano que se destruye en las condiciones indicadas. Por otra parte, es interesante indicar que el triptófano y la meteonina son los aminoácidos que se encuentran en menor proporción en las proteínas (del orden de 1 en 600), hecho que quizá esté relacionado con la dificultad de su síntesis en condiciones abióticas.

El problema de la síntesis prebiótica de aminoácidos no está completamente resuelto y además hay que considerar otro factor no menos importante: el mecanismo de formación de los aminoácidos en estas condiciones. Existen varios modelos para explicar la formación de aminoácidos a partir de fuentes inorgánicas de carbono y una fuente externa de energía pero ninguna de ellas está completamente demostrada y además parece que el mecanismo de formación depende directamente de las condiciones en las que se lleve a cabo el experimento. Por ejemplo, parece que en los experimentos con descargas eléctricas el mecanismo de formación de aminoácidos sigue la misma ruta que la síntesis de Strecker (en este tipo de experimentos la formación de HCN y NH<sub>3</sub> se produce con relativa facilidad).<sup>[30]</sup> Otros autores han propuesto la polimerización de HCN, en disoluciones saturadas, como la vía más probable de formación de aminoácidos (modelo de Matthew)<sup>[31]</sup> (Esquema 1). También se han propuesto mecanismos alternativos a partir de reacciones de R-CN con otros compuestos saturados y especies radicalarias<sup>[32]</sup> y modelos en los que la presencia de HCN no es necesaria.<sup>[33]</sup>

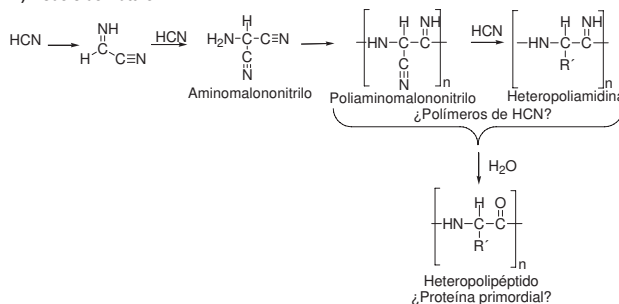
Otro de los grandes enigmas en la síntesis prebiótica de aminoácidos es el origen de la homoquiralidad. Todos los aminoácidos presentes en las proteínas son L y en todos los experimentos de simulación siempre se obtienen mezclas racémicas. ¿Cómo pudo originarse la ruptura de simetría? En el meteorito de Murchinson se ha detectado hasta un exceso del enantiómero L de la isovalina del 15%<sup>[34]</sup> y en el meteorito de Murray se han detectado excesos enantioméricos del 8.4%, 9.1%, 1.2% y 2.2% en isovalina, DMPA (Ácido 2-amino-2,3-dimetilpentanoico), alanina y valina, respectivamente.<sup>[35]</sup> Se ha sugerido que el exceso enantiomérico observado en meteoritos se debe a fenómenos diagenéticos, tales como la exposición de los aminoácidos a luz circularmente polarizada emitida por estrellas de neutrones, pudiendo resultar en una destrucción preferencial de uno de los enantiómeros.<sup>[36]</sup> En este sentido se han realizado experimentos con leucina en disolución y se ha observado que la luz polarizada induce fotólisis asimétrica.<sup>[37]</sup> Recientemente, se ha realizado el primer experimento empleando luz UV circularmente polarizada (167 nm) sobre una mezcla de agua, metanol y amoníaco simulando las condiciones del hielo interestelar, obteniéndose ligeros excesos enantioméricos en alanina y ácido 2,3-diaminopropanoico, pero el exceso se puede considerar dentro del margen de error del límite de detección de la técnica empleada, GC-MS (Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas).<sup>[38]</sup>

Otra de las teorías sobre la ruptura de simetría se basa en la violación del principio de paridad.<sup>[39]</sup> Las fuerzas electro débiles determinan la homoquiralidad de los núcleos de los átomos y como consecuencia los dos enantiómeros no son energéticamente equivalentes. Esta diferencia es muy pequeña y podría atribuirse un papel secundario en la evolución abiótica, pero algunos autores sugieren que la adsorción preferencial de uno de los enantiómeros sobre cuarzos

A) Síntesis de Strecker



B) Modelo de Matthew



Esquema 1. Mecanismos de formación propuestos en las síntesis prebiótica de aminoácidos. Los aminoácidos en los tholins no se encuentran como tales, sino formando parte de precursores que tras hidrólisis ácida dan lugar a su formación.

quirales o caolinitas podría haber incrementado la diferencia energética entre ambos.<sup>[40]</sup> Recientemente se ha propuesto que las fuerzas electro débiles podrían haber jugado un papel importante en el origen extraterrestre de la homoquiralidad. Los antineutrinos, producidos en las explosiones de las supernovas, podrían haber proporcionado un posible mecanismo de ruptura en las nubes interestelares.<sup>[41]</sup> Otras teorías se basan en las influencias de campos eléctricos y magnéticos,<sup>[42]</sup> o en la influencia de fuerzas mecánicas quirales de rotación-traslación (por ejemplo: vórtices hidrodinámicos).<sup>[43]</sup> Además de las indicadas, existen otras teorías sobre el origen de la homoquiralidad como las propuestas por Frank<sup>[44]</sup> y Calvin<sup>[45]</sup> que sugirieron que reacciones autocatalíticas asimétricas podrían haber jugado un papel determinante en la generación sesgada de la asimetría molecular.

## 4.2. Bases púricas y pirimidínicas

Obtener aminoácidos en condiciones prebióticas es relativamente fácil, se forman en multitud de condiciones y es relativamente sencillo detectarlos en condritas carbonáceas. Sin embargo, no sucede lo mismo con las bases púricas (adenina, guanina) y pirimidínicas (citosina, uracilo y timina) presentes en los ácidos nucleicos. En la bibliografía sólo se recoge un ejemplo de formación de bases púricas y pirimidínicas utilizando descargas eléctricas como fuente de energía.<sup>[46]</sup> Hay que indicar que en este experimento, el rendimiento en bases es tres órdenes de magnitud menor que el rendimiento en aminoácidos (ver Figura 6).

Por lo tanto no puede extrañar que la detección de bases, en este tipo de experimentos, no comenzase a ser recogida en la bibliografía hasta la década de los ochenta, en la que las técnicas cromatográficas estaban ya lo bastante desarrolladas, alcanzando límites de detección lo suficientemente bajos como para hacer posible este tipo de análisis. Más recientemente, Miyakawa *et al.* consiguen obtener citosina y uracilo a partir de una mezcla de CO+N<sub>2</sub> (1:1), vapor de agua y descargas sobre un plasma a alta temperatura.<sup>[47]</sup> Los autores no observan formación de bases púricas, resultado que inter-

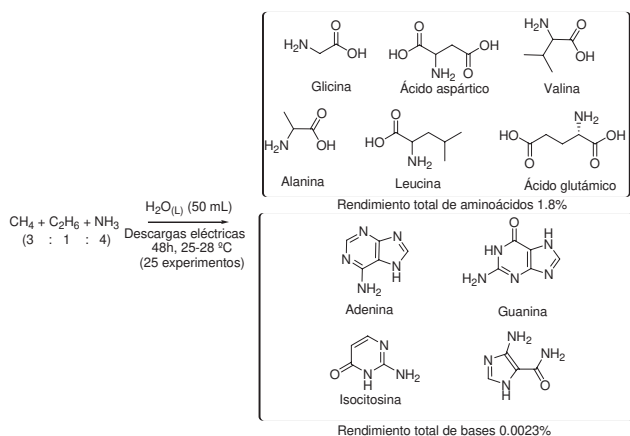


Figura 6. Único ejemplo recogido en la bibliografía [46] de formación de bases púricas y pirimidínicas, en experimentos de simulación en condiciones prebióticas utilizando descargas eléctricas como fuente de energía. El rendimiento en bases es del orden de mil veces menor que en aminoácidos y fue necesario repetir el experimento 25 veces para poder acumular suficiente cantidad de *tholin*, con el fin de que la concentración en bases fuese lo suficientemente alta para ser detectada con los equipos de GC-MS (*Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas*) disponibles en 1984.

pretan como consecuencia de la baja relación N/C (0.71) en el grueso del *tholin* obtenido. Para comprobar este hecho, repiten el mismo experimento aumentando la cantidad de N<sub>2</sub> introducido en el sistema, CO+N<sub>2</sub> (1:9).<sup>[48]</sup> En este caso, obtienen un *tholin* con una relación N/C más alta (1.8) y detectan guanina, además de citosina y uracilo. Sin embargo, los mismos autores, al utilizar la misma relación inicial CO/N<sub>2</sub> (1:1) pero cambiando la fuente de energía, en este caso protones de alta energía que simularían rayos cósmicos, son capaces de detectar mayor número de bases pirimidínicas, pero además de guanina, también detectan adenina (ver figura 7).<sup>[49]</sup>

Entonces, ¿cuáles son las mejores condiciones de formación de las bases de los ácidos nucleicos en condiciones prebióticas? ¿Cuál es el mecanismo de formación de bases en experimentos de simulación? Este es otro de los problemas aún no resuelto. Como puede verse la formación de bases parece depender directamente de las condiciones experimentales y en este tipo de síntesis "irracional" determinar las especies intermedias que se forman no es sencillo. Además, hay que considerar que siempre es necesario hidrolizar las muestras en condiciones ácidas para detectar este tipo de bases, es decir, en este caso también se encuentran como un precursor desconocido en el *tholin*. Sin embargo, se ha sugerido, que como en el caso de los aminoácidos, la presencia de HCN es crucial para la síntesis prebiótica de bases nucleicas. Oro, en 1966, demostró que es posible obtener adenina por calentamiento de una disolución concentrada de NH<sub>4</sub>CN.<sup>[50]</sup> Actualmente se sugiere que la formación de bases púricas, en condiciones prebióticas, se debe a reacciones de polimerización de HCN.<sup>[51]</sup>

Por otra parte, en las condiciones del espacio exterior, si se forman bases púricas con interés biológico. Adenina, guanina, hipoxantina y xantina han sido encontradas en distintas contritas carbonáceas<sup>[52]</sup> y también se han detectado pirimidinas con y sin interés biológico.<sup>[53]</sup> Otro hecho bastante destacable es que se ha encontrado timina (en concentraciones del orden de

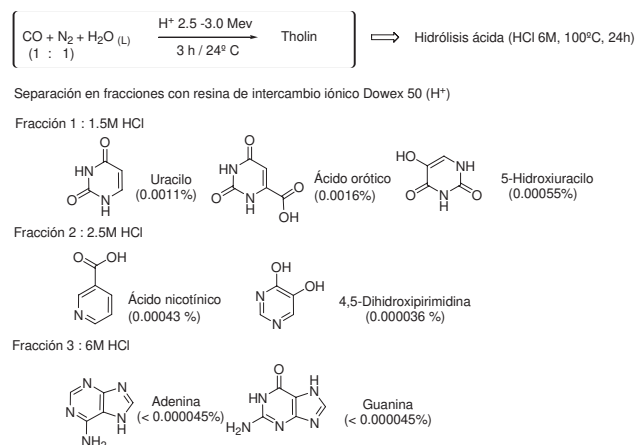
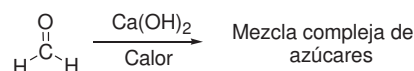


Figura 7. Bases púricas y pirimidínicas obtenidas en un experimento de simulación a partir de una atmósfera neutra, posible en la Tierra primitiva, y radiación con protones de alta energía (rayos cósmicos). El *tholin* obtenido es hidrolizado, posteriormente se separa en fracciones utilizando una resina de intercambio iónico, y finalmente se analiza el contenido en bases de cada una de las fracciones por GC-MS (*Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas*) y HPLC con un detector de fotodiodos (*Cromatografía Líquida de Alta Presión*). Cada una de las bases es identificada en GC-MS como su trimetilsilil- derivado y por HPLC por su espectro UV-vis.<sup>[49]</sup>

nanogramo por gramo de muestra) en varios meteoritos como Murchinson, Allende, Murray o Orgueil, cuando en ningún experimento de simulación ha sido posible detectar esta base. Por tanto, existen aún condiciones prebióticas no ensayadas, o desconocidas, en las que es posible sintetizar este tipo de bases con mayores rendimientos y diversidad a los alcanzados actualmente en el laboratorio. Sin embargo, no se ha detectado citosina en ninguno de los meteoritos estudiados.<sup>[54]</sup>

### 4.3. Azúcares

La síntesis de azúcares en condiciones prebióticas es aún mucho más compleja que la de las bases nucleicas. Algunos autores sugieren la reacción de la formosa o reacción de Butlerow (1861) (Esquema 2) como el mecanismo más probable de formación de carbohidratos en la Tierra primitiva.<sup>[55]</sup> Esta reacción autocatalítica del formaldehído en medio básico, implica distintos procesos como condensaciones aldólicas del formaldehído, hidroxialdehidos, e hidroxicetonas, transposiciones de Lobry de Bruyn-van Ekenstein, mutarotaciones y reacciones de Cannizzaro. La reacción de la formosa da lugar a mezclas complejas de azúcares ramificados y no ramificados de al menos hasta ocho átomos de carbono.<sup>[56]</sup>



Esquema 2. Reacción de Butlerow o reacción de la formosa. ¿Síntesis más probable de formación de azúcares en la Tierra primitiva?

En la bibliografía sólo se recoge un estudio de detección de azúcares en un "*tholin sintético*" obtenido en un experimento con descargas eléctricas.<sup>[57]</sup> Sin embargo, en los meteoritos de Murchinson y Murray se han detectado compuestos relacionados con azúcares, como dihidroxiacetona, azúcares alcohólicos, azúcares mono- y di-ácidos, y deoxiazúcares ácidos (ver figura 8).<sup>[58]</sup>

	Azúcares	Azúcares alcohólicos	Azúcares ácidos	Azúcares diácidos	Deoxiazúcares			
3C	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Dihidroxiacetona	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Glicerol	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido glicérico					
4C	—	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Eritrol y Treitol	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácidos eritrónico y treónico	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ Ácidos tartárico y mesotartárico	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido 2-metil glicérico	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido 2,4-dihidroxibutírico	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Ácido 2,3-dihidroxibutírico y diastereoisómeros	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido 3,4-dihidroxibutírico
5C	—	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ribitol e isómeros	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido ribónico e isómeros	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ Ácido 2,3,4-Trihidroxipentanodioico	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido 2-deoxipentanoico			
6C	—	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Glucitol e isómeros	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido glucónico e isómeros	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ Ácido glucárico e isómeros	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido 2-Deoxihexanoico	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Ácido 3-Deoxihexanoico		

Figura 8. Azúcares y compuestos derivados encontrados en los meteoritos de Murchinson y Murray. La detección de estos compuestos se realizó mediante análisis de sus *t*-BDMS (*t*-butil-dimetil silano) y TMS (*trimetil silano*) derivados por GC-MS.<sup>[58]</sup>

## 5. "Mundos PRE-ARN"

El descubrimiento de la actividad catalítica del ARN<sup>[59]</sup> (*ácido ribonucleico*) supuso la aceptación del ARN como primer material genético. Sin embargo, la dificultad para sintetizar azúcares bajo condiciones abióticas, la inestabilidad de la ribosa y de otros azúcares,<sup>[60]</sup> la enorme dificultad en la formación prebiótica de los enlaces glicosídicos presentes en los nucleótidos<sup>[61]</sup> y la imposibilidad para lograr una polimerización no enzimática<sup>[62]</sup> son factores que cuestionan seriamente si el ARN pudo ser el primer material genético. Como alternativa se ha propuesto que el ácido nucleico peptídico (ANP) pudo ser un posible precursor del ARN.<sup>[63]</sup> El ANP estaría constituido por N-(2-aminoetil)-glicina (AEG) y los ácidos N-acéticos de adenina, uracilo, guanina y citosina (Figura 9).

Aunque aún no se ha demostrado que los ANP pudiesen estar presentes en un escenario prebiótico es posible obtener directamente AEG por medio de descargas eléctricas y una mezcla de CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O. Empleando descargas eléctricas también es posible obtener etilendiamina, así como polimerizaciones del NH<sub>4</sub>CN, que darían lugar a todos los componentes de los ANP.<sup>[64]</sup>

Sin embargo, existen otras alternativas al *mundo ARN*. La facilidad con la que se obtienen aminoácidos en condiciones prebióticas y la formación de enlaces peptídicos en medios salinos acuosos<sup>[65]</sup> hace probable la existencia de un *mundo peptídico*<sup>[66]</sup> en el que sería factible la hipótesis del PIW (*mundo de interacción de proteínas, en sus siglas inglesas*).<sup>[67]</sup>

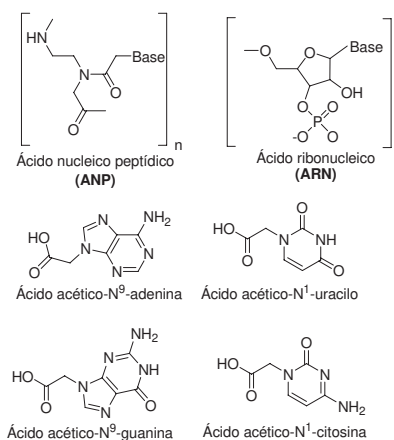


Figura 9. Los ácidos peptídicos nucleicos (ANP) son posibles precursores del ARN, constituidos por N-(2-aminoetil)glicina (AEG) y los ácidos N-acéticos de adenina, uracilo, guanina y citosina. En los ANP el enlace ribosa-fosfato es reemplazado por un enlace poliámidico de N-(2-aminoetil) glicina.

## 6. Conclusiones

Los *tholins* son sustancias orgánicas complejas obtenidas por irradiación de mezclas de gases exentas de oxígeno pero con un aporte significativo de carbono. Este tipo de sustancias parece estar presente en todo el Universo y es muy probable que desempeñasen un papel fundamental en el origen de la vida en la Tierra. Su composición química y propiedades dependen directamente de las condiciones en las que se hayan obtenido pero su estructura aún permanece sin determinar. El desarrollo de técnicas analíticas y de caracterización estruc-

tural cada vez más sofisticadas y sensibles ha proporcionado un gran avance en la determinación de la naturaleza de los *tholins*. En ellos es posible encontrar casi todos los constituyentes de las proteínas y de los ácidos nucleicos. Sin embargo, hay muchas cuestiones aún sin responder. Por ejemplo, ¿cuál es el origen de la homquiralidad?, ¿por qué en las proteínas sólo se observan algunos de los aminoácidos que sabemos se pueden obtener en condiciones prebióticas? ¿por qué otros, como aquellos que contienen azufre, no se han detectado? ¿cómo se formaron los primeros péptidos? ¿cómo fue posible que se formarían y acumulasen azúcares, en condiciones prebióticas, a pesar de su baja estabilidad? ¿cuál fue el primer material genético?

Por tanto, la hipótesis de la Evolución Química es uno de los problemas aún no resueltos y más fascinantes de la ciencia actual.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Centro de Astrobiología (CAB) en cuyas instalaciones se ha realizado este trabajo, con fondos del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial "Esteban Terradas" (INTA). A Juan Pérez-Mercader y Sabino Veintemillas por iniciarnos en el estudio de la Química Prebiótica y a Susana Osuna por su constante ayuda.

## Referencias

- [1] W. Löb, *Ber.* **1913**, *46*, 684–697.
- [2] W. Groth, H. Suess, *Naturwissenschaften* **1938**, *26*, 77–77.
- [3] W. M. Garrison, D. C. Morrison, J. G. Hamilton, A. A. Benson, M. Calvin, *Science*, **1951**, *114*, 416–417.
- [4] S. L. Miller, *Science*, **1953**, *117*, 528–529.
- [5] a) H. P. Yockey, *Perspec. Bio. Med.* **1997**, *41*, 125–131. b) J. L. Bada, A. Lazcano, *Science*, **2002**, *416*, 475.
- [6] a) H. C. Urey, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* **1952**, *38*, 351. b) J. D. Bernal, *Proc. Phys. Soc. (London)* **1949**, *62A*, 537.
- [7] S. Sagan, B. N. Khare, *Science*, 1979, *277*, 102–107.
- [8] C. Sagan, B. N. Khare, W. R. Thompson, G. D. McDonald, M. R. Wing, J. L. Bada, T. Vo-Dinh, E. T. O. Arakawa, *Astrophys. J.* **1993**, *414*, 399–405.
- [9] a) Jr. B. Fegley, R. G. Prinn, H. Hartman, H. Watkins, *Nature*, **1986**, *319*, 305–308. b) J. P. Ferris, Jr. W. J. Hagan, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 1093–1120.
- [10] H. D. Holland, *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans*, Wiley, New York, **1978**.
- [11] J. F. Kasting, T. P. Ackerman, *Science*, **1986**, *234*, 1383–1385.
- [12] F. Tian, O. B. Toon, A. A. Pavlov, H. De Sterck, *Science*, **2005**, *308*, 1014–1017.
- [13] L. Schaefer, B. Fegley, *Paper presented at the Annual Meeting of the American Astronomical Society*, Cambridge, UK, 4 September **2005**.
- [14] a) G. D. McDonald, B. N. Khare, W. R. Thompson, C. Sagan, *Icarus* **1991**, *94*, 354–367. b) K. Kobayashi, H. Masuda, K. Ushio, A. Ohashi, H. Yamanashi, T. Kaneko, J. Takahashi, T. Hosokawa, H. Hashimoto, T. Saito, *Adv. Space Res.* **2001**, *27*, 207–215.
- [15] B. N. Khare, C. Sagan, W. R. Thompson, E. T. Arakawa, P. Votaw, *J. Geophys. Res.* **1987**, *92*, 15067–15082.
- [16] G. D. McDonald, W. R. Thompson, M. Heinrinch, B. N. Khare, C. Sagan, *Icarus*, **1994**, *108*, 137–145.
- [17] B. N. Tran, J. P. Ferris, J. J. Chera, *Icarus* **2003**, *162*, 114–124.
- [18] H. Imanaka, B. N. Khare, J. E. Elsila, E. L. O. Bakes, C. P. McKay, D. P. Cruikshank, S. Sugita, T. Matsui, R. N. Zare, *Icarus* **2004**, *168*, 344–366.
- [19] V. Dimitrov, A. Bar-Nun, *Prog. React. Kinet. Mech.* **2004**, *29*, 1–42.
- [20] Y. Takano, A. Ohashi, T. Kaneko, K. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1410–1412.
- [21] a) G. M. Muñoz Caro, U. J. Meirhenrich, W. A. Schutte, B. Barbier, A. Arcones Segovia, H. Rosenbauer, W. H.-P. Thiemann, A. Brack, J. M. Greenberg, *Nature*, **2002**, *416*, 403–406. b) Y. Takano, K. Ushio, T. Kaneko, K. Kobayashi, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 612–613.
- [22] G. D. McDonald, L. J. Whited, C. DeRuiteer, B. N. Khare, A. Patnaik, C. Sagan, *Icarus* **1996**, *122*, 107–117.
- [23] S. L. Miller, H. C. Urey, *Science*, **1959**, *130*, 245–251.
- [24] K. Kobayashi, T. Kaneko, T. Saito, T. Oshima, *Origins Life Evol. Biosphere* **1998**, *28*, 155–165.
- [25] C. Chyba, C. Sagan, *Nature*, **1992**, *355*, 125–132.
- [26] G. Schlessinger, S. L. Miller, *J. Mol. Evol.* **1983**, *19*, 376–382.
- [27] a) C. Sagan, B. N. Khare, *Science* **1971**, *173*, 417–420. b) A. Bar-Nun, S. Chang, *J. Geophys. Res.* **1983**, *88*, 6662. c) J. Takahashi, T. Hosokawa, H. Masuda, T. Kaneko, K. Kobayashi, T. Saito, Y. Utsumi, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 877–879.
- [28] D. Draganic, V. ZNiketic, S. Jovanovic, I. G. Draganic, *J. Mol. Evol.* **1980**, *15*, 239–260.
- [29] E. L. Shock, M. D. Schulte, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1990**, *54*, 3159–3179.
- [30] S. L. Miller, *Biochim. Biophys. Acta* **1957**, *23*, 480–489.
- [31] a) R. D. Minard, P. G. Hatcher, R. C. Gourley, C. Matthews, *Origins Life Evol. Biosphere* **1998**, *28*, 461–473. b) C. N. Matthews, R. Ludcky, *Adv. Space Res.* 1992, *12*, 21–32.
- [32] W. R. Thompson, C. Sagan, *Origins Life* **1989**, *19*, 503–504.
- [33] S. Miyakawa, A. B. Sawaoka, K. Ushio, K. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 6853–6857.
- [34] S. Pizzarello, M. Zolensky, K. A. Turk, *Geochim. Cosmo Chim. Acta*. **2003**, *67*, 1589–1595.
- [35] J. R. Cronin, S. Pizzarello, *Adv. Space. Res.* **1999**, *23*, 293–299.
- [36] a) A. Jorissen, C. Cerf, *Origin. Life Evol. B.* **2002**, *32*, 129–142. b) S. Pizzarello, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 231–237.
- [37] W. A. Bonner, B. D. Bean, *Origins Life Evol. Biosphere* **2000**, *30*, 513–517.
- [38] M. Nuevo, U. J. Meierhenrich, G. M. Muñoz-Caro, E. Dartois, L. d'Hendercourt, D. Deboffle, G. Auger, D. Blanot, J.-H. Bredehöft, Nahon, *L. Astr. Astrophys.* **2006**, *457*, 741–751.
- [39] M. Quack, J. Stohner, *Chimia*, **2005**, *59*, 530–538.
- [40] A. Julg, A. Favier, Y. Ozias, *Struct. Chem.* **1990**, *1*, 137–141.
- [41] D. B. Cline, *Chirality*, 2005, *17*, S234–S239 Suppl. S.
- [42] G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature*, 2000, *405*, 932.
- [43] a) J. M. Ribó, J. Crusats, F. Sagués, J. Claret, R. Rubires, *Science*, **2001**, *292*, 2063. b) J. Crusats, J. Claret, I. Diez-Perez, Z. El-Hachemi, H. Garcia-Ortega, R. Rubires, F. Sagues, J. M. Ribó, *Chem. Comm.* **2003**, *13*, 1588–1589.
- [44] a) F. C. Franck, *Biochim. Biophys. Acta*, **1953**, *101*, 16733–16738. b) R. Plasson, H. Bersini, A. Cornmeyras, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* **2004**, *101*, 16733–16738.
- [45] M. Calvin, *Chemical Evolution*, Oxford University Press, Oxford, **1969**.
- [46] S. Yuasa, D. Flory, B. Basile, J. Oró, *J. Mol. Evol.* **1984**, *21*, 76–80.
- [47] S. Miyakawa, K. Murasawa, K. Kobayashi, A. B. Sawaoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8144–8145.

- [48] S. Miyakawa, K.-I. Murasawa, K. Kobayashi, A. B. Sawaoka, *Origins Life Evol. Biosphere* **2000**, *30*, 557–566.
- [49] S. Miyakawa, H. Yamanashi, K. Kobayashi, H. J. Cleaves, S. L. Miller, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* **2002**, *99*, 14628–14631.
- [50] a) J. Oró, A. P. Kimball, *Arch. Biochem. Biophys.* **1961**, *94*, 221–227. b) J. Oró, A. P. Kimball, *Arch. Biochem. Biophys.* **1962**, *96*, 293–313.
- [51] R. Saladino, C. Crestini, G. Costanzo, E. DiMauro, *Curr. Org. Chem.* **2004**, *8*, 1425–1443.
- [52] a) R. Hayatsu, *Science*, **1964**, *146*, 1291–1293. b) R. H. Hayatsu, L. P. Moore, E. Anders, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1975**, *39*, 471–488.
- [53] C. E. Folsome, J. G. Lawless, M. Romiez, C. Ponnampereuma, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1973**, *37*, 455–465.
- [54] R. Shapiro, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* **1999**, *96*, 4396–4401.
- [55] N. W. Gabel, C. Ponnampereuma, *Nature*, **1967**, *216*, 453–455.
- [56] a) J. Castell, F. López-Calahorra, F. Guijo, *Carbohydrate Research*, **1983**, *116*, 197–207. b) A. W. Schwaaf, R. M. Graaf, *J. Mol. Evol.* **1993**, *36*, 101–106.
- [57] K. Kobayashi, P. E. Hare, C. Ponnampereuma, *Bunseki Kagaku* **1989**, *38*, 608–612.
- [58] G. Cooper, N. Kimmich, W. Belisle, J. Sarinana, K. Brabham, L. Garrel, *Nature*, **2001**, *414*, 879–883.
- [59] a) K. Kruger, P. J. Grabowski, A. J. Zaug, J. Sands, D. E. Gottschling, T. R. Cech, *Cell*, **1982**, *31*, 147–157. b) C. Guerrier-Takada, K. Gardiner, T. Marsh, N. Pace, S. Altman, *Cell*, **1983**, *35*, 849–857.
- [60] R. Larralde, M. P. Roberston, S. L. Miller, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **1995**, *92*, 8158–8160.
- [61] a) W. D. Fuller, R. A. Sánchez, L. E. Orgel, *J. Mol. Evol.* **1972**, *1*, 249–257. b) W. D. Fuller, R. A. Sánchez, L. E. Orgel, *J. Mol. Evol.* **1972**, *67*, 25–33.
- [62] a) L. E. Orgel, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **1987**, *52*, 9–16. b) G. F. Joyce, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **1987**, *52*, 41–51.
- [63] P. E. Nielsen, *Origins Life Evol. Biosphere* **1993**, *23*, 323–327.
- [64] K. E. Nelson, M. Levy, S. L. Miller, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **2000**, *97*, 3868–3871.
- [65] a) K. Plankensteiner, H. Reiner, B. M. Rode, *Origins Life Evol. Biosphere*, **2005**, *35*, 411–419. b) K. Plankensteiner, H. Reiner, B. M. Rode, *B.M. Peptides* **2005**, *26*, 535–541. (Veáanse las referencias allí incluidas).
- [66] K. Plankensteiner, H. Reiner, B. M. Rode, *B.M. Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 1107–1114.
- [67] P. Andras, C. Andras, *Medical Hypotheses* **2005**, *64*, 678–688.



**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, doctores en período postdoctoral, o 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 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.  
C-e: ttorroba@ubu.es

# Caracterización de la reactividad intrínseca de los halobencenos en el modelo conceptual de la teoría de funcionales de la densidad (TFD)

José Luis Moncada y Guillermo Salgado Morán\*

**Resumen:** El objetivo de este trabajo es estudiar la familia de halobencenos para caracterizar su reactividad intrínseca y de esta manera establecer un orden de reactividad en la sustitución electrofílica aromática utilizando los conceptos de reactividad intrínseca en esta familia de moléculas. Este estudio fue realizado en el marco de la Teoría de funcionales de la Densidad, que provee de índices globales y locales, los que permiten caracterizar la reactividad de las moléculas o sistemas químicos. Estos índices directamente relacionados con algunos conceptos de la química experimental, son una buena aproximación a la caracterización de los halobencenos.

**Palabras clave:** Teoría de funcionales de la densidad, halobencenos, electrofilicidad, reactividad, índice local.

**Abstract:** The aim of this paper is to study the family of halobenzenes for characterizing their intrinsic reactivity and in this way to establish a rational order of the intrinsic reactivity of this family of molecules in the electrophilic aromatic substitution. This study was carried out in the framework of Density Functional Theory which provides a global and local index that can be used in the characterization of the reactivity. This index is related to some concept derivatives of experiment chemistry, being a good approach to the characterization of halobenzenes.

**Keywords:** Density functional theory, halobenzenes, electrophilicity, reactivity, local index.

## Introducción

La reacción más importante en química orgánica es la sustitución electrofílica aromática (SEA). Así un electrófilo puede reaccionar con sistemas moleculares aromáticos como el benceno, donde un hidrógeno es sustituido por un grupo electrófilo. Los halógenos son electrófilos que reaccionan con el anillo aromático siguiendo el mismo mecanismo de reacción como la mayor parte de las sustituciones electrofílicas aromáticas. Así, se ha encontrado que la sustitución es más lenta en los halobencenos (PhX) que en el benceno (Ph) debido al efecto inductivo de atracción de electrones desde el anillo por parte del átomo del halógeno.<sup>[1]</sup> En tales casos la sustitución es dirigida selectivamente a las posiciones *orto* y *para* debido a la estabilización de una carga positiva adyacente a un ión benzonio intermediario (complejo sigma) por resonancia, donde están implicados los pares de electrones solitarios presentes en el átomo del halógeno X, como el mostrado en la Figura 1. *Rosenthal y colaboradores*<sup>[1]</sup> discuten la reactividad de los halobencenos en la reacción de sustitución electrofílica aromática analizando un grupo de reacciones de SEA, dicho análisis indica que el fluorobenceno es más reactivo que los otros halobencenos. En efecto, el PhF reacciona mucho más rápido la típica reacción de SEA que otros halobencenos.

El orden de reactividad de los PhX en las reacciones de SEA citadas en los libros de texto universitarios de Química

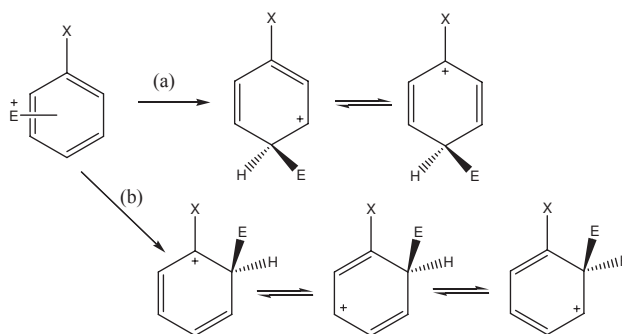
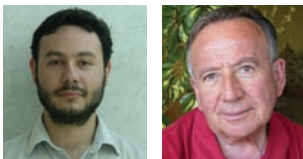


Figura 1: Mecanismo de Reacción de la Sustitución Electrofílica Aromática para Halobencenos.

Orgánica como el *Mc Murry*,<sup>[2]</sup> es por lo general relacionada con la electronegatividad de los halógenos que actúan como desactivantes.<sup>[2-4]</sup> El orden correcto de reactividad está dado en el libro de texto universitario *Mc Murry's*, a saber  $\text{PhF} > \text{PhCl} > \text{PhBr} > \text{PhI}$ , junto con la implicación (correcta) de que el fluorobenceno es casi tan reactivo como el benceno.

Si alguien examina detenidamente ésta figura, podría preguntarse si este es el orden correcto de reactividad. Para establecer un orden correcto de reactividad es interesante explorar la química teórica y computacional como una buena herramienta para predecir la reactividad de moléculas aromáticas. Esta herramienta ha sido usada para probar varios sistemas moleculares.<sup>[5-8]</sup> El estudio teórico en el modelo de la Teoría de Funcionales de la Densidad, puede ayudar como una guía en la reactividad de los halobencenos. La Teoría de Funcionales de la Densidad es un modelo conceptual para relacionar los cálculos con conceptos tales como potencial químico electrónico ( $\mu$ ),<sup>[9,10]</sup> dureza química ( $\eta$ )<sup>[9-11]</sup> y electrofilicidad ( $\omega$ ),<sup>[12]</sup> conceptos que nos ayudan a entender el comportamiento electrónico de los sistemas. Este trabajo está organizado como sigue: después de esta introducción, la sección 2 presenta los fundamentos teóricos, la sección 3 describe los resultados pertinentes a este trabajo y la sección 4 contiene nuestras conclusiones.



J. L. Moncada

G. Salgado

Facultad de Odontología,  
Universidad Finis Terrae,  
Pedro de Valdivia, 1509 Santiago, Chile.

C-e: [salgado@interaccess.cl](mailto:salgado@interaccess.cl)

Recibido: 14/11/2006. Aceptado: 19/03/2007.

## 2. Fundamentos Teóricos

### 2.1. Propiedades Globales

En TFD<sup>[9,10,13]</sup> la energía puede ser expresada en términos del número de electrones  $N$  y el potencial externo  $v(r)$ , entonces  $E[\rho(r)] \equiv E[N, v(r)]$ . Las derivadas de  $E[N, v(r)]$  con respecto a  $N$  y  $v(r)$  producen un conjunto de cantidades globales y locales que permiten cuantificar el concepto de reactividad y selectividad de sitio. El potencial químico electrónico ( $\mu$ ) y la dureza molecular ( $\eta$ ) son definidas como:<sup>[9]</sup>

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad \text{y} \quad \eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v \quad (1)$$

El potencial químico es una propiedad global que caracteriza la tendencia de los electrones a escapar desde un sistema en equilibrio; formalmente es el multiplicador de *Lagrange* asociado con la constante de normalización de la TFD que integra la densidad electrónica con respecto a  $N$ <sup>[9,10,13,14]</sup>, también está relacionado con la electronegatividad de *Mulliken* a través de la expresión  $\mu = -\chi$ .<sup>[15]</sup> Por otra parte, la dureza puede ser entendida como una resistencia a la transferencia de carga del sistema,<sup>[11,14,16,17]</sup> ambos  $\mu$  y  $\eta$  son propiedades globales del sistema y dependen de  $N$  y  $v(r)$ .

En muchas aplicaciones numéricas,  $\mu$  y  $\eta$  son calculados con el potencial de ionización ( $I$ ) y la electroafinidad ( $A$ ),<sup>[9,10,13]</sup> la siguiente es una versión aproximada de las ecuaciones (2) y (3) son extensamente usadas,<sup>[9,10,13]</sup> están basadas sobre la aproximación de diferencias finitas de tres puntos y el teorema de *Koopmans*.

$$\mu \approx -\frac{1}{2}(I + A) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_L + \epsilon_H) \quad (2)$$

$$\eta \approx \frac{1}{2}(I - A) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_L - \epsilon_H) \quad (3)$$

Donde  $\epsilon_H$  y  $\epsilon_L$  son las energías de los orbitales moleculares (HOMO y LUMO) más alto ocupado y más bajo desocupado respectivamente. El índice de electrofilicidad puede ser determinado a partir de  $\mu$  y  $\eta$  como:<sup>[18,19]</sup>

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (4)$$

Donde  $\omega$  representa la energía de estabilización del sistema cuando es saturado por electrones que provienen de los alrededores.

### 2.2. Propiedades locales

La variación de energía con respecto al potencial externo da información local, depende de la posición de  $(r)$ , por lo tanto es definido como un índice de selectividad. Los descriptores locales, como la Función de Fukui (FF)<sup>[20]</sup> y blandura local<sup>[21]</sup> son propiedades que explican la selectividad de una región de una molécula. La Función de Fukui se define como:<sup>[20]</sup>

$$f(\vec{r}) = \left( \frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})} \right)_N = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N \partial v(\vec{r})} \right) \quad (5)$$

Una aproximación se estudia cuando  $\Delta N = 1$ , dando una aproximación a la densidad de los orbitales moleculares frontera (HOMO y LUMO), así la ecuación (3) se une con la TFD y con la teoría de orbitales frontera desarrollados por Fukui.<sup>[22,23]</sup>

La ecuación (5) presenta un problema de discontinuidad en átomos y moléculas cuando se combina con la aproximación de diferencias finitas, dando lugar a tres expresiones de FF.

$$f^+(\vec{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})}^+ \approx [\rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r})] \approx \rho_L(\vec{r}), \quad (6)$$

$$f^-(\vec{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})}^- \approx [\rho_N(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r})] \approx \rho_H(\vec{r}),$$

$$f^o(\vec{r}) = \frac{1}{2} [f^+(\vec{r}) + f^-(\vec{r})]$$

En el punto  $r$ ,  $f^+(r)$  mide la reactividad para un ataque nucleofílico,  $f^-(r)$  mide la reactividad para un ataque electrofílico y  $f^o(r)$  describe un ataque por un radical y se obtiene como el promedio aritmético de  $f^+(r)$  y  $f^-(r)$ . La cuantificación de la función es posible a través de un esquema de condensación sobre una región atómica, se pueden escribir las FF usando las técnicas de análisis poblacional;<sup>[24]</sup> esto da lugar a las siguientes ecuaciones de trabajo:

$$\begin{aligned} f_k^+ &= \int_k [\rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r})] = [q_k(N+1) - q_k(N)] \\ f_k^- &= \int_k [\rho_N(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r})] = [q_k(N) - q_k(N-1)] \\ f_k^o &= \frac{1}{2} [f_k^+ + f_k^-] = \frac{1}{2} [q_k(N+1) - q_k(N-1)]. \end{aligned} \quad (7)$$

donde  $q_k(N)$  denota la población electrónica del átomo  $k$  del sistema de referencia, más correctamente denominado  $q_k(N_0)$ . En el modelo de aproximación orbital condensado (AOC) la FF condensada considera solamente la contribución de orbitales frontera sobre un átomo.<sup>[25]</sup>

$$\begin{aligned} f_k^+ &= \int_k \rho_L(\vec{r}) d\vec{r} = q_k^L, \\ f_k^- &= \int_k \rho_H(\vec{r}) d\vec{r} = q_k^H, \end{aligned} \quad (8)$$

$$f_k^o = \frac{1}{2} [f_k^+ + f_k^-] = \frac{1}{2} [q_k^L + q_k^H],$$

donde  $q_k^L$  y  $q_k^H$  representan las poblaciones electrónicas sobre el átomo  $k$  asociado a los orbitales HOMO y LUMO.

## 3. Metodología

Se ha estudiado una familia de halobencenos con Flúor, Cloro, Bromo y Yodo, para cada una de estas moléculas se ha calculado los niveles de HF y DFT/B3LYP. Para caracterizar el efecto de la correlación electrónica, los cálculos fueron realizados para cada sistema estudiado. Todos los cálculos para los tres métodos fue realizado usando 6-311G(d,p)<sup>[26,27]</sup>



en el conjunto de átomos de carbono e hidrógeno y el pseudopotencial LanL2DZ<sup>[28–30]</sup> fue usado para átomos de halógeno, realizado con el programa *Gaussian 03/98*.<sup>[31]</sup> Para los cálculos de TFD y la funcional B3 (*Becke*)<sup>[32]</sup> fue utilizado junto con la funcional de *Lee, Yang y Parr* (LYP)<sup>[33]</sup> para describir la correlación y el cambio. Por otra parte, el potencial químico, dureza y electrofilicidad fueron calculados usando los orbitales frontera HOMO y LUMO y la función de Fukui fue calculada usando la versión por *R. Contreras*<sup>[24]</sup> del Link 601 del programa *Gaussian 03*.

## 4. Resultados y Discusión

### 4.1. Propiedades electrónicas

#### 4.1.1. Potencial químico

Para comparar los halobencenos se estudió el átomo de halógeno con LAN2DZ y el 6–311G(d,p) fue usado para los otros átomos (carbono e hidrógeno). En la Tabla 1 se presentan los potenciales químicos para los sistemas estudiados por los diferentes métodos. Los halobencenos presentan valores cercanos de  $\mu$  en ambas metodologías, encontrándose que para todos los sistemas el PhBr presenta un valor más alto de  $\mu$ , pero para valores pequeños este comportamiento varía, dependiendo de la metodología, por ejemplo, a nivel HF el PhCl tiene el valor más pequeño y a nivel B3LYP el PhI tiene el valor más pequeño de  $\mu$ , diferencia debida al efecto de la correlación electrónica, la que es más significativa en átomos con gran cantidad de electrones como lo es el Yodo.

Tabla 1: Potencial químico, dureza molecular y electrofilicidad calculadas con los métodos HF y B3YP, utilizando 6–311G(d,p) para el conjunto de átomos de carbono e hidrógeno y el pseudo-potencial LanL2DZ para los átomos de halógenos.

HF/6311G(d,p)/LanL2DZ	$\mu$ [kcal/mol]	$\eta$ [kcal/mol]	$\omega$ [kcal/mol]	$\Delta N_{\max}$
Molécula				
PhF	-65.681	147.176	14.656	0.446
PhCl	-66.161	146.909	14.898	0.450
PhBr	-64.226	145.388	14.186	0.442
PhI	-65.076	137.880	15.357	0.472
B3LYP//6311G(d,p)/LanL2DZ				
PhF	-82.737	74.379	46.017	1.112
PhCl	-83.107	73.695	46.861	1.128
PhBr	-81.636	72.581	45.910	1.125
PhI	-88.227	64.790	60.072	1.362

#### 4.1.2. Dureza Molecular

La Tabla 1 presenta los valores de dureza molecular para los sistemas estudiados.  $\eta$  presenta el mismo comportamiento para todos los métodos, donde el PhF es la molécula más dura. La dureza muestra la siguiente relación de orden PhF>PhCl>PhBr>PhI. Este orden es obtenido por los diferentes métodos usados en este estudio, mostrando la estabilidad de  $\eta$  con las diferentes metodologías. La dureza molecu-

lar da una aproximación a la reactividad a través del Principio de Máxima Dureza (PMD),<sup>[11]</sup> por el cual los sistemas más reactivos poseen una dureza baja y los sistemas menos reactivos presentan una dureza alta. La dureza molecular es una propiedad muy estable, por lo tanto muy conveniente para clasificar la reactividad intrínseca de los halobencenos, donde PhI presenta la reactividad más alta y el PhF tiene la reactividad más baja para los sistemas estudiados. Este comportamiento regular de  $\eta$  es el resultado de que la dureza anula el error en la descripción de los orbitales y permite establecer un orden con la reactividad de estos sistemas.

#### 4.1.3. Electrofilicidad

La electrofilicidad da una idea de la energía de estabilización cuando el sistema adquiere electrones del entorno hasta saturarse, dado por el  $\Delta N_{\max}$ . Este concepto da una buena predicción de la reactividad, cuando una molécula presenta una oportunidad de sustitución electrofílica. También es posible usar la electrofilia desde un punto de vista inverso, para caracterizar la nucleofilia, por lo tanto un valor bajo de electrofilia indica una alta nucleofilia. En la Tabla 1 se muestran los valores de  $\omega$  y  $\Delta N_{\max}$  a nivel HF y B3LYP, notándose que estos son muy similares para los halobencenos estudiados, a excepción de PhI, el que presenta valores más altos, que se incrementa por efecto de la correlación electrónica. Por otro lado, los valores  $\omega$  y  $\Delta N_{\max}$  cercanos dan cuenta de la naturaleza química semejante, a excepción de PhI que tiene un leve aumento en estas propiedades, siendo el átomo de yodo el responsable en modificar la reactividad del fenilo, disminuyendo su poder nucleofílico.

### 4.2. Propiedades locales

#### 4.2.1. Función de Fukui

La Tabla 2 presenta la Función de Fukui por átomo como se muestra en la Figura 2, para el ataque electrofílico. En este caso, para establecer un criterio de selectividad para la SEA de los halobencenos, la función de Fukui es una buena herramienta para medir la reactividad local. Los valores de la función de Fukui presentan el mismo comportamiento en todos los sistemas moleculares y con el método de cálculo. El C4 tiene el valor más alto de  $f^-_k$  y C3 tiene el valor más bajo de  $f^-_k$  seguido del C2. Por lo tanto, el C4 en posición para presenta la más alta reactividad para un ataque electrofílico, la posición C1 no está disponible para el ataque, ya que en esta posición está enlazado un átomo de halógeno con su electrostática y repulsión estérica; el C2 (posición *orto*) tiene un valor alto de  $f^-_k$  y es el otro lugar disponible para la sustitución electrofílica.

Por otra parte, la electronegatividad del grupo halógeno tiene un efecto importante en la reactividad, desde los fluoruros que tienen una alta electronegatividad para aumenta la reactividad en posición para, el yodo tiene la más baja electronegatividad, creando una disminución pequeña en la reactividad en la posición para y un aumento de la reactividad en la posición *orto*, siendo esta la razón para seleccionar este lugar por parte de una molécula electrofílica.

La función de Fukui predice para el ataque electrofílico que

Tabla 2: Función de Fukui para un ataque electrofílico para los halobencenos estudiados, calculados con B3LYP/6-311G(d,p) y el pseudo-potencial LanL2DZ para los átomos de halógeno.

Átomo	PhF	PhCl	PhBr	PhI
C1	0.275 (0.254)	0.257 (0.222)	0.226 (0.185)	0.169 (--)
C2	0.095 (0.102)	0.083 (0.089)	0.078 (0.082)	0.067 (--)
C3	0.078 (0.069)	0.068 (0.053)	0.056 (0.042)	0.038 (--)
C4	0.334 (0.310)	0.289 (0.259)	0.249 (0.218)	0.185 (--)

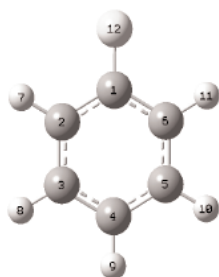


Figura 2: Esquema del halobenceno con los carbonos numerados.

el grupo halógeno activa al benceno en posiciones orto y para, una predicción que es acorde con la información experimental disponible,<sup>[2,34]</sup> en la sustitución electrofílica aromática estará principalmente en el C4 debido a que el grupo halógeno aumenta la densidad electrónica para la posición para, haciendo el sitio más reactivo.

## 5. Conclusiones

En este trabajo se estudió la familia de los halobencenos con el modelo de la Teoría de Funcionales de la Densidad. En estos sistemas moleculares se caracterizaron las propiedades locales y globales como: potencial químico, dureza molecular, electrofiliidad y propiedades locales como la función de Fukui para ataques electrofílicos.

Las propiedades globales tales como el potencial químico y electrofiliidad son dependientes de la metodología empleada, puesto que el efecto de la correlación electrónica es un aspecto importante en la caracterización de estos sistemas, cuando el sustituyente es un halógeno, siendo necesario el uso de pseudo-potenciales para los halógenos del cuarto o quinto periodo.  $\omega$  y  $\Delta N_{\max}$  son índices muy relacionados que permiten agrupar estas moléculas por similitud en su naturaleza química, siendo PhI la molécula que más se aleja al comportamiento del resto de los halobencenos, resultando ser la menos reactiva.

La dureza molecular es una propiedad estable para las diferentes metodologías empleadas, índice que puede ser utilizado para establecer un orden de reactividad intrínseca en esta familia de moléculas.  $\eta$  se puede utilizar para clasificar los halobencenos usando el PMD, donde el sistema más duro presenta una reactividad más baja; por lo tanto la reactividad aumenta en el siguiente orden PhF>PhCl>PhBr>PhI, donde el PhI presenta la reactividad intrínseca más alta.

Por otro lado, la función de Fukui para el ataque electrofílico calculada para el C4 tiene la reactividad más alta, también el C2 tiene una reactividad alta. Este resultado está de acuerdo con la información experimental.<sup>[2,34]</sup> La electronegatividad del grupo halógeno juega un papel fundamental en la acti-

vación del centro atómico, cambiando la densidad electrónica y de esta manera la reactividad local.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo de Ayuda a la Investigación de la Universidad Finis Tèrrea por el apoyo financiero. También agradecemos al Profesor A. Toro Labbé (Laboratorio Química Teórica Computacional de la Pontificia Universidad Católica de Chile) por su ayuda y recursos computacionales facilitados. Guillermo Salgado, agradece a Nancy Mora Alvia por su constante apoyo.

## Bibliografía

- [1] D. I. Schuster, J. Rosenthal *J. Chem. Educ.*, 80: 679, **2003**.
- [2] J. McMurry. *Organic Chemistry*, 4th ed. Brooks/Cole Publishing Company, Albany, **1996**.
- [3] C. S. Foote B. Brown. *Organic Chemistry*, 2th ed. Saunders College Publishing, New York, **1998**.
- [4] E. M. Kosower A. Streitwieser, C. H. Heathcock. *Introduction to Organic Chemistry*, 4th ed. McMillan Publishing Company, New York, **1992**.
- [5] S. Gutiérrez-Oliva, J. R. Letelier, and A. Toro-Labbé. *Mol. Phys.*, 96: 61, **1999**.
- [6] J. Cadet, A. Grand, C. Morell, J. R. Letelier, J. L. Moncada, and A. Toro-Labbé. *J. Phys. Chem. A*, 107: 5334, **2003**.
- [7] P. Jaque and A. Toro-Labbé. *J. Phys. Chem. A*, 104: 995, **2000**.
- [8] P. Pérez and A. Toro-Labbé. *Theor. Chem. Acc.*, 105: 422, **2001**.
- [9] R. G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Univ. Press, Oxford, **1989**.
- [10] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker. *Chem. Rev.*, 103: 1793, **2003**.
- [11] R. G. Pearson. *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*. Wiley-VCH Verlag GMBH, Weinheim, **1997**.
- [12] R. G. Parr, L. v. Szentpály, and S. Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, 121: 1922, **1999**.
- [13] C. K. Sen, K. D.; Jorgensen. *Electronegativity: Structure and Bonding*, Vol. 66. Springer-Verlag, Berlin, **1987**.
- [14] R. G. Parr, R. G.; Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**.
- [15] R.S.J. Mulliken. *Chem. Phys.*, 2: 782, **1934**.
- [16] R. G. Pearson. *J. Chem. Educ.*, 64: 561, **1987**.
- [17] R. G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, 85: 5333, **1963**.
- [18] L.; Liu S. Parr, R. G.; Szentpály. *J. Am. Chem. Soc.*, 121: 1922, **1999**.
- [19] R. G. Ayers, P.; Parr. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**.
- [20] R. G. Yang, W.; Parr. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**.
- [21] R. G. Yang, W.; Parr. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1985**.
- [22] Yonezawa Y. Shingu H. Fukui, K. *J. Chem. Phys.*, 20: 722, **1952**.
- [23] K. Fukui. *Science*, 217: 747, **1982**.
- [24] Renato R. Contreras, Patricio Fuentealba, Marcelo Galván, Patricia Pérez. *Chem. Phys. Lett.*, 304: 405, **1999**
- [25] M. Galván P. Pérez R. Contreras, P. Fuentealba. *Chem. Phys. Lett.*, 304: 405, **1999**.
- [26] A. D. McLean and G. S. Chandler. *J. Chem. Phys.*, 72: 5639, **1980**.
- [27] R. Seeger R. Krishnan, J. S. Binkley and J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 72: 650, **1980**.

- [28] P. J. Hay and W. R. Wadt. *J. Chem. Phys.*, 82: 270, **1985**.  
 [29] W. R. Wadt and P. J. Hay. *J. Chem. Phys.*, 82: 284, **1985**.  
 [30] P. J. Hay and W. R. Wadt. *J. Chem. Phys.*, 82: 299, **1985**.  
 [31] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople. Gaussian 03, Revision B.04. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003.  
 [32] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **1993**.  
 [33] Yang W. Parr R. G. Lee, *C. Phys. Rev. B*, **1988**.  
 [34] Neil S. Isaacs. *Physical Organic Chemistry*, Second Edition. Longman Scientific and Technical Singapore Publishers, Singapore, **1995**.





## espectrómetro

### USB

Aplicaciones

- Medida de espectro de absorción de medios acuosos
- Estudio de la Ley de Beer en una o más longitudes de onda simultáneamente
- Estudios de cinética de absorción en una o más longitudes de onda simultáneamente frente al tiempo
- Estudios de equilibrio de concentraciones frente al tiempo y/o absorbancia frente a concentración
- Estudios de espectro de emisión con el acoplamiento de fibra óptica



### portátil

potente  
preciso




### Características Técnicas

Physical Dimensions (mm) 89.1 × 63.3 × 34.4  
 Weight (g) 190  
 Detector  
 Type Linear Silicon CCD Array  
 Pixels 325 enabled pixels 650 enabled pixels  
 Pixel Size (µm) 14 × 200  
 Pixel Well Depth ~62,500  
 Sensitivity (photons/count @ 400 nm) 75  
 Optical Bench  
 Design f/4, asymmetrical crossed Czerny-Turner  
 Focal Length (mm) 42 (input); 68 (output)  
 Entrance Aperture 25 µm wide slit  
 Fiber Optic Connector SMA-905  
 Spectroscopic  
 Wavelength Range (nm) 350-1000  
 Signal-to-Noise Ratio 250:1 (at full signal)  
 A/D Resolution (bit) 12  
 Dark Noise 3.2 RMS counts  
 Dynamic Range 2 × 10<sup>8</sup>; 1300:1 for a single acquisition  
 Integration Time 3 ms to 65 s (15 s typical maximum)  
 Stray Light <0.05% @ 600 nm; <0.10% @ 435 nm  
 Corrected Linearity >99.8%



### Otros desarrollos experimentales



Teoría cinética  
 Termoquímica/Calorimetría  
 Equilibrio Químico  
 Química Interfacial  
 Cinética Química  
 Electroquímica  
 Fotometría y Fotoquímica

[www.sidilab.com](http://www.sidilab.com)  
[sidilab@sidilab.com](mailto:sidilab@sidilab.com)  
 902103425 - 916659203

## Avances tecnológicos en la lucha contra la corrosión de materiales compuestos de aluminio

Raúl Arrabal,\* Fernando Viejo, Ángel Pardo y María Merino

**Resumen:** En los últimos años los materiales compuestos de aluminio han pasado del interés científico a la aplicación comercial, especialmente en la industria del automóvil, donde se demandan materiales de menor densidad y mayor resistencia con objeto de reducir el consumo de combustible y las emisiones contaminantes. Sin embargo, se ha observado un empeoramiento de la resistencia a la corrosión y oxidación en estos materiales, normalmente asociada a las intercaras activas matriz/refuerzo. En el presente trabajo se analizan posibles métodos de protección novedosos para este tipo de materiales tales como la modificación superficial con sales lantánidas y los tratamientos láser.

**Palabras clave:** Materiales compuestos, oxidación, corrosión localizada, tratamientos superficiales láser, sales lantánidas.

**Abstract:** In the recent years, aluminium metal matrix composites have been promoted from science interest to commercial applications, especially inside the automotive sector, where materials of mechanical strength/density ratios are demanded, trying to reduce the fuel consumption and the pollutant emissions. Nevertheless, a lower oxidation and corrosion resistance have been observed for these materials, frequently associated to the active matrix/reinforcement interfaces. In the present work, novel methodologies and techniques for fighting against the degradation problems of aluminium matrix composites are evaluated, such as, surface modification by lanthanide salts and laser surface melting treatments.

**Keywords:** Metal matrix composites, oxidation, pitting corrosion, laser surface treatments, lanthanide salts.

### Introducción

Los materiales compuestos de matriz metálica (MCM) comenzaron a estudiarse en profundidad a principios de los años 70 como solución a la demanda de mejores propiedades mecánicas y de reducción de peso en sistemas de la industria aeronáutica y militar. Posteriormente con la mejora de los métodos de fabricación y el abaratamiento de las técnicas de procesado, este tipo de materiales consiguieron mayor mercado al introducirse en la industria automovilística, electrónica y de recreo. El desarrollo de estos materiales ha dado lugar a una gran cantidad de publicaciones, siendo en la actualidad uno de los temas de investigación más populares entre científicos e ingenieros de materiales de todo el mundo. Sin embargo, y a pesar de los grandes logros tecnológicos alcanzados en este campo, los MCM presentan aún importantes problemas no resueltos que han ralentizado su previsible aplicación industrial. Hasta el momento, las principales barreras para la entrada en el mercado de estos materiales vienen impuestas por:

- ✓ La adición de una segunda fase de distinta naturaleza encarece su coste en comparación con los materiales convencionales, ya que implica introducir modificaciones en el proceso de fabricación para favorecer la homogeneidad del material y evitar la aparición de reacciones químicas a elevada temperatura que den lugar a fases con distintas propiedades a las iniciales o productos indeseables en la intercara matriz/refuerzo.

- ✓ Desconocimiento de las variables que controlan propiedades como la resistencia al desgaste o su comportamiento frente a la corrosión, y que impiden optimizar el diseño de estos materiales. La incompatibilidad química existente en muchos sistemas metal/refuerzo empleados en la fabricación de MCM origina reacciones entre ambos, que no sólo afectan al refuerzo sino que también modifican localmente la composición de la matriz, factores que condicionan la resistencia a la corrosión de los MCM.

Los mayores esfuerzos se han dirigido a la optimización de MCM basados en la utilización del aluminio como matriz, por su atractiva baja densidad, excelente resistencia a la corrosión, amplio rango de aleaciones, numerosas posibilidades de tratamiento térmico y un procesado bastante flexible. Especial interés ha suscitado el desarrollo de materiales compuestos de aluminio con refuerzos discontinuos ya que poseen la gran ventaja de permitir diseñar materiales con un comportamiento isótropo, además de ser mucho más barata y versátil su fabricación, lo que permite incrementar el volumen de producción manteniendo precios comparativamente inferiores. De esta forma, este tipo de materiales compuestos han redefinido los límites tradicionales de las aleaciones convencionales, ampliando enormemente su campo de aplicación e introduciéndose en mercados que previamente eran inaccesibles para el aluminio.

En la actualidad, la industria del automóvil está afrontando retos tecnológicos importantes como los referidos a la reducción del consumo de combustible, reducción de emisiones, reciclado de materiales y aumento, en general, del rendimiento. En este aspecto, los materiales compuestos de matriz de aluminio con refuerzo discontinuo resultan especialmente ventajosos en el diseño de determinados componentes del vehículo. En concreto, los materiales compuestos reforzados con SiC presentan una excelente resistencia mecánica y elevados módulo específico y resistencia al desgaste. Además, la buena conductividad térmica del sistema Al/SiC proporciona ventajas adicionales en su posible incorporación a los sistemas de frenado, ya que se puede conseguir disipar el calor de fricción de forma mucho más rápida.<sup>[1]</sup> Otras de las



R. Arrabal



F. Viejo



Á. Pardo



M. Merino

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040.  
C-e: [Raul.Arrabal@manchester.ac.uk](mailto:Raul.Arrabal@manchester.ac.uk)  
Recibido: 16/11/2006. Aceptado: 19/01/2007.

propiedades que presenta el carburo de silicio como refuerzo es su excelente estabilidad térmica y su elevada dureza que permite incrementar la resistencia al desgaste y a la fatiga respecto a la aleación, aumentando la vida útil de los componentes.<sup>[2]</sup> Particularmente, los sistemas Al-Si/SiC, debido a las excelentes características de moldeo y la elevada resistencia al desgaste de las aleaciones Al-Si, son los más adecuados para la fabricación de componentes de automóvil tales como pistones, bielas, árbol de levas, discos de freno, componentes de suspensión y transmisión, etc. Su introducción en varios de estos componentes puede reducir el peso entre un 40% y un 60%, además de disminuir las vibraciones producidas en las zonas sometidas a mayores esfuerzos.<sup>[3]</sup>

### Resistencia a la corrosión de MCMM Al/SiCp

Hay que resaltar que los MCMM son materiales heterogéneos por excelencia, que por su naturaleza, combinan constituyentes con considerables diferencias en sus características electroquímicas, que actúan en el más íntimo contacto y configuran unas condiciones propicias para el desarrollo de problemas de corrosión, llegando a una situación en la cual, mientras se mejoran las propiedades mecánicas, a menudo se empeora el comportamiento electroquímico. Aunque se tenga la situación más favorable de un material de refuerzo aislante desde el punto de vista eléctrico, normalmente se han observado cambios en el tamaño de grano, un aumento de la energía interna y densidad de dislocaciones, mayor número de defectos, formación de compuestos intermetálicos y productos de reacción, etc., defectos normalmente perjudiciales para el comportamiento anticorrosivo de la matriz.<sup>[4,5]</sup>

Las características de la región de la intercara matriz/refuerzo constituyen, quizás, el factor más crítico en el comportamiento frente a la corrosión de los MCMM. La excelente resistencia a la corrosión del aluminio se atribuye a la formación de una película estable de óxido, sin embargo, la introducción del refuerzo en la aleación de la matriz abre varias posibilidades de corrosión: en primer lugar, al establecimiento de pares galvánicos, en los que los electrodos pueden ser el refuerzo, la matriz, constituyentes de ésta o productos de reacción de la interfase existente entre refuerzo y matriz; en segundo lugar, hay que considerar la posibilidad de corrosión selectiva de las intercara refuerzo/matriz, como consecuencia de la mayor concentración de defectos (dislocaciones, impurezas, poros, cavidades), que permiten establecer tanto celdas galvánicas como de concentración, y conducen a un típico problema de corrosión por resquejio; y tercera situación, se puede presentar ataque muy localizado, tipo picadura sobre las heterogeneidades estructurales o de composición, generadas en la matriz, o a través de los puntos débiles creados en la capa pasiva por la interferencia del refuerzo.

### Resistencia a la corrosión en ambientes marinos

La corrosión de un vehículo es muy sensible a la cantidad de iones cloruro de las atmósferas marinas y de las sales de deshielo añadidas al pavimento en países de clima continental. La presencia de iones cloruro incrementa los peligros de corrosión en resquejios y la formación de picaduras, y acelera el deterioro de los recubrimientos de pintura, así como del

metal subyacente. La utilización de sales de deshielo es sumamente agresiva en componentes de freno y otras piezas interiores del vehículo, debido a la acumulación de barros ricos en cloruro, que retienen la humedad procedente del asfalto durante mucho más tiempo que el resto de la superficie, lo que favorece la actuación de pilas de aireación diferencial. Este fenómeno supone el mecanismo de corrosión más grave que puede encontrarse dentro de la industria del automóvil, ya que a su efecto se debe sumar que estas condiciones ambientales altamente corrosivas coinciden con las áreas donde se concentra una mayor producción y consumo de automóviles (Estados Unidos, Alemania, Francia e Inglaterra entre otros). La potencial aplicación de MCMM Al/SiC en la fabricación de dichos componentes, tanto en atmósferas como soluciones salinas, es obvio por tanto, que suscite gran interés.

Se ha demostrado que el ataque localizado por picadura probablemente constituye el problema más importante de corrosión en este tipo de MCMM, pues prácticamente todos los estudios sugieren una mayor susceptibilidad de los sistemas Al/SiC a este tipo de corrosión, que la aleación base.<sup>[6,7]</sup> De la mayoría de los trabajos publicados sobre fenómenos de corrosión electroquímica para materiales compuestos de matriz de aluminio se concluye que, el proceso de corrosión está influenciado en su mayoría, por la presencia de refuerzo dentro de la matriz de aluminio.<sup>[8]</sup> Varios autores han observado también como la precipitación de fases intermetálicas, de distinta naturaleza electroquímica, es considerablemente mayor en los materiales compuestos que en la aleación sin reforzar, fenómeno normalmente localizado en la intercara matriz/refuerzo, lo cual proporciona sitios de nucleación para la corrosión localizada por formación de celdas galvánicas próximas a la matriz.<sup>[9]</sup> Las mayores discrepancias aparecen, sin embargo, en la posible presencia o no de un par galvánico SiC/Al. Existe una gran controversia en este aspecto, ya que son muchos autores los que están de acuerdo con la aparición de este par galvánico, que aceleraría y localizaría el proceso de corrosión, mientras que no son menos los que optan por un proceso de corrosión galvánica inapreciable.<sup>[10,11]</sup> Sin embargo, el SiC podría actuar como electrodo inerte en la reducción de protones y oxígeno, por lo que sería posible corrosión galvánica con el aluminio.

Recientes estudios realizados dentro de nuestro grupo de investigación sobre materiales compuestos de matriz Al-10% Si reforzados con partículas de SiC, enfocaron el problema principalmente en torno a la influencia de la adición de distintos volúmenes de partículas de refuerzo y a la modificación de la composición de la matriz por adición de cantidades significativas de Cu y Ni (Tabla 1).<sup>[12]</sup>

Se llegaron a varias conclusiones: *i*) todos los materiales compuestos estudiados eran propensos a la corrosión localizada por picadura en presencia de aniones cloruro, siendo la composición de la matriz mucho más determinante en la resistencia a la corrosión del material, que la adición de partículas de SiC; *ii*) la adición de partículas de refuerzo de

Tabla 1. Composición química de los materiales compuestos estudiados.

Material	Elementos (% en masa)									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Cr	Zn	Ti	Sr
A361	10	0.45	<0.1	0.15	0.35	-	-	<0.1	-	-
A360/SiC/10p	9.94	0.89	0.007	0.62	0.63	-	-	0.013	0.08	mod.
A360/SiC/20p	9.96	0.94	0.004	0.64	0.64	0.007	0.002	0.006	0.09	0.010
A380/SiC/10p	9.96	0.79	3.45	0.41	0.43	1.39	-	0.030	0.08	mod.
A380/SiC/20p	10.07	0.97	3.13	0.59	0.39	1.44	0.003	0.01	0.08	0.01

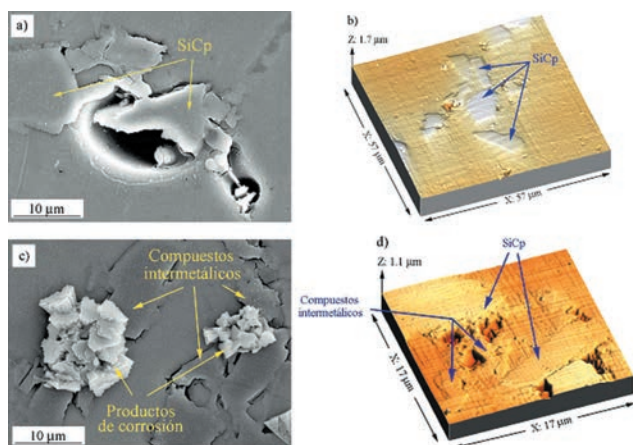


Figura 1. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de Fuerza Atómica (MFA) de los materiales A360/SiC/20p (a-b) y A380/SiC/20p (c-d) en los primeros estadios del proceso de corrosión en 3,5% NaCl: a-b) intercara matriz/refuerzo y c-d) intercara matriz/compuestos intermetálicos.

SiC favorece el proceso de nucleación de picaduras en la intercara matriz/refuerzo (Figuras 1a y b), mientras que la posible corrosión galvánica asociada al par Al/SiC es prácticamente inapreciable; *iii*) la adición de Cu y Ni a la matriz favorece la formación de compuestos intermetálicos fuertemente catódicos que aceleran el proceso de degradación de estos materiales, estimulando la nucleación y el crecimiento de las picaduras, así como la formación de productos de corrosión (Figuras 1c y d); *iv*) el crecimiento de la película de productos de corrosión genera tensiones que favorecen su desprendimiento, mientras que la formación de pares galvánicos entre compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni y la matriz, acelera el crecimiento de esta película y, por tanto, la aparición de ciclos desprendimiento/crecimiento de la película de productos de corrosión, causa principal del proceso de degradación de estos materiales.

## Resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas

La exigencia de mayores rendimientos termodinámicos, con objeto de reducir el consumo de combustible, requiere, además de la reducción de la masa global del vehículo, unas temperaturas de trabajo más elevadas, entre 350°C y 500°C, condiciones que ocasionan fenómenos de oxidación a elevadas temperaturas, fundamentalmente debido a los gases producidos en la combustión.

Estudios realizados sobre aleaciones de aluminio, en lo referente a su resistencia a la oxidación, han llegado a la conclusión de que frente a este fenómeno de oxidación la aleación sigue una cinética parabólica asociada al crecimiento de una película protectora compuesta inicialmente por MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que, con el tiempo y la temperatura, evoluciona a espinela MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y que, conforme incrementa su espesor, dificulta el avance del proceso oxidativo.<sup>[13]</sup>

Sin embargo, son pocos los estudios realizados que expliquen la degradación de los materiales compuestos a elevada temperatura y la influencia del grado de refuerzo en el proceso de oxidación. Pese a todo, al igual que ocurre en otros medios o ambientes, la mayoría de los autores concluyen que temperaturas por encima de 300°C favorecen la oxidación superficial del material, siendo la intercara entre el refuerzo y

la matriz el lugar preferente para la nucleación y crecimiento de productos de oxidación, así como la región donde se rompe la continuidad de la película superficial protectora, por lo que se acelera el deterioro del material compuesto.<sup>[14]</sup> Además, los distintos coeficientes de expansión térmica del óxido formado, refuerzo y aluminio favorecen la aparición de fracturas en la capa de óxido y su agrietamiento, dejando expuesta a la matriz desnuda a la acción de la atmósfera oxidante.<sup>[15]</sup>

Los estudios realizados dentro de nuestro grupo de investigación para materiales compuestos Al-Si/SiCp, para temperaturas comprendidas entre 350 y 500°C, muestran que la degradación de los materiales compuestos a elevadas temperaturas se encuentra asociada al crecimiento de una película de oxidación superficial, crecimiento favorecido a partir de los 450°C, temperatura a la cual se acelera notoriamente y se intensifica el deterioro del material.

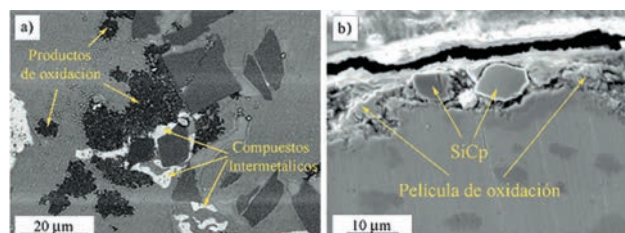


Figura 2. a) Detalle de la nucleación de óxidos en el material A380/SiC/20p después de 7 días de exposición a 500°C. b) Sección transversal de la película de oxidación en el material A360/SiC/10p después de 80 días de exposición a 500°C.

El grado de oxidación de los materiales aumenta con la adición de partículas de SiC y en presencia de compuestos intermetálicos ricos en Cu y Ni, debido a la formación de un mayor número de intercaras activas con la matriz, que favorecen la nucleación de óxidos (Figura 2a). La presencia de refuerzo dentro del material limita el crecimiento de la película de oxidación, induce su desprendimiento e impide su carácter continuo y estable, lo cual provoca el continuo deterioro del material, aunque este deterioro no es muy significativo (Figura 2b).

## Métodos de protección contra la corrosión

Los sistemas de protección empleados en materiales compuestos de matriz de aluminio se encuentran en fase de desarrollo, aunque se tiende a utilizar el mismo tipo de recubrimientos o sistemas de protección que han sido diseñados, o se están diseñando en la actualidad, para las aleaciones de aluminio. Sin embargo, está demostrado que, en todos los casos, la eficacia del sistema es menor en los materiales compuestos debido a que la presencia del refuerzo altera la continuidad de los recubrimientos protectores empleados habitualmente en aleaciones de aluminio.

Los diferentes métodos para proteger un sistema metálico contra la corrosión se pueden dividir en: protección termodinámica, protección cinética, barreras protectoras, diseño estructural, control del entorno y diseños metalúrgicos. De todos ellos el método más habitual quizás sea el de las barreras protectoras cuyo concepto es muy simple; el metal es protegido del entorno mediante un recubrimiento que resiste la penetración de agentes agresivos del medio. Se usan para controlar la corrosión durante largos periodos de tiempo en un amplio rango de condiciones agresivas, desde la exposición a la atmósfera hasta las condiciones más exigentes de la indus-

tria química, por lo que existe una gran multitud de recubrimientos protectores.

En el caso particular del aluminio y otras aleaciones metálicas cuyas aplicaciones se centran en las industrias aeroespacial, automovilística, naval y de recreo (hierro, aceros, cinc, cobre, magnesio, etc.), la utilización de compuestos de cromo hexavalente Cr(VI), fundamentalmente cromatos, es la más habitual debido a su excelente relación eficiencia/coste, tanto en su uso como inhibidores como en forma de pretratamientos anticorrosivos, tales como el anodizado y los tratamientos de conversión. Estos últimos son muy comunes en aleaciones de aluminio y consisten en la conversión de la superficie metálica con el fin de hacerla más adecuada para recubrimientos posteriores y/o para proporcionar una mayor resistencia a la corrosión. Generalmente no superan los 600 nm de espesor, se forman rápida y fácilmente y si se usan para mejorar la adhesión de pinturas es necesario aplicarlas poco después del tratamiento de conversión para evitar así su degradación.

La norma ASTM B449 regula los tratamientos de conversión con cromatos en aleaciones de aluminio y por lo general la composición del baño empleado en estos tratamientos es la siguiente: 3,5 g  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 4 g  $\text{CrO}_3$  y 0,8 g NaF en un litro de agua destilada a 293 K. Desgraciadamente, a pesar de los buenos resultados que presentan estos tratamientos, las industrias deben ir sustituyéndolos por otras formas de protección, ya que la Unión Europea va a prohibir su uso a partir de 2010 debido a su elevada toxicidad y daño medioambiental.<sup>[16]</sup>

### Tratamientos de modificación superficial con sales lantánidas en aleaciones de aluminio

Una de las mayores aplicaciones de los cromatos se encuentra en la protección de aleaciones de aluminio, por este motivo muchas de las alternativas ecológicas que se están investigando actualmente se centran en este tipo de aleaciones. Sin embargo, de acuerdo con Cohen,<sup>[17]</sup> el desarrollo de alternativas que no conlleven la utilización de  $\text{Cr}^{6+}$  todavía se encuentra en sus primeros pasos, por lo que existe una gran variedad de métodos que se encuentran en fase de experimentación.

En los últimos años, una de las alternativas que mayor interés ha suscitado es la utilización de sales lantánidas, ya que se sabe que sus iones forman hidróxidos insolubles pudiendo actuar como inhibidores catódicos para metales como el cinc, bronce, níquel, aceros y especialmente aluminio y sus aleaciones. Además, poseen una baja toxicidad, su inhalación o ingestión no perjudica la salud y poseen un precio competitivo, ya que algunos de ellos como el cerio, son tan abundantes como lo puede ser el cobre.

Hinton<sup>[18]</sup> fue el pionero en utilizar elementos lantánidos como inhibidores de la corrosión en aleaciones de aluminio. Concretamente estudió el efecto de la concentración de  $\text{CeCl}_3$  (0–1000 ppm) en la corrosión uniforme y por picadura de la aleación AA7075 sumergida en un medio con aniones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), observando una disminución de la velocidad de corrosión en todos los casos, manteniéndose estable para concentraciones de inhibidor superiores a 100 ppm. Estudios análogos con otras aleaciones de aluminio y sales lantánidas también han demostrado la eficacia de este tipo de tratamientos. Así por ejemplo, Bethencourt, Botana y col.<sup>[19]</sup> consiguieron reducir la velocidad de corrosión en más de un 90%

para la aleación Al-Mg AA5083, muy común en aplicaciones marinas, al añadir 500 ppm de sal lantánida al medio corrosivo. Sin embargo, a pesar de los buenos resultados obtenidos, la modificación superficial con sales lantánidas necesita un mayor desarrollo para poder llegar a sustituir a los tratamientos de conversión con cromatos, ya que normalmente el nivel de protección obtenido es igual o inferior al de los cromatos y se requieren tiempos de tratamiento relativamente largos, desde unas horas a varios días.

Uno de los métodos más sencillos para conseguir esta mejora es la activación térmica. Así por ejemplo, Mansfeld fue uno de los primeros en trabajar con disoluciones calientes de sales lantánidas consiguiendo elevados niveles de protección para las aleaciones AA2024, AA7075 y AA6061 trabajando con cloruros, nitratos y sulfatos de cerio e itrio.<sup>[20]</sup>

Otra de las opciones que se ha barajado para optimizar los tratamientos con elementos lantánidos es el empleo de agentes oxidantes. De esta manera, Hinton y Wilson<sup>[21]</sup> patentaron un nuevo método de deposición con cerio al que denominaron "Cerating" y que consiste en la adición de peróxido de hidrógeno y aditivos orgánicos al baño del tratamiento, reduciéndose el tratamiento a tan sólo 10 min. Actualmente, se cree que este efecto acelerador se debe a la reducción del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que conlleva un rápido incremento del pH y, por tanto, de la precipitación del óxidos/hidróxidos de cerio. Sin embargo, también es cierto que sólo se han conseguido buenos resultados para aleaciones ricas en cobre, 7xxx y 2xxx principalmente, ya que parece ser que se forma una película rica en cobre que favorece la posterior deposición de los óxidos lantánidos.

Además de la activación térmica y la adición de oxidantes, existe una tercera vía para tratar de reducir el tiempo de tratamiento y que se conoce como la electrodeposición o activación electroquímica. Se trata de un método atractivo para la preparación de recubrimientos, ya que permite obtener depósitos de elevada pureza y espesor controlado operando a baja temperatura. De este modo, Hinton y colaboradores propusieron un método basado en un tratamiento galvanostático con corrientes catódicas desde 0 a  $0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  en soluciones con  $\text{CeCl}_3$ , obteniendo los mejores resultados con una densidad de corriente de  $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  durante 30 minutos en una disolución con 1000 ppm de  $\text{CeCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ . Sin embargo, a pesar de reducir el tiempo de tratamiento no conseguían mejorar la resistencia a la corrosión por picadura de forma tan eficaz como con los tratamientos de inmersión.<sup>[22]</sup>

El mecanismo por el cual las sales lantánidas mejoran la resistencia a la corrosión de gran variedad de aleaciones de aluminio no está del todo claro, aunque sí que se ha confirmado la naturaleza catódica de los inhibidores lantánidos, ya que se ha observado recientemente la deposición de una película rica en cerio sobre los compuestos intermetálicos ricos en cobre y hierro en las aleaciones AA2024 y AA5083, que actúan como zonas catódicas durante el proceso de corrosión en medios agresivos que habitualmente contienen cloruros.

De este modo, es posible describir un mecanismo de protección consistente en dos etapas: en la primera de ellas se generan iones  $\text{OH}^-$  sobre los compuestos intermetálicos con mayor carácter catódico debido al proceso de corrosión localizada, tal y como confirman Davenport, Isaacs y colaboradores,<sup>[23]</sup> que detectaron incrementos locales de pH en los

sitios catódicos de la aleación AA2024 debido a la reducción del oxígeno.



En la segunda etapa, los grupos OH- reaccionan con los iones lantánidos presentes en la disolución dando lugar a precipitados formados por hidróxidos y/o óxidos que bloquean las zonas catódicas y, por tanto, el proceso global de corrosión.

### Tratamientos de modificación superficial con sales lantánidas en MCMM

Existen pocos estudios dirigidos a la protección contra la corrosión de estos materiales, a pesar de ser un parámetro de vital importancia. Los primeros tratamientos con sales lantánidas sobre este tipo de materiales fueron desarrollados por Mansfeld,[24] concretamente sobre los materiales AA6061/SiC, A356/SiC, AA2009/SiC, AA2014/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AA6061/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y AA6061/Grafito, con varias proporciones de refuerzo, utilizando un tratamiento de conversión con cerio seguido de un recubrimiento de tipo epoxi. Observó que la capacidad de protección disminuía con el aumento de la concentración de refuerzo, independientemente de su naturaleza, debido posiblemente al mayor número de intercaras matriz/refuerzo, que actúan como zonas activas frente a la corrosión. Por otra parte, Hamdy y Beccaria[25] estudiaron el comportamiento del material AA6061-T6/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10p en 3,5% NaCl tratado con una disolución que contenía CeCl<sub>3</sub> y NaCl. Observaron una disminución en el número y tamaño de las picaduras después del tratamiento con cerio, aunque debido a la heterogeneidad del recubrimiento siempre se observaba corrosión localizada.

Recientemente, nuestro grupo de investigación dirigido por los profesores A. Pardo y M.C. Merino ha conseguido desarrollar nuevos tratamientos de modificación superficial con sales de cerio y lantano sobre materiales compuestos Al-Si/SiCp, ayudándose tanto de la activación térmica como de la electroquímica para reducir el tiempo de tratamiento. De este modo, después de estudiar el efecto de diferentes variables (agitación, temperatura, concentración de elemento lantánido, pH, adición de oxidantes, etc.) las condiciones óptimas elegidas en cada caso fueron las siguientes:[26]

- Preparación previa:

- ✓ Desbaste con papel de lija hasta grado P1200 y desengrasado con ultrasonidos en alcohol isopropílico, 5 min 25°C.

- Tratamiento de conversión (Activación térmica)

- ✓ Inmersión en una disolución (pH 6) 2000 ppm Ce<sup>3+</sup> ó La<sup>3+</sup> (CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O; LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O) + 3,5% NaCl durante 1 h a 50°C.

- Tratamiento de electrolisis (Activación electroquímica)

- ✓ Inmersión en una disolución orgánica: 75% éter monobutílico del etilenglicol 2000 ppm Ce<sup>3+</sup> ó La<sup>3+</sup> (CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O; LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O) + 1,5% NaCl; 10 min; 300 rpm; 3 V; 25°C.

- Tratamiento posterior

- ✓ Lavado con agua destilada y secado en estufa a 105°C.
- En la Figura 3, que muestra las imágenes obtenidas me-

dante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de Fuerza Atómica (MFA) para el material compuesto A360/SiC/10p después de ambos tratamientos, se observa como con el tratamiento de conversión la formación de recubrimiento se produce exclusivamente sobre los compuestos intermetálicos, en este caso la fase Al(Fe,Si,Mn), el cual se comporta catódicamente con respecto a la matriz de aluminio, confirmando que este tratamiento ejerce una protección de tipo catódica. Mientras, con el tratamiento por electrolisis, el tipo de recubrimiento obtenido es de mucho mayor espesor, debido a que toda la superficie se activa catódicamente durante el tratamiento, consiguiéndose también la formación de depósitos sobre las partículas de refuerzo, silicio eutéctico y en menor proporción sobre la matriz de aluminio.[27] Las imágenes obtenidas por MFA (3c-d) confirman estas observaciones e indican, además, que el espesor de dicho recubrimiento es superior con el tratamiento por electrolisis (~2 μm), en comparación con el obtenido mediante el tratamiento por conversión (~1 μm).

Por tanto, a partir de estos resultados es posible plantear los siguientes mecanismos de protección, en función del tratamiento aplicado (Esquema 1).

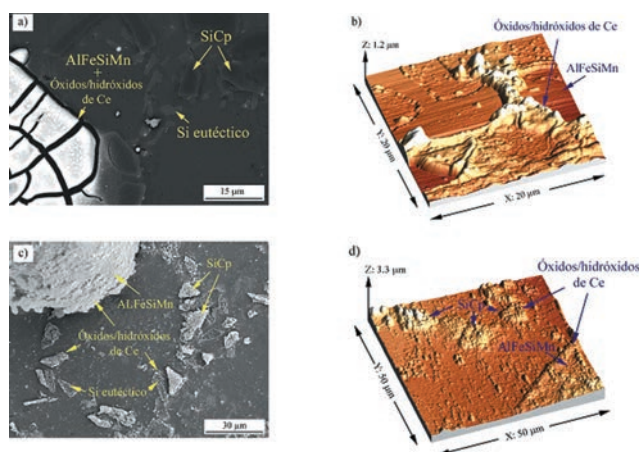
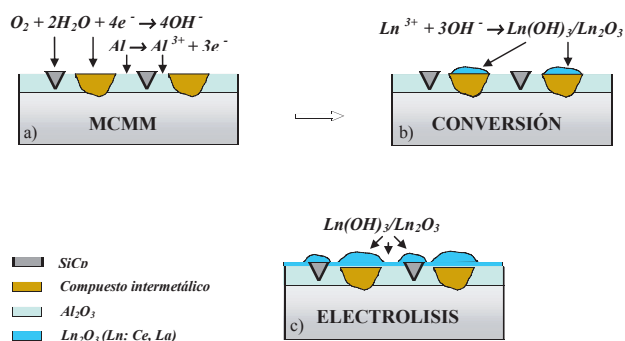


Figura 3. Imágenes de MEB y de MFA del material compuesto A360/SiC/10p modificado superficialmente. a-b) tratamiento por conversión y c-d) tratamiento por electrolisis.

a) Tratamiento de conversión: i) se produce la ruptura de la capa pasiva en las intercaras matriz/compuestos intermetálicos y matriz/SiCp debido a la presencia de aniones cloruro en el medio, ii) disolución del aluminio (reacción anódica) y reducción del oxígeno en las zonas catódicas (compuestos intermetálicos) y iii) aumento del pH en las zonas catódicas y posterior precipitación del elemento lantánido en forma de óxidos e hidróxidos.

b) Tratamiento de electrolisis: toda la superficie actúa catódicamente durante el tratamiento favoreciéndose una mayor cantidad de recubrimiento, que se localiza preferentemente sobre los compuestos intermetálicos debido posiblemente a una mayor conductividad con respecto a las partículas de refuerzo, silicio eutéctico y matriz de aluminio.





Esquema 1. Mecanismo de recubrimiento: a) Mecanismo de corrosión. b) Tratamiento de conversión. c) Tratamiento de electrolisis.

### Comportamiento en medios clorurados de los MCMM modificados superficialmente

Normalmente, la efectividad de este tipo de tratamientos se evalúa realizando ensayos en medios que contienen aniones cloruro (Cl<sup>-</sup>), ya que, actualmente la corrosión marina afecta a un gran número de estructuras metálicas utilizadas en zonas costeras o directamente en la exploración, uso y explotación del mar (diques, boyas, barcos, plataformas flotantes, submarinos, torres de perforación, etc.).

Los resultados obtenidos dentro de nuestro grupo de investigación muestran un futuro prometedor para las sales lantánidas en la lucha contra la corrosión de MCMM, ya que con los tratamientos descritos anteriormente se consigue reducir la velocidad de corrosión entre un 50 y un 90% en atmósfera de niebla salina y medio marino simulado, especialmente con el tratamiento de electrolisis, debido posiblemente a una mayor cantidad de recubrimiento.

Así por ejemplo, después de 28 días en atmósfera de niebla salina, si se compara la superficie del material compuesto A380/SiC/10p en función del tratamiento aplicado, se observa que para el material sin tratar se forma una película de productos de corrosión cuarteada y susceptible de sufrir fenómenos de desprendimiento, mientras que en el material tratado por conversión y electrolisis el desarrollo de esta película de corrosión está impedido, permaneciendo el recubrimiento lantánido sobre la superficie (Figura 4).

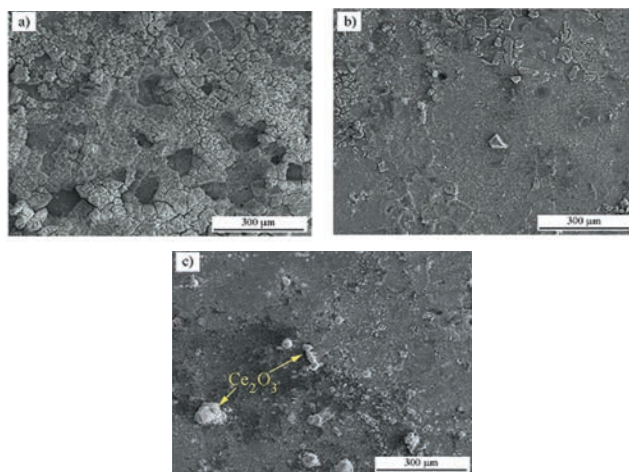


Figura 4. Imágenes de MEB para el material compuesto A380/SiC/10p después de 28 días en niebla salina: a) Sin tratamiento. b) Tratamiento por conversión con Ce. c) Tratamiento por electrolisis con Ce.

De forma similar, los ensayos electroquímicos realizados en medio marino simulado o agua de mar muestran una mejora significativa de la resistencia a la corrosión de estos materiales cuando se modifican con sales lantánidas. De este modo, se observa en la Figura 5a, mediante medidas de corriente continua, que el mecanismo de corrosión principal para este tipo de materiales sin tratar y modificados por conversión es el ataque localizado por picadura, debido a que el potencial de picadura prácticamente coincide con el potencial de corrosión, aunque en el caso del material modificado por conversión la densidad de corriente de corrosión es menor, debido a la inhibición parcial de la reacción catódica de reducción del oxígeno por parte del recubrimiento lantánido. Sin embargo, cuando se tratan por electrolisis no se produce corrosión por picadura, ya que existe una región de pasividad de varias decenas de milivoltios, siendo el mecanismo de corrosión principal la corrosión generalizada de toda la superficie. Resultados similares se observan mediante medidas de corriente alterna, Figura 5b, donde se observa que los valores de impedancia son siempre superiores en los materiales tratados superficialmente, indicando una mayor resistencia a la transferencia de carga y, por tanto, una mayor resistencia a la corrosión.

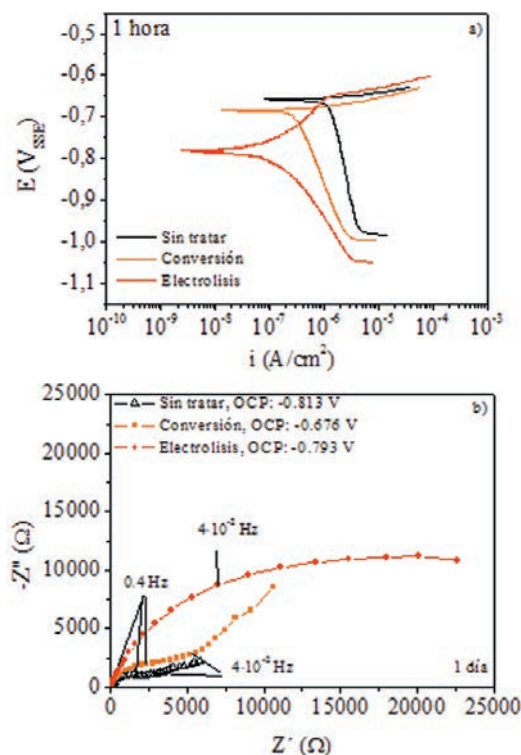


Figura 5. Medidas electroquímicas obtenidas en una solución de 3,5% NaCl para el material A360/SiC/10p tratado con Ce: a) curvas de polarización lineal después de una hora de inmersión. b) Diagramas de Nyquist después de un día de inmersión.

### Comportamiento a elevada temperatura de los MCMM modificados superficialmente

Es sabido que para mejorar el comportamiento a elevadas temperaturas pueden introducirse elementos lantánidos en forma de aleantes, implantados en la superficie o depositados en forma de óxidos, evitándose el deterioro de la superficie y manteniéndose las características mecánicas del material

original. Los ensayos realizados a elevadas temperaturas (500°C) con los materiales compuestos Al-Si/SiC/10–20p modificados superficialmente, con los tratamientos de conversión y electrolisis con sales lantánidas descritos anteriormente, muestran una mejora de la resistencia a la oxidación, ya que se produce un cambio en el mecanismo de oxidación según se deduce a partir de la Figura 6.

Se puede observar el efecto negativo de las partículas de refuerzo en el material sin tratar, ya que se produce un fenómeno de oxidación localizada en las intercaras matriz/SiCp con formación del óxido poroso MgO, debido a la elevada velocidad de difusión y afinidad por el oxígeno que presenta el magnesio (Figura 6a). Mientras que en el material modificado por conversión y electrolisis, el proceso de oxidación es de tipo generalizado con formación de espinela MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, según se ha podido demostrar mediante difracción de rayos X, y que posee mayor dureza y resistencia a la oxidación que la película pasiva original.<sup>[28]</sup> Posiblemente este óxido mixto se forma como consecuencia del bloqueo de las intercaras activas por parte del recubrimiento lantánido que evita la difusión del Mg hacia estas zonas, y también a la regeneración de la capa de alúmina con incorporación de átomos de Al y Mg, ya que debido al bloqueo de las zonas catódicas durante el tratamiento de modificación superficial, el espesor de esta película es inferior al que presenta el material sin tratar (Figura 6b-c).

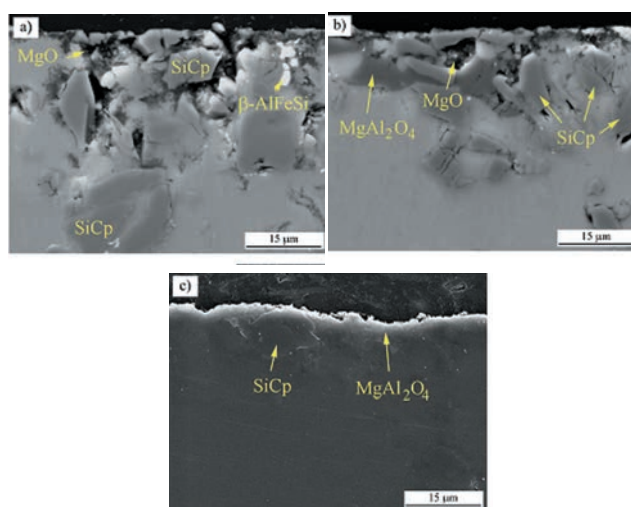


Figura 6. Sección transversal del material A360/SiC/10p después de 28 días a 500°C en una atmósfera oxidante: a) sin tratamiento. b) Tratamiento por conversión con Ce. c) Tratamiento por electrolisis con Ce.

### Modificación superficial mediante tratamientos láser

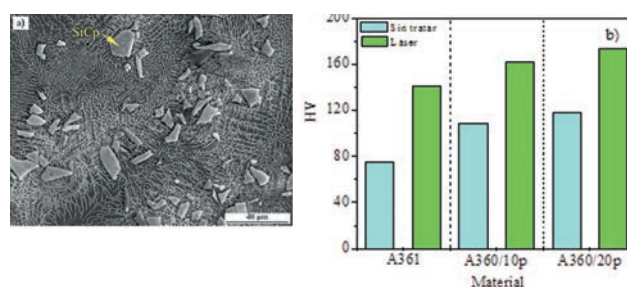
En la actualidad se están investigando otras técnicas de protección entre las que destaca la modificación superficial mediante tratamientos láser, que permite variar la microestructura y las propiedades superficiales sin alterar las propiedades globales del material. Son reseñables los trabajos de Yue, que establece que los tratamientos láser permiten obtener una película amorfa, virtualmente libre de límites de grano, segregaciones y precipitados interfaciales, de baja porosidad y con ausencia o reducción del número de partículas de refuerzo expuestas en la superficie, ya que quedan in-

mersas debajo de una película de la aleación matriz de 5–10 m microestructuralmente muy homogénea y que le confiere al aluminio una mayor resistencia a la corrosión por picadura.<sup>[29]</sup>

Entre los diferentes tipos de láser destacan los láseres de diodo semiconductor, ampliamente utilizados en medicina, comunicaciones, industria y ciencia, ya que son muy eficientes (más del 20% de la energía suministrada se consigue en forma de radiación láser con relación al 3 ó 4 % aproximadamente que se consigue como máximo en láseres convencionales como el Nd:YAG y de CO<sub>2</sub>); se trata de dispositivos muy asequibles ya que se construyen con técnicas de producción en masa utilizadas en la industria electrónica; tienen vidas medias muy largas, por lo que económicamente son muy rentables; de fácil manejo ya que suelen tener volumen y peso pequeños y tienen muy bajo consumo de energía.

Recientes resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación confirman el potencial de los tratamientos láser como método para mejorar la resistencia a la corrosión y dureza superficial de materiales compuestos Al-Si/SiCp. De este modo, se observa en la Figura 7a que la morfología del material A360/SiC/10p se ve alterada significativamente por la acción del tratamiento láser,<sup>[30]</sup> observándose una microestructura libre de compuestos intermetálicos, más homogénea y de mayor continuidad que en el material original. Por una parte, este cambio microestructural redundará en un aumento de la dureza Vickers entre un 50–90% para la aleación Al-Si A361 y los materiales compuestos A360/SiC/10p y A360/SiC/20p (Figura 7b), y por otra parte, mejora la resistencia a la corrosión localizada por picadura en medio marino al aparecer una región de pasividad de 250 mV entre el potencial de corrosión y el de picadura (*E<sub>corr</sub>*, *E<sub>pic</sub>*) y disminuir la densidad de corriente catódica en aproximadamente un orden de magnitud (Figura 7c).

Por tanto, la utilización de la fusión controlada por láser con elevadas velocidades de enfriamiento favorece la formación de microestructuras muy finas, homogéneas y posiblemente semivítreas que mejoran la resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas superficiales de estos materiales.



7. a) Imagen MEB del material A360/SiC/10p después del tratamiento láser. b) Dureza Vickers antes y después de la acción del láser. c) Curvas de polarización lineal en 3,5% NaCl después de 1 hora.

## Conclusiones

Los materiales compuestos de matriz de aluminio han experimentado un gran desarrollo en los últimos años, encontrando aplicaciones en la industria aeroespacial, en primer lugar, y recientemente en la industria automovilística, electrónica y de recreo. Sin embargo, debido a la menor resistencia a la corrosión y oxidación de estos materiales su progresión se ha visto limitada, siendo necesarios métodos de protección novedosos que no impliquen la utilización del altamente perjudicial cromo hexavalente, muy utilizado en la industria del aluminio y sus aleaciones. En el presente trabajo, ha quedado demostrado que la modificación superficial con sales lantánidas y mediante tratamiento superficial láser son óptimos candidatos para mejorar el comportamiento en servicio de estos materiales y aprovechar de esta forma sus excelentes prestaciones mecánicas.

## Bibliografía

- [1] J. Goñi, I. Mitxelena, J. Coletto. *Mater. Sci. Tech.*, **2000**, 16, 743–746.
- [2] S. Das, D. P. Mondal, O. P. Modi, R. Dasgupta. *Wear*, **1999**, 231, 195–205.
- [3] M. M. Myshlyayev, E. V. Konopleva. *Mater. Sci. Tech.*, **1998**, 14, 939–948.
- [4] P. Rohatgi, R. Asthana. *JOM*, **2001**, 53, 9–13.
- [5] R. J. Arsenaault, R. M. Fisher. *Scripta Metall.*, **1983**, 17, 67–71.
- [6] C. Blanc, B. Lavelle, G. Mankowski. *Corros. Sci.*, **1997**, 39, 495–510.
- [7] S. J. Swindlehurst, I. W. Hall. *J. Mater. Sci.*, **1994**, 29, 1075–1082.
- [8] D. M. Aylor, P. J. Moran. *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, 132, 1277–1281.
- [9] M. M. Buarzaiga, S. J. Thorpe. *Corrosion*, **1994**, 50, 176–185.
- [10] L. H. Hihara, R. M. Latanision. *Corrosion*, **1992**, 48, 546–552.
- [11] P. C. R. Nunes, L. V. Ramanathan. *Corrosion*, **1995**, 51, 610–617.
- [12] F. Viejo, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, **2004**.
- [13] A. Nylund, K. Mizumo, I. Olefjord. *Oxid. Met.*, **1998**, 50, 309–325.
- [14] A. S. Khanna, G. Maya, P. Ramakrishnan. *J. Mater. Sci.*, **1996**, 31, 6653–6658.
- [15] K. W. H. Seah, S. C. Sharma, A. Ramesh. *J. Alloys Compds.*, **2000**, 306, 270–276.
- [16] Reduction of Hazardous Substances (RoHS) Directive (2002/95/EC), *Official Journal of the European Union*, L37/19, 27 Enero, (2003).
- [17] S. M. Cohen, *Corrosion*, **1995**, 51, 71–78.
- [18] B. R. W. Hinton, D. R. Arnott, N. E. Ryan, *Met. Forum*, **1984**, 7, 211–217.
- [19] A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, J. Pérez, M. A. Rodríguez, *Rev. Metalurgia*, **1997**, 33, 363–369.
- [20] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, H. Shih, *Electrochim. Acta*, **1989**, 34, 1123.
- [21] L. Wilson, B. R. W. Hinton, Patente WO 88/06639, (1988).
- [22] B. R. W. Hinton, D. R. Arnott, N. E. Ryan, *Mater. Forum*, **1986**, 9, 162–173.
- [23] A. J. Aldykewicz, H. S. Isaacs, A. J. Davenport, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 3342–3350.
- [24] S. Lin, H. Shih, F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, **1992**, 33, 1331–1349.
- [25] A. D. S. Hamdy, A. M. Beccaria, R. Spiniello, *Corros. Prev. & Contr.*, **2001**, 48, 101–109.
- [26] R. Arrabal, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, **2006**.
- [27] A. Pardo, M. C. Merino, R. Arrabal, F. Viejo, M. Carboneras, J. A. Muñoz, *Corros. Sci.*, **2006**, 48, 3035–3048.
- [28] A. Pardo, M. C. Merino, R. Arrabal, S. Feliú Jr., F. Viejo, *Corros. Sci.* **2007**, 49, 3118–3133.
- [29] T. M. Yue, Y. X. Wu y H. C. Man. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1999**, 18, 173–175.
- [30] J. Rams, A. Pardo, A. Ureña, M. C. Merino, F. Viejo, R. Arrabal, A. López Galisteo, M. D. López González, *Método de tratamiento superficial con láser de una aleación de aluminio o de un material compuesto de matriz de aluminio*. Patente española, **2006**.



We are pleased to announce the 7th Green Chemistry Conference which will be held in Barcelona on November, 12–13, 2007. The Conference is aimed at presenting important results of the international effort for the discovery of environmentally benign chemical products and processes and their industrial application, with special attention to renewable feedstocks and their industrial application.

## VENUE AND DATES

*Auditori del Parc Científic de Barcelona*

### Address:

Parc Científic de Barcelona  
Baldri Reixac, 4–6

## CONTACT

### IUCT

Science and Technology for Chemical and Pharmaceutical Industries  
C/ Álvarez de Castro, 63. 08100 Mollet del Vallès (Barcelona)  
Tel: +34 93 579 34 32. Fax: +34 93 570 57 45

## Química analítica de procesos: Aplicaciones de la espectrometría de masas al análisis ambiental

A. Muñoz Llamas, Catalina Bosch Ojeda y Fuensanta Sánchez Rojas\*

**Resumen:** Teniendo en cuenta al mismo tiempo coste y efectividad, las técnicas espectroscópicas tienen una importancia creciente dentro de la industria química en general. Este trabajo proporciona una valiosa fuente de información sobre los adelantos tecnológicos en el área de la espectrometría de masas y su evolución histórica referente a sus aplicaciones dentro de la Química Ambiental.

**Palabras clave:** Espectrometría de masas, química analítica de procesos, aplicaciones medioambientales, instrumentos portátiles, revisión.

**Abstract:** Considering the cost and effectiveness, spectroscopic techniques have an increasing importance within the chemical industry. This review provides a valuable source of information on the technological advances in mass spectrometry and its historical evolution with applications in environmental chemistry.

**Keywords:** Mass spectrometry, process analytical chemistry, environmental applications, portable instrumentation, review.

### Introducción

La espectrometría de masas es una de las herramientas disponibles más importante para conseguir información concierne a la composición molecular y estructura de compuestos desconocidos y la concentración de analitos en matrices complejas en tiempo real en los procesos de manufacturación.

El campo de la espectrometría de masas en la química analítica de procesos es dinámico y continuo, desarrollándose para alcanzar las demandas de esta parcela de la química analítica, es particularmente atractiva para el análisis de corrientes de procesos, debido a su inherente velocidad, sensibilidad y selectividad molecular.

Otra razón para el atractivo de la espectrometría de masas es que virtualmente cualquier muestra es susceptible de ser analizada en un espectrómetro de masas debido a la gran serie de técnicas de ionización disponibles.

Las limitaciones históricas en la implementación de la espectrometría de masas fueron el tamaño, peso y complejidad. Estos impedimentos están siendo eliminados, con una investigación creciente en la miniaturización de todos los tipos de espectrómetros de masas (trampa de iones, resonancia ciclotrónica, tiempo de vuelo, sector magnético, cuadrupolo, etc), así como el continuo desarrollo en la tecnología informática y software.

Conforme han avanzado las aplicaciones de la espectrometría de masas de procesos en la industria, se ha prestado más atención a la instrumentación y a las tecnologías de manejo de muestras. Inicialmente, los esfuerzos se han dirigido a la fabricación de espectrómetros de masas más pequeños, más simples y menos costosos para procesos y aplicaciones de campo.

La ionización química (CI) e ionización a presión atmosférica (API) están haciendo cada vez más incursiones en las aplicaciones a procesos. Para técnicas donde se requiere un gas reactivo, las condiciones de matriz de la muestra son de suma importancia. Los problemas potenciales y desventajas de estas técnicas cuando se aplican a matrices inestables se han descrito en varias publicaciones.<sup>[1-3]</sup> Cada vez más, técnicas de introducción/ionización de la muestra están aplicándose en monitorización en continuo en laboratorio cuando se necesita fragmentación reducida e ionización de analitos térmicamente lábiles.<sup>[4-7]</sup> Las actuaciones a largo plazo todavía exigen un escrutinio preciso antes de cambiar a instalaciones en línea permanentes ya que estas técnicas están aun siendo desarrolladas en laboratorio y tienen que ser probadas en aplicaciones de monitorización en continuo a largo plazo.

Las velocidades de muestreo en laboratorio están acercándose a las de los analizadores de proceso continuos. Como se ha descrito en una excelente revisión sobre LC/MS para la determinación de drogas por Lee y Kerns,<sup>[8]</sup> numerosas herramientas de reducción de datos están siendo desarrolladas para convertir en información óptima el enorme volumen de datos brutos generados en laboratorios de alta producción. En muchos casos estas herramientas ayudan a desmitificar las técnicas de MS de procesos y permiten la implementación por parte de una amplia base de consumidores. Conforme la instrumentación de laboratorio imita los atributos de los analizadores on-line, la diferencia entre el MS de laboratorio y de procesos continua disminuyendo significativamente.

Las líneas de división entre la espectrometría de masas "tradicional" usada en el laboratorio y el análisis on-line son difusas, como se pone de manifiesto, por ejemplo en la determinación automática in vitro de metabolitos de indinavir usando LC-MS/MS.<sup>[9]</sup> En este mismo campo, Zweigenbaum y Henion han demostrado la utilidad de el acoplamiento LC/MS/MS para el análisis de metabolitos en plasma humano con velocidades de muestreo de más de 1000 muestras en menos de 12 h.<sup>[10]</sup> Estos sistemas son diferentes de los análisis convencionales de laboratorio y más parecidos a la espectrometría de masas de procesos, en que el sistema del espectrómetro de masas está configurado para la mínima intervención del operador. Otros acercamientos a la espectrometría de masas de alta producción incluyen la utilización de otros tipos de fuentes de ionización multi-canal.<sup>[11]</sup> Liu y col. han empleado también este sistema para analizar péptidos en 96



A. Muñoz



C. Bosch



F. Sánchez

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias,  
Universidad de Málaga, 29071 Málaga

C-e: fsanchezr@uma.es

Recibido: 10/01/2007. Aceptado: 25/04/2007.

muestras distintas en un MS en 480 s.<sup>[12]</sup> En otros casos los esfuerzos dirigidos hacia la miniaturización de la instrumentación están permitiendo nuevas áreas de aplicación, como se demuestra en la determinación de isopreno en aire.<sup>[13]</sup>

Los principios básicos y las principales aplicaciones de la espectrometría de masas en el análisis de procesos y en determinaciones medioambientales in situ han sido revisados por Kotiaho.<sup>[14]</sup> Richardson ha realizado varias revisiones recogiendo diferentes campos de aplicación de la espectrometría de masas.<sup>[15-19]</sup> Asimismo Wise y col.<sup>[20]</sup> y Kelsey y col.<sup>[21]</sup> han publicado revisiones bibliográficas sobre el empleo de la espectrometría de masas en el análisis de muestras medioambientales.

### Tecnologías para la introducción de la muestra

Debido a que los espectrómetros de masas requieren de vacío para operar, una de las mayores áreas objetivo de estudio ha sido la introducción de la muestra. Para un gran número de aplicaciones puede ser introducida en la fuente del espectrómetro de masas a través de métodos simples tal como introducción por capilaridad directa o entrada de membrana. La investigación en la configuración de membranas y de los materiales para su fabricación, constituye el área más significativa de las investigaciones publicadas en este campo. Varios autores han revisado recientemente desarrollos en la espectrometría de masas con entrada de membrana (MIMS). Cabe destacar las realizadas por Creaser y Stygall sobre las entradas de membrana usando espectrometría de masas de trampa de iones.<sup>[22,23]</sup> Otras investigaciones realizadas sobre entrada de membrana se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Entrada de membrana.

Aplicaciones	Comentarios	Ref.
Compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en muestras acuosas	Sistema cuadrupolar	24
Aplicaciones biológicas	Sistema de entrada de membrana miniaturizado	25
VOCs en muestra de aire	usando un adsorbente sólido y la posterior desorción con temperatura programada (TPD-MIMS)	26
VOCs en muestra de aire	Flujo de muestra líquida detenido periódicamente con resultado del calentamiento de la membrana con haz de electrones de la fuente de iones	27
Analitos en general	uso de materiales de membrana para atrapar y soltar analitos (T&R-MIMS)	28
Análisis de mezclas	Modulando el flujo de muestra a través de la superficie de la membrana, y usando la naturaleza temporal de las diferentes funciones respuesta	29
Analitos en general	Matrices de muestras purgadas con un gas y vapor enriquecido en analito pasado a través de membrana en la técnica llamada espectrometría de masas de "purga y membrana" (PAM-MS)	30

Aplicaciones	Comentarios	Ref.
VOCs en muestras de agua	Comparación de las características de tres métodos de introducción de muestras: membrana y cromatografía de gases en sus dos modalidades	31
VOCs en muestras de aire	Evaluación de las variables experimentales en el uso de membranas	32
VOCs	Combinación de la cromatografía de gases y el empleo de membranas	33
Analitos en general	Comparación de dos espectrómetros de cuadrupolo que utilizan membranas como sistema de entrada	34
Analitos en general	Nueva composición de membrana: deposición de una capa de polidimetil silicona sobre una fibra hueca microporosa de polipropileno	35
Analitos en general	Evaluación y caracterización de diferentes materiales como membranas para el análisis de inyección de flujo	36
Analitos en general	Membranas de base líquida también han sido evaluadas con la matriz líquida soportada sobre sustrato micro-poroso	37,38
Monitorización de gases disueltos en fermentadores	Instrumento MIMS esterilizable in-situ	39
Monitorización de VOCs en procesos de fermentación	Acoplamiento GC-MS	40
Analitos en general	Membranas modificadas químicamente para mejorar la selectividad, a través de la interacción con grupos funcionales específicos	41,42
Analitos en general	Aumento de la sensibilidad acoplando un sistema MIMS con una trampa fría	43
Analitos en general	Modificaciones necesarias de un espectrómetro de masas para permitir la inserción directa de una sonda de membrana	44
Compuestos organohalogenados volátiles en aguas y aire	Mejora del sistema de introducción de muestras mediante membrana	45
Medida de gases disueltos	Comparación de diferentes métodos	46,47
Determinación "in situ" de contaminantes en muestras líquidas tanto acuosas como orgánicas	Mini membrana	48
Compuestos volátiles y semi-volátiles en aire	Nuevo dispositivo de membrana	49

Una revisión realizada por Johnson y col.<sup>[50]</sup> publicada en el año 2000 en la revista *Mass Spectrometry Reviews* describe el desarrollo y aplicaciones de la introducción de muestras con membrana. Otra revisión sobre la introducción de muestras mediante membranas, aún más reciente, ha sido publicada por Ketola y col.<sup>[51]</sup> en ella se resumen las principales aplicaciones de este sistema en el análisis de la contaminación

de aire, aguas y suelos. Sysoev y col.<sup>[52]</sup> han estudiado aspectos relacionados con la difusión en las membranas. Una de las últimas propuestas sobre sistemas de entrada ha sido realizada por Kwon-Sik Oh y col.<sup>[53]</sup> que han construido un nuevo dispositivo de entrada de membrana para el análisis de VOCs en aire. Asimismo Ketola y col.<sup>[54]</sup> en una reciente publicación proponen un nuevo dispositivo de desorción a temperatura programada combinado con espectrometría de masas con entrada de membrana para el análisis de VOCs.

## Sistemas de ionización

Otra área importante de investigación ha sido la búsqueda de nuevos modos de ionización. Aunque el impacto de electrones (EI) se ha usado en la mayoría de las aplicaciones, en gran parte debido a la habilidad de realizar búsquedas en librerías de espectros, algunas aplicaciones se benefician de la elevada sensibilidad y selectividad de otros modos de ionización. En la tabla 2 se expone un resumen de estas aplicaciones.

Tabla 2. Algunas aplicaciones según el modo de ionización.

Aplicaciones	Comentarios	Ref.
<b>Impacto electrónico</b>		
Análisis convencional (hasta 128 uma) y de alta resolución y baja masa, ej. determinación de helio (masa de 4,0026 uma) y deuterio (masa de 4,0282 uma)	Sistema de entrada de membrana miniaturizado	55
<b>Ionización química</b>		
Analitos en general	Ionización de transferencia de protones (PTR-MS); sensibilidades en el rango de partes por trillón	56,57
Detección de niveles de trazas de nitrógeno en argón	Modificada con la adición de hidrógeno purificado en la fuente de iones	58
Normalmente componentes volátiles orgánicos que posean afinidades protónicas más altas	Usando reacciones en fase gas de iones H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	59-62
Analitos en general	Utilidad de diferentes tipos de membrana acoplados a estos sistemas de ionización	63
Análisis de gases contaminantes en la atmósfera	Sistema de entrada de membrana, acoplado a un PTR-MS	64
Muestras de aire	PTR-MS para determinar la contaminación producida en el medio ambiente debido a la incineración de diferentes productos agrícolas	65
<b>Ionización por láser</b>		
Analitos en general	Dos revisiones de técnicas de ionización láser; incluyen métodos, instrumentación y aplicaciones	66,67
<b>Ionización multifotónica</b>		
Análisis a nivel de trazas de materiales orgánicos en aire	Ionización directa; resonancia aumentada con ionización multifotón (REMPI)	68-72

Aplicaciones	Comentarios	Ref.
Análisis en agua de hidrocarburos poliaromáticos	Combinación de membranas con MPI	73
Analitos en general	Acoplamiento de MIMS con ionización por intercambio de carga	74
<b>Ionización térmica</b>		
Analitos en general	Acoplamiento con un sistema cuadrupolar simple	75
<b>Ionización de plasma de microondas</b>		
Análisis isotópico en campo; mediciones de isótopos de xenón y criptón en aire	Acoplado a un espectrómetro de masas de trampa de iones	76

## Aplicaciones medioambientales

La espectrometría de masas tiene una presencia significativa en aplicaciones de monitorización en procesos medioambientales. Aunque una recopilación exhaustiva de aplicaciones está fuera del objetivo de esta revisión, las siguientes referencias de aplicaciones deberían ilustrar el amplio alcance de la espectrometría de masas de procesos.

Muchas aplicaciones medioambientales de espectrometría de masas en línea utilizan extractores de membrana para proporcionar al analizador una muestra rica en analito. Los principios fundamentales de la extracción de membrana y varios diseños de estos sistemas de muestreo se han descrito en diversos y variados estudios.<sup>[77-86]</sup>

La cromatografía de gases (GC) se utiliza a menudo en combinación con MS en aplicaciones medioambientales para tener mayor especificidad y selectividad en corrientes de muestras complejas. Las columnas cortas de GC/MS han sido utilizadas por Arnold y col.<sup>[87]</sup> en la monitorización de los productos de combustión en un incinerador de un horno rotatorio. En esta aplicación se separaron y se detectaron hidrocarburos policíclicos aromáticos y bencenos sustituidos hasta partes por millón (ppm). Sysoev y col.<sup>[88]</sup> utilizan la espectrometría de movilidad iónica combinada con API.

Iones inestables en fase gas en llama han sido estudiados por Axford y Hayhurst.<sup>[89]</sup> Los iones se extraían de las llamas y se introducían en un espectrómetro de masas con un nozzle metálico de muestra y aplicando un determinado voltaje.

Los tandem de espectrometría de masas con otras técnicas y MS/MS están haciendo cada vez más incursiones en el área de la monitorización en continuo. Para muchas aplicaciones medioambientales, la ionización a presión atmosférica (API) es el método de ionización elegido debido a su alta sensibilidad y selectividad cuando las condiciones de la matriz en la fuente de ionización son estables.<sup>[1,2]</sup>

Ketkar y col.<sup>[90]</sup> usan un triple API-cuadrupolo para detectar niveles de ultra-trazas de agentes químicos de guerra [Sarin (GB) y O-etil S-[2-(diisopropilamino)etil] metilfosfonotiolato (VX)] en aire. Usando monitorización de iones el sistema detectó límites de 7.2 y 6 ppt para GB y VX, respectivamente, con un análisis de 15 segundos.

Sunner y col.<sup>[91]</sup> describen que los productos de combustión del metano-aire se pueden monitorizar satisfactoriamente por API-MS/MS. Los productos detectados incluían hidrocarburos poli-cíclicos aromáticos mono-oxigenados.

Por otro lado, Ketkar y col.<sup>[3,92]</sup> han descrito la monito-

rización de los efluentes de incineradoras con API-MS. Un sistema tándem API-MS demostró niveles de detección del orden de ppt para componentes volátiles en aire. En un modelo medioambiental simulado se demostró la competitividad de la reacción ión-molécula que reduce la sensibilidad del analito haciendo difícil cuantificar el dimetil metil fosfonato cuando está presente el diisopropil metil fosfonato como interferencia. Este grupo ha mostrado que la técnica API tiene dificultad en cuantificar GB en presencia de interferencias con afinidad protónica mayor a la del analito en un incinerador. De forma similar la sensibilidad de API-MS por un analito, en presencia de otro analito con mayor afinidad protónica, se ha usado para modelar la química ión-molécula que tiene lugar en la fuente de ionización. Estos investigadores han demostrado una mejora de la sensibilidad en la determinación de analitos a niveles de trazas cuando la fuente de iones opera con un plasma de alta densidad.

Laughlin y col.<sup>[93]</sup> han propuesto recientemente el empleo de un sistema API-MS miniaturizado.

Para aumentar la selectividad en las mediciones se puede utilizar el exhaustivo control de la química ión-molécula en la fuente de iones API. El intercambio de carga del benceno en una fuente de iones a presión atmosférica es extremadamente sensible para la detección de compuestos en aire de baja afinidad por el protón según han investigado Ketkar y col.<sup>[94]</sup> Se han obtenido límites de detección de 12,7 ppt para el 2-cloroetilsulfito en aire ambiental. Eisele y col.<sup>[95]</sup> estudian la detección en tiempo real de especies atmosféricas a niveles inferiores a ppt usando un espectrómetro de masas de ionización química a presión atmosférica (APCI/MS) equipado con un reactor de flujo para aumentar la especificidad del análisis. Se dan ejemplos mostrando la detección de dimetilsulfóxido y dióxido de azufre, con límites de detección de 0,5 y 0,2 ppt, respectivamente. En posteriores trabajos del grupo con el instrumento APCI/MS se han obtenido límites de detección para el dimetilsulfóxido en aire ambiental de aproximadamente 0,5 ppt con tiempos de integración de 60s.<sup>[96]</sup>

Slivon y col.<sup>[97]</sup> han informado del uso de una célula de membrana de flujo con purga de helio para la monitorización en tiempo real de niveles de ppb de compuestos orgánicos regulados en agua potable municipal. El helio se usa para transportar los compuestos orgánicos a la fuente de iones a través del interior de la membrana sumergida en muestras acuosas.

Una técnica de muestreo de membrana cuantitativa ha sido desarrollada por LaPack y col.<sup>[78]</sup> para el análisis de compuestos orgánicos, en múltiples líquidos y corrientes gaseosas, y aplicados al análisis del tratamiento de aguas residuales. Se realizaron determinaciones de balances de masa por mediciones cuantitativas de contaminantes orgánicos en la corriente influente de aguas residuales, en la corriente efluente de agua, y en la corriente efluente de aire, demostrando la biodegradabilidad de una variedad de compuestos orgánicos.

### Monitorización de aire medioambiental

La espectrometría de masas se ha usado satisfactoriamente para el análisis de VOCs y otros compuestos gaseosos en aire. Un resumen de las aplicaciones en este campo se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Análisis de aire.

Analitos	Comentarios	Ref.
Monitorización de campo de dimetilsulfóxido (DMSO)	Espectrometría de masas de ionización química de iones selectiva (CI-MS); la sensibilidad de esta técnica permite la medida de DMSO y otras especies como dimetilsulfuro, SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y ácido metasulfónico en fase gas sin preconcentración; límite de detección estimado para DMSO en una señal de 60s: 0,5 ppt	98
Gases sulfurosos e hidrocarburos insaturados en aire	Reactor de flujo de ionización química de ión selectivo a alta presión fue en combinación con un espectrómetro de masas o como una interfase GC/MS; límites de detección para dimetilsulfuro, dióxido de azufre y β-cariofileno fueron de 0,5, 0,2 y 0,5 ppt, respectivamente	99
Gases tóxicos procedentes de industrias	Sistema API-MS	100
Bifenilos policlorados	Sistema API-MS	101
Componentes volátiles	Fuente de ionización por plasma de descarga luminiscente (ASGDI) combinada con un espectrómetro de masas de trampa de iones; detecciones inferiores a ppt	102
Compuestos orgánicos	ASGDI combinada con un espectrómetro de masas de trampa de iones	103
VOCs	Sistema de introducción de membrana	104
Compuestos aromáticos	Determinación en tiempo real; en gases de escape de automóviles	105
Compuestos orgánicos en fase gas	Interfase combinando una membrana de purga de helio con un separador jet con un espectrómetro de masas de trampa de iones	106, 107
VOCs	Espectrómetro de masas móvil de trampa de iones	108
Isopreno, otros alquenos	Sistema de trampa de iones de entrada multimenbrana usando CI selectivo	109
VOCs	Entradas de membrana en un estudio usando MS y MS/MS	110
Compuestos sulfurosos orgánicos volátiles	Evaluación de MIMS; límites de detección del orden de ppb/ppt	111
Hidrofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos	Con instrumentación portátil de campo GC/MS; detección a niveles de trazas	112
VOCs	Muestreador personal con Carbo-pack B; usando una desorción-preconcentración-GC/MS	113
Compuestos semi-volátiles	Usando MIMS	114-116
Compuestos gaseosos procedentes de plantas incineradoras	Empleando espectrometría de masas a tiempo real y espectrometría infrarroja con transformada de Fourier	117

Analitos	Comentarios	Ref.
Detección <i>on-line</i> de metanol en aire y agua	Usando MIMS próximo a tiempo real	118
Monitorización de gases	Producidos por motores diesel en áreas urbanas y rurales; LTOF-MS	119
Gases escape automóviles	CI con óxido nítrico acoplada en la fuente de descarga luminiscente	120, 121
Compuestos aromáticos	Ionización química a baja presión (LPCI) e ionización a presión atmosférica (API)	122
Gasolina de avión como fuente de polución	Aplicación técnicas de reconocimiento de patrones a GC/MS; en acuíferos localizados cerca de instalaciones militares	123
Compuestos orgánicos moleculares y fracciones oligoméricas y poliméricas en materia particulada en aire urbano	Nuevo sistema de desorción térmica acoplado a TOF-MS	124
Analitos en general	Sistema de acoplamiento gases-masas	125

### Monitorización de aguas medioambientales

Las entradas de membrana también juegan un papel crucial en el análisis de muestras de agua potable, aguas de superficie, y aguas subterráneas con espectrometría de masas. En la tabla 4 se detallan algunas de estas aplicaciones.

Petrovic y Barceló revisan el empleo del acoplamiento LC-MS para aplicaciones medioambientales.<sup>[144,145]</sup> Una reciente revisión ha sido realizada por Richardson y Ternes que aborda la problemática de las determinaciones de nuevos contaminantes en aguas.<sup>[146]</sup>

Tabla 4. Análisis de aguas.

Analitos	Comentarios	Ref.
O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> y CO <sub>2</sub> disueltos	Usando una sonda fina (1,56 mm de diámetro), como membrana de entrada, conectada a un espectrómetro de masas cuadrupolar	126
Numerosas especies contaminantes	Uso de la ionización química e introducción con membrana	127
Monitorización en continuo de trazas de VOCs	Interfase de membrana para uso conjunto con un espectrómetro de masas cuadrupolar; respuesta del instrumento inferior a ppb con un tiempo de respuesta del orden de varios minutos para varias especies de importancia química significativa	128
Aldehídos de bajo peso molecular	MI-MS; en soluciones acuosas a niveles de ppb por derivación en fase acuosa con O-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil)hidroxilamina y detección de captura de electrones	129
Analitos en general	Uso de una membrana microporosa de polipropileno para la introducción de muestras acuosas en espectrómetros de masas a niveles suficientes para que el vapor de agua sea usado como gas reactante en ionización química	130

Analitos	Comentarios	Ref.
VOCs	Separación de membrana; los instrumentos permitían la permeabilidad de la corriente que se mezclaba con He como gas de barrido, para ser transportado al espectrómetro de masas mediante un separador donde el He y el vapor de agua son eliminados; detección a niveles de ppt	131
Acroleína, acrilonitrilo	a niveles de 10 ppb sin preconcentración en disoluciones acuosas usando MI-MS	132
Hidrocarburos clorados y no clorados	MI-MS; monitorización en continuo	133
Compuestos orgánicos (tolueno y trans-1,2-dicloroeteno)	A niveles de ppq mediante introducción con membrana	134
N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , y Ar disueltos	MI-MS modificado para realizar medidas rápidas y de alta precisión	135
Compuestos orgánicos	Instrumento de trampa, comparable al método purga y trampa, construido para uso en campo y GC/MS móvil	136
Compuestos orgánicos	Sonda de membrana para la medición en línea unida al GC/MS móvil	137
Compuestos orgánicos polares volátiles	Combinando membrana semipermeable con GC/MS de purga y trampa; muestra acuosa bombeada sobre un lado de la membrana para una desorción posterior.	138
Compuestos sulfurosos orgánicos volátiles; monitorización continua de gases disueltos en aguas subterráneas	Los análisis en campo de VOCs y SVOCs con entradas de membrana también han demostrado facilitar la medición de niveles bajos de los analitos mencionados	139, 140
Calidad del agua	Puede ser rápidamente ensayada con MIMS	141
Especies orgánicas contaminantes	Diseño de un nuevo dispositivo	142
Estrógenos esteroides ( $\beta$ -estradiol, estrona y $\alpha$ -etilnilestradiol)	Nuevo método basado en una extracción por inmunofinidad y posterior LC/ESI-MS; en aguas residuales	143

### Monitorización de suelos

Los análisis de suelos para valoración de la contaminación también han sido descritos usando entrada de purga y membrana.<sup>[147]</sup> Un método analítico ha sido desarrollado por Meesters y Schröder para extracciones simultáneas y determinación de dos agentes activos estrogénicos, 4-nonylfenol y bisfenol A, en fangos residuales activados y fangos residuales estabilizados anaeróbicamente. Ambos componentes fueron determinados con GC/MS en muestras de fangos residuales para indicar los niveles de contaminación. La destilación de vapor extractiva, extracción Soxhlet, extracción de fluido supercrítico, y la extracción de disolvente acelerado fueron



aplicados, y los resultados comparados.<sup>[148]</sup> Mendes y col.<sup>[149]</sup> proponen un sistema con entrada de membrana para determinar VOCs en suelos. Matz y Schröder realizaron una revisión bibliográfica sobre el empleo de GC-MS en el análisis de suelos.<sup>[150]</sup>

Richter y col.<sup>[151]</sup> determinan pesticidas en suelos empleando GC-MS después de realizar una extracción especial en agua. Díaz-Cruz y Barceló realizan un tratamiento previo de las muestras de suelo para el análisis de diversos pesticidas y sus metabolitos en suelos agrícolas.<sup>[152]</sup> Goncalves y Alpendurada proponen un sistema de extracción ultrasónico combinado con GC-MS para el análisis de suelos contaminados con pesticidas.<sup>[153]</sup>

### Monitorización de especies procedentes de plantas incineradoras de residuos

Zimmermann y col.<sup>[154]</sup> proponen el uso de REMPI-TOF para el control *on-line* de contaminantes aromáticos procedentes de plantas incineradoras. Asimismo, Gittins y col.<sup>[71]</sup> proponen el uso de un sistema REMPI-TOF para la monitorización en tiempo real de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs). Oser y col.<sup>[155]</sup> proponen la tecnología REMPI-TOF para la monitorización de especies procedentes de combustiones incompletas.

### Monitorización de explosivos y agentes de guerra química

Revisiones en el análisis de explosivos<sup>[156,157]</sup> y agentes de guerra química<sup>[158]</sup> han tratado ampliamente la detección usando espectrometría de masas portátil.

Cotte-Rodriguez y col.<sup>[159]</sup> determinan una gran cantidad de explosivos en superficies mediante DESI. Estos mismos autores proponen dos sistemas de introducción de muestra en serie (introducción con membrana y extracción en fase sólida) para el análisis de agentes de guerra química en aire.<sup>[160]</sup>

También mediante DESI se han llevado a cabo, recientemente por Mulligan y col.,<sup>[161]</sup> determinaciones de agentes de guerra química y otros compuestos en diferentes tipos de muestras medioambientales.

Cornish y col.<sup>[162]</sup> han construido un nuevo instrumento TOF-MS multicanal que permite la determinación de agentes de guerra química. Erickson y col.<sup>[163]</sup> analizan contaminadas por agentes de guerra química utilizando una combinación GC-IMS. Hart y col.<sup>[164]</sup> diseñan un instrumento portátil para el análisis de campo de agentes químicos y biológicos. Otra propuesta realizada recientemente por Sekiguchi y col.<sup>[165]</sup> y Smith y col.,<sup>[166]</sup> utiliza un instrumento portátil para el análisis de gases tóxicos.

### Monitorización de aerosoles

Otra área de aplicación que ha sido extensamente revisada es el análisis de aerosoles y partículas.<sup>[167,168]</sup> Las aplicaciones potenciales de esta tecnología van desde la monitorización de emisiones de partículas de gases de escape de automóviles hasta el seguimiento de uranio en partículas transportadas por aire en instalaciones de producción nuclear. La mayoría de los sistemas descritos en la literatura están basados en análisis de masas con TOF.<sup>[169,170]</sup>

Noble y col. revisaron el papel que la espectrometría de masas juega en el análisis de muestras medioambientales.<sup>[171,172]</sup> Los avances en caracterización de aerosoles permiten ahora el análisis *in situ* de partículas que proporciona información sobre el tamaño de partícula y composición química simultáneamente para partículas sencillas.

Diversos estudios han descrito el desarrollo de sistemas de espectrómetros de masas de tiempo de vuelo para permitir la caracterización "in situ" del tamaño y composición química de partículas de aerosoles. El sistema, con capacidad de monitorizar hasta 200 partículas simples por minuto, está siendo desarrollado para analizar muestras atmosféricas, humos de tabaco, emisiones de automóviles y partículas de reacciones heterogéneas.<sup>[173]</sup>

Carson y col.<sup>[174]</sup> han estudiado la formación de aerosoles, a partir de gases atmosféricos, usando RSMS (Rapid single-particle mass spectrometry).

Hinz y col.<sup>[175]</sup> realizan un análisis *on-line*, usando un LTOF-MS, de partículas inorgánicas, orgánicas y biológicas en aerosoles. Zimmermann y col.<sup>[176]</sup> emplean un sistema similar. Bezabeh y col.<sup>[177]</sup> utilizan este mismo tipo de instrumento para la determinación directa y selectiva de PAHs y nitro-PAHs en partículas de aerosoles.

Reilly y col.<sup>[178]</sup> desarrollan un nuevo instrumento MS-MS con trampa de iones para la determinación de micro-partículas en aire.

Gard y col.<sup>[179]</sup> diseñan un instrumento portátil para el análisis de aerosoles a tiempo real.

Johnston<sup>[180]</sup> y Suess y Prather<sup>[181]</sup> han realizado sendas revisiones bibliográficas muy interesantes sobre los distintos aspectos de la espectrometría de masas aplicada al análisis de aerosoles.

### Instrumentación portátil para aplicaciones de campo

Los instrumentos de campo han sido desarrollados para extender el rango de aplicaciones y utilidad de la técnica.<sup>[182]</sup> Ha habido un mayor empuje en este campo debido al desarrollo de espectrómetros de masas, pequeños y portátiles para la monitorización tanto cuantitativa como cualitativa de procesos industriales y vertederos.

La configuración de estos pequeños sistemas está cambiando continuamente con modificaciones hechas en sus sistemas de muestreo para adaptarse a los distintos casos en los que se aplican.

Hay una investigación tan activa en este campo que la American Society of Mass Spectrometry (ASMS) realizó un taller de espectrometría de masas portátil de campo y miniaturizada. Una revisión del taller realizada por Sparkman<sup>[183]</sup> reiteró las mayores deficiencias de los sistemas existentes (de laboratorio y comerciales) referidas principalmente a los componentes auxiliares (e.g., bombas de vacío, entradas, y alimentación) y la operabilidad (todavía requiere un especialista como operador). Una mayor y más detallada valoración técnica del desarrollo en el campo de MS miniaturizada realizada por Badman y Cooks<sup>[184]</sup> describió los atributos y méritos realizados por los analizadores de masa basados en sector magnético, TOF, cuadrupolo, trampa de iones, e instrumentos híbridos. Este artículo señalaba los ejemplos en los que el rendimiento de la instrumentación puede ser aumentada con una disminución del tamaño. En la tabla 5 se recogen algunos de los principales instrumentos portátiles desarrollados.

Tabla 5. Instrumentos portátiles.

Aplicaciones	Comentarios	Ref.
Para purga y trampa de VOCs en agua y suelo; determinación de la eficiencia de la eliminación de VOCs de un sistema piloto de purificación de agua; aplicaciones militares	Espectrómetro de masas de trampa de iones / cromatógrafo de gases portátil con distintos módulos de muestra para la inyección directa y muestreo directo de aire; límites de detección del orden de ppt para tricloroetileno en agua, requiriéndose para la mayoría de los análisis aproximadamente 20 min	185
Determinación directa de compuestos tóxicos en aire	Espectrómetro portátil	186
O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> e identificar componentes volátiles en el suelo	Espectrómetro de masas portátil	187
Muestras líquidas y gaseosas	Sistema portátil GC-MS para análisis rápidos en tiempo real	188
Muestras líquidas y gaseosas	Sistema miniaturizado basado en APCI	189
Análisis de contaminantes en suelo	Columna corta de GC/trampa de iones MS; límites de detección de unas pocas ppb para análisis que requieren menos de un minuto	190
Estudios de campo	Espectrómetro de masas miniaturizado de plano focal magnético que cubre un rango desde 25 a 500 umas equipado con un cromatógrafo de gases con columnas de micro boro	191
Estudios de campo	Utilización de nuevos materiales para reducir el peso total del equipo	192
Composición atmosférica	Revisión de mediciones en tiempo real con MS; se discute el uso del espectrómetro de masas a bordo de un cohete o satélite	193
Estudios de campo	Revisión de desarrollos y aplicaciones en espectrómetros de masas de campo incluyendo ventajas de los métodos analíticos de campo, CG y cromatografía/MS; comparación de datos tomados sobre el terreno y en laboratorio de bifenil policloratos e hidrocarburos policíclicos aromáticos en diferentes emplazamientos; análisis de campo comparados con los de laboratorio comercial indican que la precisión y la exactitud de las medidas son estadísticamente equivalentes	194
Estudios de campo	Sistema GC/MS basado en un detector matriz usando cromatografía de columna capilar de microboro para minimizar los requisitos de bombeo del espectrómetro de masas; mediciones realizadas usando un espectrómetro de masas de plano focal miniaturizado con un detector integrado	195

Aplicaciones	Comentarios	Ref.
Estudios de campo	Espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF-MS) portátil, miniaturizado y automático	196
Aplicaciones de salud ocupacional	Bomba de vacío de criosorción compacta, ligera y de bajo consumo para instrumentos portátiles de GC/MS	197
Identificación rápida y determinación semicuantitativa de compuestos orgánicos en aire, agua y suelos	Sistema GC/MS móvil robusto; el sistema puede operar bajo condiciones meteorológicas extremas y consiste en un conjunto de muestreadores especialmente diseñados	198
Estudios medioambientales y determinaciones analíticas de emergencia	Revisión del desarrollo y aplicaciones de un espectrómetro de masas cuadrupolar móvil y un GC/MS	199-201
Estudios de campo	Espectrómetro de masas atómico de tiempo de vuelo láser (análisis elemental e isotópico), espectrómetro de masas molecular de tiempo de vuelo láser (análisis molecular) y espectrómetro de emisión atómica de cavidad calentada con láser (análisis elemental) para análisis rápidos de muestras con poca o ninguna preparación de muestra	202
Análisis on-line de partículas atmosféricas	Utilizando un espectrómetro de masas láser portátil	203
Estudios de campo y laboratorio en respuesta a un aumento de la necesidad de métodos para análisis medioambientales en suelos, superficies, aguas subterráneas, aire, corrientes de procesos, etc, más rápidos y menos caros con un rango de ppb.	Espectrómetro de masas de trampa de iones de muestra directa (DSITMS); DSITMS presenta ventajas en sensibilidad (límite de detección de 1–10 ppb) y especificidad sobre la proporcionada por ITMS para eliminar la preparación de muestra y la separación cromatográfica de constituyentes previa al análisis de masas; sistema modular de introducción de muestra consistente en una interfase restrictiva por capilaridad, una entrada de monitorización de aire en tiempo real, y un dispositivo de purga desarrollado para permitir la rápida conversión del instrumento de un modo de muestreo a otro sin necesidad de ventilarlo	204
Estudios de campo	Diseño de un nuevo instrumento de trampa de iones portátil	205
Compuestos en fase gas	Medida y modelación de las características de permeabilidad de un amplio rango de compuestos usando membranas de silicona	206
Estudios de campo	Estudio del efecto de las presiones de la muestra hasta 6 bares usando MI-MS para membranas de goma de silicona	207

Muchos de los desarrollos en toma de muestras se dirigen hacia la mejora en la sensibilidad sin sacrificar la velocidad de los análisis en tiempo real. Los desarrollos de analizadores y

sistemas de muestreo han progresado en pocos años disminuyendo los límites de detección en tiempo real desde ppm a ppb e incluso hasta partes por cuatrillón (ppq). Muchos instrumentos portátiles utilizan mecanismos de introducción de muestra de membrana, ya que estos mecanismos son pequeños, simples y normalmente ofrecen buenas separaciones y concentración de analitos de la matriz de muestra. Por otro lado, aunque el mayor volumen de trabajos publicados en instrumentación miniaturizada involucra el analizador TOF, casi cualquier tecnología de espectrómetro de masas ha sido estudiada como candidata a su miniaturización. Un instrumento portátil de sector magnético con unas dimensiones de 17 x 37 x 57 cm y un peso de 20 kg, excluyendo el ordenador ha sido investigado como candidato a la miniaturización.<sup>[208]</sup> Otras aplicaciones han evaluado la aplicabilidad potencial de pequeños espectrómetros de masas con transformada de Fourier.<sup>[209]</sup>

Baykut ha realizado una revisión muy interesante sobre los sistemas modulares de muestreo e introducción de muestras medioambientales para su análisis por MS utilizando instrumentos portátiles.<sup>[210]</sup>

Arkin y col.<sup>[211]</sup> diseñan un pequeño instrumento para el análisis "in-situ" de gases. Díaz y col.<sup>[212,213]</sup> desarrollan dos sistemas portátiles para el análisis de gases. En este mismo sentido, Eckenrode propone la aplicación de un sistema portátil de campo multifuncional integrado de GC/MS.<sup>[214]</sup> El desarrollo de instrumentación portátil para respuestas de emergencia (fuegos y accidentes químicos) también ha sido establecido.<sup>[215,216]</sup>

Chambers y col.<sup>[217]</sup> detallan el desarrollo de un instrumento TOF/trampa de iones, con aplicaciones potenciales en la monitorización de la calidad del aire.

Butcher y col.<sup>[218]</sup> realizan el análisis de los gases de escape de automóviles en tiempo real, usando una trampa de iones. El modo de ionización fue elegido para discriminar los analitos (oxigenados y aromáticos) del resto de la matriz de los gases de escape, mientras se minimiza la fragmentación molecular que podría complicar el análisis.

Syage y col.<sup>[219,220]</sup> presentaron un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo de trampa de iones cuadrupolar portátil con una nueva fuente de fotoionización. La unidad prototipo pesaba sólo 30 lb y aun así daba límites de detección del rango de 10–100 ppb. La fotoionización evita la interferencia de la matriz en la monitorización de aire ambiental, ya que el potencial de ionización de la fuente es selectivo para los constituyentes orgánicos a niveles de trazas. Se proponen aplicaciones de este instrumento para el análisis de agentes de guerra química en aire ambiental, igualmente se hace referencia a la potencial compatibilidad del sistema con GC para un incremento de la especificidad. En este mismo sentido de las aplicaciones de la espectrometría de masas al análisis de agentes de guerra química u otras situaciones de emergencia, Chen y col.<sup>[221–223]</sup> y Smith<sup>[224]</sup> han publicado varios artículos en las revistas *Journal of Hazardous Materials* y en la revista *Analytical Chemistry*, sobre el empleo de la instrumentación portátil en este campo. Short y col.<sup>[225–230]</sup> y Camilli y Hemond<sup>[231]</sup> desarrollan un espectrómetro de masas portátil aplicable para análisis de campo bajo agua.

## Conclusiones

Hoy día la espectrometría de masas es la técnica analítica más poderosa que existe, la generalización de su utilización en los últimos años es debida a los espectaculares avances instrumentales y a la simplificación de su manejo.

En el presente trabajo se ha realizado una revisión bibliográfica, sobre el desarrollo y aplicación de la misma en el análisis medioambiental, quedando reflejada la importancia actual de esta técnica en este campo.

## Bibliografía


- [1] G. J. Kailos, V. Caldecowt, J. C. Tou, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 1313–1316.
- [2] S. A. McLuckey, G. L. Glish, K. G. Asano, B. C. Grant, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 2220–2227.
- [3] S. N. Ketkar, S. M. Penn, W. L. Fite, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 924–925.
- [4] H. Budzikiewicz, *Mass Spectrom. Rev.*, **1992**, *11*, 153–153.
- [5] E. C. Huang, T. Wachs, J. J. Conboy, J. D. Henion, *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 713A–725A.
- [6] A. P. Bruins, *J. Chromatogr.*, **1991**, *554*, 39–46.
- [7] P. Arpino, *Mass Spectrom. Rev.*, **1990**, *9*, 631–669.
- [8] M. S. Lee, E. H. Kerns, *Mass Spectrom. Rev.*, **1999**, *18*, 187–279.
- [9] X. Yu, D. Cui, M. R. Davis, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1999**, *10*, 175–183.
- [10] J. Zweigenbaum, J. Henion, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 2446–2454.
- [11] Q. Xue, F. Foret, Y. M. Dunayevskiy, P. M. Zavracky, N. E. McGruer, B. L. Karger, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 426–430.
- [12] H. Liu, C. Felten, Q. Xue, B. Zhang, P. Jedrzejewski, B. L. Karger, F. Foret, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 3303–3310.
- [13] J. Taucher, A. Hansel, A. Jordan, R. Fall, J. H. Futrell, W. Lindinger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1997**, *11*, 1230–1234.
- [14] T. J. Kotiaho, *Mass Spectrom.*, **1996**, *31*, 1–15.
- [15] S. D. Richardson, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 4477–4496.
- [16] S. D. Richardson, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 2719–2741.
- [17] S. D. Richardson, *Anal. Chem.*, **2004**, *76*, 3337–3364.
- [18] S. D. Richardson, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 4021–4045.
- [19] S. D. Richardson, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 211–254.
- [20] M. B. Wise, C. V. Thompson, R. Merriweather, M. R. Guerin, *Field Anal. Chem. Technol.*, **1997**, *1*, 251–276.
- [21] K. D. Cook, K. H. Bennett, M. L. Haddix, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, *38*, 1192–1204.
- [22] C. S. Creaser, J. W. Stygall, *Trends Anal. Chem.*, **1998**, *17*, 583–593.
- [23] C. S. Creaser, D. G. Lamarca, J. Brum, C. Werner, A. P. New, L. M. F. Santos, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 300–304.
- [24] D. Ristoiu, C. Cosma, A. Voros, T. Ristoiu, *Vacuum*, **1998**, *50*, 359–362.
- [25] E. V. Trushina, N. J. Clarke, L. M. Benson, A. J. Tomlinson, C. T. McMurray, S. Naylor, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1998**, *12*, 985–987.
- [26] R. A. Ketola, C. Gron, F. Lauritsen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1998**, *12*, 773–778.
- [27] M. Leth, F. Lauritsen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1995**, *9*, 591–596.
- [28] F. R. Lauritsen, R. A. Ketola, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 4917–4922.
- [29] F. L. Overney, C. Enke, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*,

- 1996, 7, 93–100.
- [30] R. Kostianinen, T. Kotiaho, I. Mattila, T. Mansikka, M. Ojala, R. Ketola, *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 3028–3032.
- [31] R. A. Ketola, V. T. Virkki, M. Ojala, V. Komppa, T. Kotiaho, *Talanta*, **1997**, 44, 373–382.
- [32] R. A. Ketola, M. Ojala, H. Sorsa, T. Kotiaho, R. K. Kostianinen, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 349, 359–365.
- [33] C. S. Creaser, D. J. Weston, B. Smith, *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 2730–2736.
- [34] R. A. Ketola, J. T. Kiuru, V. Tarkiainen, T. Kotiaho, A. A. Sysoev, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2003**, 17, 753–756.
- [35] M. E. Cisper, P. H. Hemberger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1997**, 11, 1454–1456.
- [36] N. Kasthurikrishnan, R. G. Cooks, S. Bauer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1996**, 10, 751–756.
- [37] R. C. Johnson, K. Koch, N. Kasthurikrishnan, W. Plass, J. S. Patrick, R. G. Cooks, *J. Mass Spectrom.*, **1997**, 32, 1299–1304.
- [38] J. E. Baumgardner, J. A. Quinn, G. R. Neufeld, *J. Mass Spectrom.*, **1995**, 9, 563–571.
- [39] M. Schou, T. Graf, H. Degn, *Biotechnol. Bioeng.*, **1997**, 4, 535–542.
- [40] G. Matz, M. Loogk, F. Lennemann, *J. Chromatog. A*, **1998**, 819, 51–60.
- [41] C. Xu, J. Patrick, R. G. Cooks, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 724–728.
- [42] P. S. Wong, R. G. Cooks, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 310, 387–398.
- [43] M. A. Mendes, R. S. Pimpim, T. Kotiaho, M. N. Eberlin, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 3502–3506.
- [44] S. Bauer, T. Griffin, J. Bauer, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1996**, 155, 107–121.
- [45] P. Bocchini, R. Pozzi, C. Andalo, G. C. Galletti, *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 3824–3827.
- [46] D. Lloyd, K. Thomas, D. Price, B. O'Neil, K. Oliver, T. N. Williams, *J. Microbiol. Methods*, **1996**, 25, 145–151.
- [47] K. Thomas, D. Price, D. Lloyd, *J. Microbiol. Methods*, **1995**, 24, 191–198.
- [48] C. Janfelt, H. Frandsen, F. R. Lauritsen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2006**, 20, 1441–1446.
- [49] L. S. Riter, Z. Takáts, L. Charles, R. G. Cooks, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2001**, 15, 1520–1524.
- [50] R. C. Johnson, R. G. Cooks, T. M. Allen, M. E. Cisper, P. H. Hemberger, *Mass Spectrometry Reviews*, **2000**, 19, 1–37.
- [51] R. A. Ketola, T. Kotiaho, M. E. Cisper, T. M. Allen, *J. Mass Spectrom.*, **2002**, 37, 457–476.
- [52] A. A. Sysoev, R. A. Ketola, I. Mattila, V. Tarkiainen, T. Kotiaho, *Inter. J. Mass Spectrom.*, **2001**, 212, 205–217.
- [53] K. S. Oh, Y. M. Koo, K. W. Jung, *Inter. J. Mass Spectrom.*, **2006**, 253, 65–70.
- [54] R. A. Ketola, J. T. Kiuru, V. Tarkiainen, J. T. Kokkonen, J. Jaakko Räsänen, T. Kotiaho, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 562, 245–251.
- [55] C. Day, *Vacuum*, **1998**, 51, 21–30.
- [56] T. Karl, R. Fall, A. Jordan, W. Lindinger, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 2926–2931.
- [57] C. Ammann, C. Spirig, A. Neftel, M. Steinbacher, M. Komenda, A. Schaub, *Inter. J. Mass Spectrom.*, **2004**, 239, 87–101.
- [58] E. J. Hunter, A. R. Homyak, S. N. Ketkar, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1998**, 16, 3127–3130.
- [59] W. Lindinger, A. Hansel, A. Jordan, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1998**, 173, 191–241.
- [60] W. Lindinger, A. Jordan, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 347–354.
- [61] A. Hansel, A. Jordan, C. Warneke, R. Holzinger, W. Lindinger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1998**, 12, 871–875.
- [62] A. Wisthaler, N.R. Jensen, R. Winterhalter, W. Lindinger, *J. Horth, Atmospheric Environ.*, **2001**, 35, 6181–6191.
- [63] M. Alexander, E. Boscaini, W. Lindinger, T. D. Märk, *Inter. J. Mass Spectrom.*, **2003**, 223–224, 763–770.
- [64] J. Gouw, C. Warneke, T. Karl, G. Eerdeken, C. Van der Veen, R. Fall, *Inter. J. Mass Spectrom.*, **2003**, 223–224, 365–382.
- [65] J. Gouw, C. J. Howard, T. G. Custer, B. M. Baker, R. Fall, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 2640–2648.
- [66] K. W. D. Ledingham, R. P. Singhal, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1997**, 163, 149–168.
- [67] R. Zenobi, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1995**, 145, 51–77.
- [68] R. Thanner, H. Oser, H.H. Grotheer, *Eur. Mass Spectrom.*, **1998**, 4, 215–222.
- [69] H. J. Heger, *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 46–57.
- [70] H. Oser, R. Thanner, H.H. Grotheer, *Chem. Eng. Technol.*, **1998**, 21, 487–491.
- [71] C. M. Gittins, M. J. Castaldi, S. M. Senkan, E. A. Rohlfing, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 288–293.
- [72] T. Uchimura, *Anal. Sci.*, **2005**, 21, 1395–1400.
- [73] M. H. Soni, A. P. Baronavski, S. W. McElvany, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1998**, 12, 1635–1638.
- [74] M. E. Cisper, A. W. Garrett, D. Cameron, P. H. Hemberger, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 2097–2101.
- [75] Y. Duan, E. P. Chamberlin, J. A. Olivares, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1997**, 161, 27–39.
- [76] M. E. Cisper, A. W. Garrett, Y. X. Duan, J. A. Olivares, P. H. Hemberger, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1998**, 178, 121–128.
- [77] F. R. Lauritsen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1990**, 95, 259–268.
- [78] M. A. LaPack, J. C. Tou, C. G. Enke, *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 1631–1637.
- [79] T. Kotiaho, F. R. Lauritsen, T. K. Choudhury, R. G. Cooks, G. T. Tsao, *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 875–883.
- [80] N. Srinivasan, R. C. Johnson, N. Kasthurikrishnan, P. Wong, R. G. Cooks, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 350, 257–271.
- [81] J. S. Patrick, P. Wong, C. Xu, M. Soni, N. Kasthurikrishnan, N. Srinivasan, R. G. Cooks, *Process Control Qual.*, **1995**, 7, 117–131.
- [82] S. Bauer, *Trends Anal. Chem.*, **1995**, 14, 202–213.
- [83] P. S. H. Wong, R. G. Cooks, M. E. Cisper, P. H. Hemberger, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 215A–218A.
- [84] K. F. Hansen, H. Degn, *Biotechnol. Tech.*, **1996**, 10, 485–490.
- [85] N. Srinivasan, N. Kasthurikrishnan, R. G. Cooks, M. S. Krishnan, G. T. Tsao, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 316, 269–276.
- [86] R. C. Johnson, N. Srinivasan, R. G. Cooks, D. Schell, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1997**, 11, 363–367.
- [87] N. S. Arnold, W. H. McClennen, H. L. C. Meuzelaar, *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 299–304.
- [88] A. Sysoev, A. Adamov, J. Viidanoja, R. A. Ketola, T. Kostianinen, T. Kotiaho, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2004**, 18, 3131–3139.
- [89] S. D. T. Axford, A. N. Hayhurst, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1991**, 110, 31–65.
- [90] S. N. Ketkar, S. M. Penn, W. L. Fite, *Anal. Chem.*, **1991**,

- 63, 457–459.
- [91] J. Sunner, K.H. Gahm, M. Ikonomu, P. Kebarle, *Combust. Flame*, **1988**, *73*, 147–161.
- [92] S. N. Ketkar, J. G. Dulak, W. L. Fite, J. D. Buchner, S. Desheandhanoo, *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 260–264.
- [93] B. C. Laughlin, C. C. Mulligan, R. G. Cooks, *Anal. Chem.*, **2005**, *77*, 2928–2939.
- [94] S. N. Ketkar, J. G. Dulak, S. Dheandhanoo, W. L. Fite, *Anal. Chim. Acta*, **1991**, *245*, 267–270.
- [95] F. L. Eisele, H. Berresheim, *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 283–288.
- [96] H. Berresheim, D. J. Tanner, F. L. Eisele, *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 84–86.
- [97] L. Slivon, M. R. Bauer, J. S. Ho, W.L. Budde, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 1335–1340.
- [98] H. Berresheim, F. L. Eisele, D. J. Tanner, L. M. McInnes, D. C. Ramsey-Bed, D. S. Covert, *J. Geophys. Res. Atmos.*, **1993**, *98*, 701–712.
- [99] H. Berresheim, D. J. Tanner, F. L. Eisele, *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 3168–3170.
- [100] I. Cotte-Rodríguez, D. R. Justes, S. G. Nanita, R. J. Noll, C. C. Mulligan, N. L. Sanders, R. G. Cooks, *Analyst*, **2006**, *131*, 579–589.
- [101] M. Yamada, M. Suga, I. Waki, M. Sakamoto, M. Morita, *Inter. J. Mass Spectrom.*, **2005**, *244*, 65–71.
- [102] D. M. Chambers, S. A. McLuckey, G. L. Glish, *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 778–783.
- [103] H. M. Moon, K. Kyuwon Kim, S. C. Lee, *H. Kim, Microchem. J.*, **1999**, *63*, 172–186.
- [104] T. K. Kim, K. H. Jung, S. K. Yoo, K. W. Jung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2005**, *26*, 303–308.
- [105] D. J. Butcher, D. E. Goeringer, G. B. Hurst, *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 489–496.
- [106] M. E. Cisper, C. O. Gill, L. E. Townsend, P. H. Hemberger, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 1413–1417.
- [107] C. L. Kok, M. E. Cisper, P. H. Hemberger, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1996**, *7*, 1172–1176.
- [108] J. Moxom, P. T. A. Reilly, W. B. Whitten, J. M. Ramsey, *Anal. Chem.*, **2003**, *75*, 3739–3743.
- [109] A. Colorado, D. J. Jr. Barket, J. M. Hurst, P. B. Shepson, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 5129–5135.
- [110] S. M. Gordon, P. J. Callahan, D. V. Kenny, J. D. Pleil, J. D. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1996**, *10*, 1038–1046.
- [111] R. A. Ketola, T. Mansikka, M. Ojala, T. Kotiaho, R. Kos-tiainen, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 4536–4539.
- [112] P. G. Simmonds, S. O'Doherty, G. Nickless, G. A. Sturrock, R. Swaby, P. Knight, J. Ricketts, G. Woffendin, R. Smith, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 717–723.
- [113] N. Yamamoto, T. Matsubasa, N. Kumagai, S. Mori, K. Suzuki, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 484–487.
- [114] M. E. Cisper, P. H. Hemberger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1997**, *11*, 1449–1453.
- [115] L. S. Riter, Z. Takáts, R. G. Cooks, *Analyst*, **2001**, *126*, 1980–1984.
- [116] C. S. Creaser, D. G. Lamarca, L. M. Freitas dos Santos, A. P. New, P. A. James, *Analyst*, **2003**, *128*, 1150–1156.
- [117] T. Streibel, K. Hafner, F. Mühlberger, T. Adam, R. Warnecke, R. Zimmermann, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, *384*, 1096–1106.
- [118] T. M. Allen, T. M. Falconer, M. E. Cisper, A. J. Borgerding, C. W. Wilkerson, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 4830–4835.
- [119] R. Vogt, U. Kirchner, V. Scheer, K.P. Hinz, A. Trimborn, B. Spengler, *J. Aerosol Science*, **2003**, *34*, 319–337.
- [120] M. A. Dearth, K. G. Asano, K. J. Hart, M. V. Buchanan, D. E. Goeringer, S. A. McLuckey, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 5121–5129.
- [121] M. A. Dearth, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, *38*, 2203–2209.
- [122] M. A. Dearth, C. Gierczak, W. Siegel, *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, *26*, 1573–1580.
- [123] B. K. Lavine, X. Qin, A. Stine, H. T. Mayfield, *Process Control Qual.*, **1992**, *2*, 347–355.
- [124] T. Streibel, J. Weh, S. Mitschke, R. Zimmermann, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 5354–5361.
- [125] S. Mitschke, W. Welthagen, R. Zimmermann, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 6364–6375.
- [126] J. Benstead, D. Lloyd, *Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.*, **1994**, *83*, 233–240.
- [127] T. Aggerholm, F.R. Lauritsen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2001**, *15*, 1826–1831.
- [128] B. J. Harland, P. J. Nicholson, *Sci. Total Environ.*, **1993**, *135*, 37–54.
- [129] T. K. Choudhury, T. Kotiaho, R. G. Cooks, *Talanta*, **1992**, *39*, 573–580.
- [130] F. R. Lauritsen, T. K. Choudhury, L. E. Dejarme, R. G. Cooks, *Anal. Chim. Acta*, **1992**, *266*, 1–12.
- [131] L. E. Dejarme, S. J. Bauer, R. G. Cooks, F. R. Lauritsen, T. Kotiaho, T. Graf, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1993**, *7*, 935–942.
- [132] T. K. Choudhury, T. Kotiaho, R. G. Cooks, *Talanta*, **1992**, *39*, 1113–1120.
- [133] R. J. B. Peters, H. A. Bakkeren, *Analyst*, **1994**, *119*, 71–74.
- [134] M. Soni, S. Bauer, J. W. Amy, P. Wong, R. G. Cooks, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 1409–1412.
- [135] T. M. Kana, C. Darkangelo, M. D. Hunt, J. B. Oldham, G. E. Bennett, J. C. Cornwell, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 4166–4170.
- [136] G. Matz, P. Kesners, *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 2366–2371.
- [137] G. Matz, P. Kesners, *Analisis*, **1992**, *20*, 53–54.
- [138] J. A. Shoemaker, T. A. Bellar, J. W. Eichelberger, W. L. Budde, *J. Chromatogr. Sci.*, **1993**, *31*, 279–284.
- [139] M. Ojala, R. Ketola, T. Mansikka, T. Kotiaho, R. Kos-tiainen, *J. High Resolut. Chromatogr.*, **1997**, *20*, 165–169.
- [140] N. Takahata, G. Igarashi, Y. Sano, *Appl. Geochem.*, **1997**, *12*, 377–382.
- [141] P. D. Tortell, *Limnol. Oceanogr. Methods*, **2005**, *3*, 24–37.
- [142] P. Peeraprasompong, P. Thavarungkul, P. Kanatharana, *P. J. Environ. Sci. and Health Part B*, **2006**, *41*, 807–819.
- [143] P. L. Ferguson, C. R. Iden, A. E. McElroy, B. J. Brownawell, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 3890–3895.
- [144] M. Petrovic, D. Barceló, *J. Mass Spectrom.*, **2006**, *41*, 1259–1267.
- [145] C. N. McEwen, R. G. McKay, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2005**, *16*, 1730–1738.
- [146] S. D. Richardson, T. A. Ternes, *Anal. Chem.*, **2005**, *77*, 3807–3838.
- [147] M. Ojala, I. Mattila, T. Särme, R. A. Ketola, T. Kotiaho, *Analyst*, **1999**, *124*, 1421–1424.
- [148] R. J. W. Meesters, H. F. Schroeder, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 3566–3574.
- [149] M. A. Mendes, R. Sparrapan, M. N. Eberlin, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 2166–2170.
- [150] G. Matz, W. Schröder, *Field Anal. Chem. Technol.*, **1996**, *1*, 77–85.
- [151] P. Richter, B. Sepulveda, R. Oliva, K. Calderon, R. Se-

- guel, *J. Chromatogr. A*, **2003**, *994*, 169–177.
- [152] M. S. Díaz-Cruz, D. Barceló, *J. Chromatogr. A*, **2006**, *1132*, 21–27.
- [153] C. Goncalves, M.F. Alpendurada, *Talanta*, **2005**, *65*, 1179–1189.
- [154] R. Zimmermann, H. J. Heger, M. Blumenstock, R. Dorfner, K. W. Schramm, U. Boesl, A. Kettrup, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1999**, *13*, 307–314.
- [155] H. Oser, R. Thanner, H. H. Grotheer, *Chemosphere*, **1998**, *37*, 2361–2374.
- [156] J. I. Steinfeld, J. Wormhoudt, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1998**, *49*, 203–232.
- [157] S. A. McLuckey, D. E. Goeringer, K. G. Asano, G. Vaidyanathan, J. L. Jr. Stephenson, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1996**, *10*, 287–298.
- [158] Ch. E. Kientz, *J. Chromatogr. A*, **1998**, *814*, 1–23.
- [159] I. Cotte-Rodríguez, Z. Takáts, N. Talaty, H. Chen, R. G. Cooks, *Anal. Chem.*, **2005**, *77*, 6755–6764.
- [160] I. Cotte-Rodríguez, E. Handberg, R. J. Noll, D. P. A. Kilgour, R. G. Cooks, *Analyst*, **2005**, *130*, 679–686.
- [161] C. C. Mulligan, N. Talaty, R. G. Cooks, *Chem. Commun.*, **2006**, 1709–1711.
- [162] T. J. Cornish, M. D. Antoine, S. A. Ecelberger, P. A.; Demirev, *Anal. Chem.*, **2005**, *77*, 3954–3959.
- [163] R. P. Erickson, A. Tripathi, W. M. Maswadeh, A. P. Snyder, P. A. Smith, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, *556*, 455–461.
- [164] K. J. Hart, M. B. Wise, W. H. Griest, S. A. Lammert, *Field Anal. Chem. Technol.*, **2000**, *4*, 93–110.
- [165] H. Sekiguchi, K. Matsushita, S. Yamashiro, Y. Sano, Y. Seto, T. Okuda, A. Sato, *Forensic Toxicol.*, **2006**, *24*, 17–22.
- [166] P. A. Smith, C. R. J. Lepage, D. Koch, H. D. M. Wyatt, G. L. Hook, G. Betsinger, R. P. Erickson, B. A. Eckenrode, *Trends Anal. Chem.*, **2004**, *23*, 296–306.
- [167] S. H. Wood, K. A. Prather, *Trends Anal. Chem.*, **1998**, *17*, 346–356.
- [168] W. Jambers, L. DeBock, R. Van Grieken, *Analyst*, **1995**, *120*, 681–692.
- [169] M. M. Alvarez, I. Vezmar, R. L. Whetten, *J. Aerosol Sci.*, **1998**, *29*, 115–127.
- [170] J. Franzen, R. Frey, H. Nagel, *J. Mol. Struct.*, **1995**, *347*, 143–151.
- [171] C. A. Noble, T. Nordmeyer, K. Salt, B. Morrical, K. A. Prather, *Trends Anal. Chem.*, **1994**, *13*, 218–222.
- [172] C. A. Noble, K. A. Prather, *Mass Spectrom. Rev.*, **2000**, *19*, 248–274.
- [173] K. A. Prather, T. Nordmeyer, K. Salt, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 1403–1407.
- [174] P. Carson, K. R. Neubauer, M. V. Johnston, A. S. Wexler, *J. Aerosol Sci.*, **1995**, *26*, 535–545.
- [175] K. P. Hinz, M. Greweling, F. Drews, B. Spengler, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1999**, *10*, 648–660.
- [176] R. Zimmermann, T. Ferge, M. Gälli, R. Karlsson, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2003**, *17*, 851–859.
- [177] D. Z. Bezabeh, A. D. Jones, L. L. Ashbaugh, P. B. Nelly, *Aerosol Sci. Technol.*, **1999**, *30*, 288–299.
- [178] P. T. A. Reilly, R. A. Gieray, M. Yang, W. B. Whitten, J. M. Ramsey, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 36–39.
- [179] E. Gard, J. E.; Mayer, B. D. Morrical, T. Dienes, D. P. Fergenson, K. A. Prather, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 4083–4091.
- [180] M. V. Johnston, *J. Mass Spectrom.*, **2000**, *35*, 585–595.
- [181] D. T. Suess, K. A. Prather, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 3007–3035.
- [182] C. M. Henry, *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 264A–265A.
- [183] O. D. Sparkman, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2000**, *11*, 468–471.
- [184] E. R. Badman, R. G. Cooks, *J. Mass Spectrom.*, **2000**, *35*, 659–671.
- [185] P. H. Hemberger, J. E. Alarid, D. Cameron, C. P. Liebman, T. M. Cannon, R. E. Kaiser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1991**, *106*, 299–313.
- [186] C. C. Mulligan, D. R. Justes, R. J. Noll, N. L. Sanders, B. C. Laughlin, R. G. Cooks, *Analyst*, **2006**, *131*, 556–567.
- [187] M. Betz, *Vak. Tech.* **1988**, *37*, 107–110.
- [188] A. L. Makas, M. L. Troshkov, *J. Chromatogr. B*, **2004**, *800*, 55–61.
- [189] A. L. Makas, M. L. Troshkov, A. S. Kudryavtsev, V. M. Lunin, *J. Chromatogr. B*, **2004**, *800*, 63–67.
- [190] W. H. McClennen, N. S. Arnold, K. A. Roberts, H. L. C. Meuzelaar, J. S. Lighty, E. R. Lindgreen, *Combust. Sci. Technol.*, **1990**, *74*, 297–309.
- [191] M. P. Sinha, G. Gutnikov, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 2012–2016.
- [192] M. P. Sinha, A. D. Tomassian, *Rev. Sci. Instrum.*, **1991**, *62*, 2618–2620.
- [193] N. W. Spencer, G. Carignan, *Adv. Space Res.*, **1988**, *8*, 107–117.
- [194] W. C. McDonald, M. D. Erickson, B. M. Abraham, A. Jr Robbat, *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, *28*, 336A–343A.
- [195] M. P. Sinha, G. Gutnikov, *J. Microcolumn Sep.*, **1992**, *4*, 405–410.
- [196] I. L. Fedechkin, V. T. Zhdan, A. V. Kozlovskii, V. T. Mikhailyuk, V. M. Dubenskii, S. N. Markovskii, *Prom. Teplotekh.*, **1992**, *14*, 42–47.
- [197] H. V. Piltingsrud, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **1994**, *12*, 235–240.
- [198] A. G. Loudon, G. Rubel, *Analisis*, **1992**, *20*, 55–57.
- [199] G. Baykut, J. Franzen, *Trends Anal. Chem.*, **1994**, *13*, 267–275.
- [200] B. Noelke, G. Baykut, *Rev. Sci. Instrum.*, **1994**, *65*, 363–365.
- [201] G. Baykut, *Rev. Sci. Instrum.*, **1992**, *63*, 3196–3200.
- [202] A. Zigler, G. Managadze, T. Wallace, R. Short, R. Shanny, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **1994**, *2093*, 322–331.
- [203] A. Trimbom, K.P. Hinz, B. Spengler, *Aerosol Sci. Technol.*, **2000**, *33*, 191–201.
- [204] M. B. Wise, C. V. Thompson, M. V. Buchanan, R. Merrweather, M. R. Guerin, *Spectroscopy*, **1993**, *8*, 19–22.
- [205] L. Gao, Q. Song, G. E. Patterson, R. G. Cooks, Z. Ouyang, *Anal. Chem.*, **2006**, *78*, 5994–6002.
- [206] M. A. LaPack, J. C. Tou, L. McGuffin, C. G. Enke, *J. Membr. Sci.*, **1994**, *86*, 263–280.
- [207] I. Futo, H. Degn, *Anal. Chim. Acta*, **1994**, *294*, 177–184.
- [208] V. T. Kogan, A. K. Pavlov, Y. V. Chichigov, Y. V. Tuboltsev, G. Y. Gladkov, A. D. Kazanskii, V. A. Nikolaev, R. A. Pavlichkova, *Field Anal. Chem. Technol.*, **1997**, *1*, 331–342.
- [209] E. R. Badman, J. M. Wells, H. A. Bui, R. G. Cooks, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 3545–3547.
- [210] G. Baykut, *Trends Anal. Chem.*, **1995**, *14*, 10–23.
- [211] C. R. Arkin, T. P. Griffin, J. A. Diaz, D. W. Follistell, C. H. Curley, D. P. Floyd, G. R. Naylor, W. D. Haskell, M. Blalock, F. W. Adams, *Trends Anal. Chem.*, **2004**, *23*, 322–330.
- [212] J. A. Diaz, C. F. Giese, W. R. Gentry, *Field Anal. Chem. Technol.*, **2001**, *5*, 156–167.
- [213] J. A. Diaz, P. Daley, R. Miles, H. Rohrs, D. Polla, *Trends*

- Anal. Chem.*, 2004, 23, 314–321.
- [214] B. A. Eckenrode, *Field Anal. Chem. Technol.*, 1998, 2, 3–20.
- [215] G. Matz, W. Schroeder, A. Harder, A. Schillings, P. Rechenbach, *Field Anal. Chem. Technol.*, 1997, 1, 181–194.
- [216] H. L. C. Meuzelaar, J. P. Dworzanski, N. S. Arnold, W. H. McClellenn, D. J. Wager, *Field Anal. Chem. Technol.*, 2000, 4, 3–13.
- [217] D. M. Chambers, L. I. Grace, B. D. Andresen, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 3780–3790.
- [218] D. J. Butcher, D. E. Goeringer, G. B. Hurst, *Anal. Chem.*, 1999, 71, 489–496.
- [219] J. A. Syage, M. A. Hanning-Lee, K. A. Hanold, *Field Anal. Chem. Technol.*, 2000, 4, 204–215.
- [220] J. A. Syage, B. J. Nies, M. D. Evans, K. A. Hanold, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2001, 12, 648–655.
- [221] Q. F. Chen, R. K. Milburn, G. B. DeBrou, N. S. Karellas, *J. Hazardous Materials B*, 2002, 91, 271–284.
- [222] N. S. Karellas, Q. F. Chen, G. B. De Brou, R. K. Milburn, *J. Hazardous Materials B*, 2003, 102, 105–120.
- [223] Q. F. Chen, R. K. Milburn, N. S. Karellas, *J. Hazardous Materials B*, 2006, 132, 261–268.
- [224] W. D. Smith, *Anal. Chem.*, 2002, 462A–466A.
- [225] R. T. Short, D. P. Fries, S. K. Toler, C. E. Lembke, R. H. Byrne, *Meas. Sci. Technol.*, 1999, 10, 1195–1201.
- [226] D. P. Fries, R. T. Short, L. L. Langebrake, J. T. Patten, M. L. Kerr, G. Kibelka, D. C. Burwell, J. C.; Jalbert, *Field Anal. Chem. Technol.*, 2001, 5, 121–130.
- [227] R. T. Short, S. K. Toler, G. P. G. Kibelka, D. T. Rueda Roa, R. J. Bell, R. H. Byrne, *Trends Anal. Chem.*, 2006, 25, 637–646.
- [228] R. T. Short, D. P. Fries, M. L. Kerr, C. E. Lembke, S. K. Toler, P. G. Wenner, R. H. Byrne, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2001, 12, 676–682.
- [229] P. G. Wenner, R. J. Bell, F. H. W. Van Amerom, S. K. Toler, J. E. Edkins, M. L. Hall, K. Koehn, R. T. Short, R. H. Byrne, *Trends Anal. Chem.*, 2004, 23, 288–295.
- [230] G. P. G. Kibelka, R. T. Short, S. K. Toler, J. E. Edkins, R. H. Byrne, *Talanta*, 2004, 64, 961–969.
- [231] R. Camilli, H. F. Hemond, *Trends Anal. Chem.*, 2004, 23, 307–313.





4th EuCheMS Conference on

# NITROGEN LIGANDS

in COORDINATION CHEMISTRY,  
METAL-ORGANIC CHEMISTRY,  
BIOINORGANIC CHEMISTRY  
& HOMOGENEOUS CATALYSIS

Garmisch-Partenkirchen, Germany  
August 24 – 28, 2008  
[www.nligands.uni-dortmund.de](http://www.nligands.uni-dortmund.de)

## El fenómeno de promoción electroquímica y su aplicación a la catálisis ambiental

Antonio de Lucas Martínez,\* José L. Valverde Palomino, Fernando Dorado Fernández y Antonio de Lucas Consuegra

**Resumen:** La promoción electroquímica de la catálisis o efecto NEMCA es un fenómeno de reciente descubrimiento, que permite mejorar el comportamiento de catalizadores heterogéneos, incrementando tanto su actividad como su selectividad por vía electroquímica. Nuestro grupo de investigación estudia desde hace algún tiempo la aplicación de este fenómeno a los procesos de reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$ . En este trabajo se presentan los aspectos más importantes de este fenómeno, su origen y mecanismo, la preparación del catalizador electroquímico, y el tipo de reactor. A modo ilustrativo se discuten algunos de los resultados experimentales obtenidos.

**Palabras clave:** Promoción electroquímica, efecto NEMCA, reducción catalítica selectiva, óxidos de nitrógeno, catalizador electroquímico.

**Abstract:** The phenomenon of Electrochemical Promotion also called NEMCA effect is a recent discovered phenomenon that enables to improve electrochemically the catalytic behaviour of metal catalysts, increasing the catalytic activity and selectivity. Our research group studies the application of this phenomenon to improve the behaviour of several catalysts for the Selective Catalytic Reduction of  $\text{NO}_x$ . This paper deals with some important aspects of this phenomenon such as the origin and mechanism of the NEMCA effect, the preparation of the electrochemical catalyst and the electrochemical cell reactor. In addition, some of the most representative obtained results are discussed.

**Keywords:** Electrochemical promotion, NEMCA effect, selective catalytic reduction, nitrogen oxides, electrochemical catalysts.

### Introducción

El fenómeno de promoción electroquímica de la catálisis, también conocido como activación electroquímica o efecto NEMCA "Non Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity", fue descubierto por el profesor Costas Vayenas<sup>[1,2]</sup> en 1988. Este fenómeno, que ha causado un fuerte impacto en los campos de la electroquímica, la catálisis y la ciencia de superficies, está basado en el hecho de que la electroquímica puede ser empleada para activar y sintonizar un catalizador heterogéneo.

El efecto NEMCA tiene lugar cuando se aplica una diferencia de potencial o una intensidad eléctrica entre una película metálica (electrodo de trabajo) depositado sobre un electrolito sólido (conductor iónico), y un segundo electrodo (contraelectrodo) también depositado sobre el sólido conductor. Si sobre el electrodo de trabajo está teniendo lugar una reacción catalítica heterogénea, la aplicación de una corriente eléctrica puede producir un incremento pronunciado de la velocidad de reacción ( $\Delta r$ ), que puede llegar a ser de hasta varios órdenes de magnitud superior al valor previsto por la ley de Faraday.

Aunque en principio este fenómeno se consideró una violación clara de dicha ley, actualmente se atribuye al movimiento de especies promotoras,<sup>[3]</sup> lo que lo diferencia de los procesos electrocatalíticos convencionales. Estas especies promotoras, que son generadas en la región conocida como tpb (interfase entre el electrolito sólido, catalizador-electrodo

de trabajo y la fase gas, Figura 1), se mueven en determinadas condiciones hacia la superficie del catalizador y se distribuyen a lo largo de él, modificando su capacidad de quimisorción con las moléculas de reactivo.

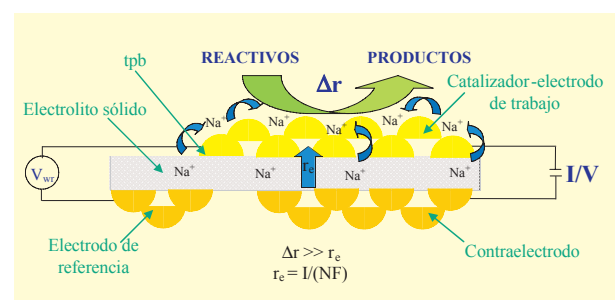
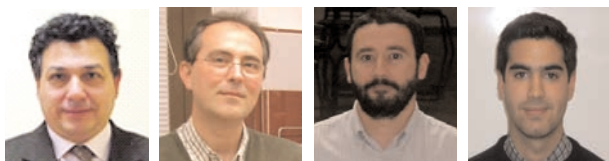


Figura 1. Representación esquemática del efecto NEMCA empleando  $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  como sólido conductor.

Hasta la fecha, el efecto NEMCA ha sido ensayado en más de 70 sistemas catalíticos diferentes<sup>3</sup> y no parece estar limitado a ningún tipo de reacción catalítica heterogénea, catalizador metálico o electrolito sólido. A modo de ejemplo, en la Tabla 1, se muestran algunos de los sistemas catalíticos en los que se ha demostrado el potencial del efecto NEMCA.

El grupo de Tecnología Química y Medioambiental de la Universidad de Castilla La Mancha viene trabajando en Catálisis Ambiental desde el año 2000 y en particular en los procesos de Reducción Catalítica Selectiva de Óxidos de Nitrógeno.<sup>[13-16]</sup> Aprovechando esta experiencia y la obtenida en el tratamiento electroquímico de aguas, se ha iniciado una colaboración con el grupo del investigador Vernoux del Laboratorio de Aplicación de la Química al Medioambiente (CNRS, Francia) desde el año 2004, para la aplicación del efecto NEMCA a estos procesos de gran interés medioambiental.<sup>[9]</sup> En este trabajo, se presentan a modo ilustrativo algunos de los aspectos más relevantes de estos estudios, como es el origen y el mecanismo del fenómeno, la preparación del catalizador electroquímico, el diseño del reactor y algunos de los resultados experimentales obtenidos.



A. de Lucas M. J. L. Valverde F. Dorado A. de Lucas C.

Departamento de Ingeniería Química,  
Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Castilla La Mancha. Campus Universitario s/n, 13071, Ciudad Real.  
C-e: [Antonio.LucasM@uclm.es](mailto:Antonio.LucasM@uclm.es)

Recibido: 20/12/2006. Aceptado: 08/02/2007.



Tabla 1. Ejemplos de sistemas catalíticos en los que el efecto NEMCA ha sido demostrado.

Reacción	Catalizador	Electrolito sólido	Referencia
$C_2H_4 + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	Pt	YSZ	[4]
$CH_3OH + O_2 \rightleftharpoons H_2 + CO + CO_2 + CH_4$	Pt	YSZ	[5]
$H_2 + CO \rightleftharpoons C_xH_y + C_xH_yO_z$	Pd	YSZ	[6]
$C_3H_6 + O_2 \rightleftharpoons C_3H_6O + CO_2$	Pt	Nasicon	[7]
$H_2 + C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_{12}$	Pt	$\beta-Al_2O_3$	[8]
$C_3H_6 + NO + O_2 \rightleftharpoons CO_2 + N_2 + N_2O$	Pt	$\beta-Al_2O_3$	[9]
$H_2 + O_2 \rightleftharpoons H_2O$	Pt	Nafion	[10]
$1-C_4H_8 \rightleftharpoons C_4H_{10} + 2-C_4H_8$	Pd	Nafion	[11]
$CH_4 + O_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + C_2H_6 + CO_2$	Ag	YSZ	[12]

### Origen y mecanismo del fenómeno de promoción electroquímica de la catálisis

Como es bien sabido, la quimisorción entre el catalizador y las moléculas de reactivo es una etapa previa a cualquier proceso catalítico. Este proceso de quimisorción entre el metal y el adsorbato conduce a la formación de un verdadero enlace químico, implicando, por tanto, la donación de electrones desde el adsorbato al metal (donación) o desde el metal al adsorbato (retrodonación). En el primer caso, al adsorbato se le denomina donador de electrones (D) (carácter electropositivo), mientras que en el segundo se le denomina aceptor de electrones (A) (carácter electronegativo). En este punto cabe señalar, que el concepto de "carácter electronegativo o electropositivo" es también válido para los iones promotores responsables del fenómeno, siendo éstos los cationes (promotores electropositivos) y los aniones (promotores electronegativos). El empleo de una gran variedad de técnicas de caracterización catalíticas, electroquímicas y de análisis de superficies ha puesto de manifiesto que el origen del fenómeno de activación electroquímica es análogo al de la promoción química convencional en catálisis heterogénea<sup>[17]</sup> y radica en la modificación de los anteriormente mencionados fenómenos de adsorción. Mientras que en la promoción química convencional los promotores suelen añadirse al catalizador en las etapas iniciales de preparación del mismo, en el caso de la promoción electroquímica las especies promotoras son iones que migran de forma controlada desde el soporte (electrolito sólido) al metal. Durante el proceso de migración, el movimiento de estos iones está acompañado por el correspondiente ion de compensación de carga, lo que forma dipolos neutros superficiales que se distribuyen a lo largo de toda la superficie metálica, constituyendo lo que se conoce como doble capa efectiva (figura 2).

La formación de la doble capa efectiva produce un cambio de la función trabajo del metal ( $\phi$ ), modificando así su capacidad de enlace con cada una de las moléculas de reactivo, lo que finalmente se traduce en una modificación del comportamiento catalítico del mismo<sup>[18]</sup>. Así, un incremento de la función trabajo del catalizador mediante la adición de un promotor electronegativo ( $O^{\delta-}$ ), como por ejemplo cuando se emplea YSZ ( $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ ) como electrolito sólido (Figura 2a), favorece la quimisorción de adsorbatos donadores de

electrones (electropositivos) y desfavorece la de aceptores de electrones (electronegativos).

Por otro lado, una disminución de la función trabajo mediante la adición de un promotor electropositivo ( $Na^+$ ), como por ejemplo cuando se emplea  $Na-\beta-Al_2O_3$  como electrolito sólido (Figura 2b), desfavorece la quimisorción de especies donadoras de electrones (electropositivos), mientras que al mismo tiempo favorece la adsorción de especies aceptoras de electrones (electronegativas).

Estas reglas promocionales son intuitivas y derivan simplemente de las interacciones atractivas o repulsivas de los reactivos adsorbidos y de los promotores. De este modo, dependiendo del carácter electronegativo o electropositivo de los distintos adsorbatos que participan en la reacción, y del que se encuentra en exceso sobre la superficie del catalizador, el efecto de un tipo de polarización u otra tendrá un efecto positivo o negativo sobre la cinética global del proceso de reacción.

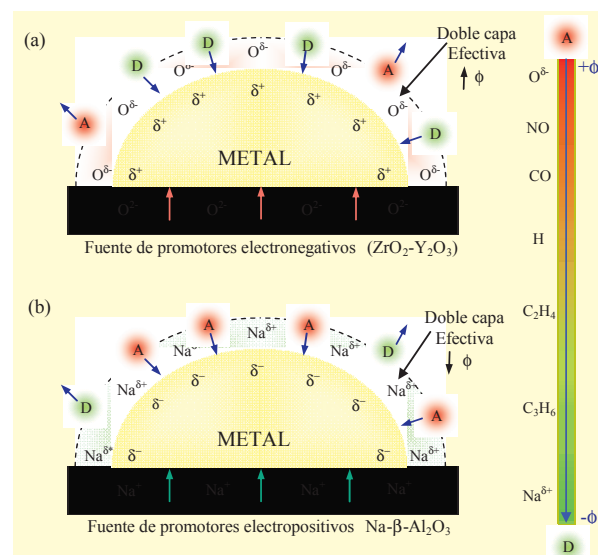


Figura 2. Formación de la doble capa efectiva en un metal depositado sobre un conductor aniónico (a) y sobre un conductor catiónico (b).

En resumen, el fenómeno de activación electroquímica de la catálisis, consiste en un proceso catalítico llevado a cabo sobre una doble capa eléctrica, controlada por la aplicación de una intensidad o potencial eléctrico<sup>[19]</sup>, que permite regular la adsorción de las diferentes especies que participan en la reacción.

### Preparación del catalizador electroquímico

Los catalizadores empleados en estudios de promoción electroquímica constan de cuatro partes fundamentales: electrolito sólido, catalizador-electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia. En la Figura 3 se muestra, a modo de ejemplo, la configuración típica del catalizador electroquímico empleado por nuestro grupo de investigación.

Para la preparación del catalizador electroquímico se emplea una pastilla de electrolito sólido de  $Na-\beta-Al_2O_3$  que presenta conductividad iónica por movimiento de  $Na^+$ . La selección de este material como electrolito sólido se basó en estudios anteriores<sup>[20]</sup> sobre catalizadores convencionales de  $Pt/Al_2O_3$ , en los que se demostró el extraordinario comportamiento del sodio como promotor en la reacción de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.

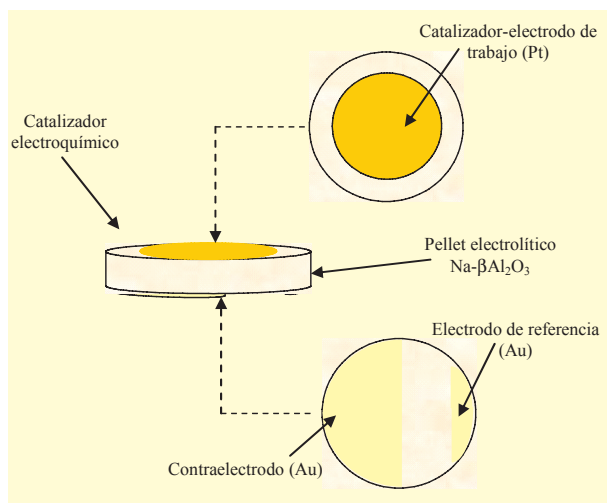


Figura 3. Configuración del catalizador electroquímico Pt/Na-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au.

La preparación del catalizador electroquímico comienza con la deposición del contraelectrodo y electrodo de referencia sobre una de las caras del electrolito sólido. Para ello, se esparce homogéneamente una pasta orgánica comercial de oro sobre la superficie deseada, para posteriormente llevar a cabo un tratamiento térmico programado a alta temperatura (800 °C) que permite la descomposición del compuesto orgánico depositado y la formación del electrodo de Au. La situación geométrica de estos electrodos debe ser la adecuada para realizar las conexiones dentro del reactor electrolítico. Una distancia mínima de 3 mm es suficiente para evitar el contacto eléctrico entre ellos. La selección de Au como contraelectrodo y electrodo de referencia se debe a su baja actividad catalítica en la reacción de reducción de NO<sub>x</sub>, lo que permite atribuir las conversiones obtenidas exclusivamente al catalizador-electrodo de trabajo.

A continuación se deposita sobre la otra cara de la pastilla el catalizador-electrodo de trabajo. La preparación de éste se realiza mediante impregnaciones sucesivas de una disolución precursora del metal. Esta técnica empleada anteriormente para catalizadores basados en Rh, Ru e Ir, por el grupo del profesor Comninellis [21–25], permite formar una película metálica porosa mediante una técnica sencilla. En nuestro caso se empleó una disolución de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O de concentración 0,1 M en una mezcla 1:1 en volumen de agua destilada y 2-propanol. Previamente a la deposición de la disolución precursora, la pastilla se precalienta hasta una temperatura de 70 °C con el objetivo de favorecer la evaporación inmediata de la disolución precursora. Entre las diferentes etapas de impregnación se realizan procesos de secado y calcinación con el objetivo de descomponer la disolución precursora y estabilizar y adherir adecuadamente el Pt depositado sobre el electrolito sólido. Las etapas de impregnación se repiten hasta conseguir la cantidad metálica deseada sobre el sólido. Finalmente, se verifica la conductividad eléctrica de la película metálica a lo largo de toda la superficie sobre la que ésta ha sido depositada. En la Figura 4 se representa de forma esquemática la secuencia de etapas empleadas en la preparación del catalizador-electroquímico.

La adecuada preparación del catalizador-electrodo de trabajo es determinante a la hora de observar experimentalmente el efecto NEMCA ya que éste debe cumplir unos requisitos

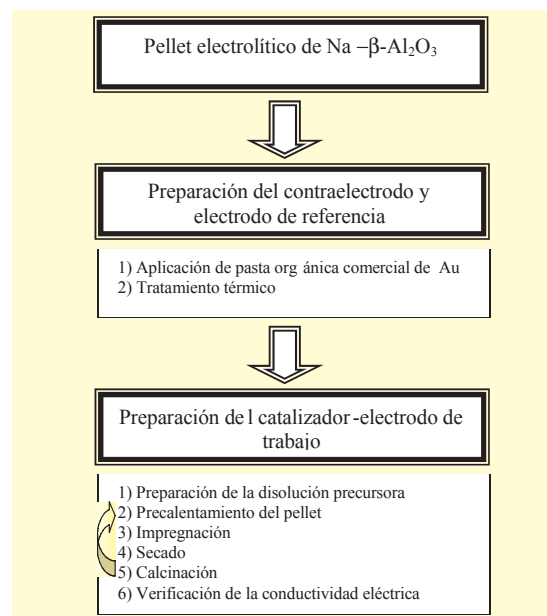


Figura 4. Preparación del catalizador electroquímico.

indispensables. En primer lugar, la película de metal que constituye el catalizador-electrodo de trabajo debe ser porosa, con objeto de permitir una buena accesibilidad de los reactivos a los centros activos del catalizador. Por otro lado, debe tener un espesor reducido, menor a 10µm, con el que se garantiza la accesibilidad de las especies promotoras a todos los centros activos metálicos. Además, esta película debe ser superficial; es decir, no debe penetrar en el interior del electrolito sólido, ha de estar bien adherida al mismo y debe ser conductora eléctricamente a lo largo de toda su superficie.

Todos estos requisitos hacen que la caracterización del catalizador-electrodo de trabajo sea una importante etapa previa a los test catalíticos. A modo de ejemplo, en la Figura 5 se muestra la caracterización microscópica de la sección transversal y longitudinal de una película de Pt depositada sobre la pastilla de Na-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante la técnica de impregnaciones sucesivas. Puede observarse como el Pt forma una capa de metal porosa, continua y superficial.

## Reactores electrolíticos

Se utilizan dos tipos de reactores para realizar estudios de promoción electroquímica: reactor tipo celda de combustible y reactor de cámara sencilla.

En el reactor tipo celda de combustible, el catalizador-electrodo de trabajo se encuentra en contacto con los gases de reacción, mientras que el contraelectrodo y el electrodo de referencia se encuentran en un compartimento separado, expuestos a un gas de referencia, principalmente aire.

En el reactor tipo cámara sencilla, los tres electrodos se encuentran en el mismo compartimento, por lo que están expuestos a los gases de reacción. En este caso, el contraelectrodo y electrodo de referencia deben ser metales catalíticamente inactivos en la reacción, ya que de otro modo, la actividad catalítica aportada por éstos ocultaría parcialmente la debida al catalizador-electrodo de trabajo, impidiendo por tanto el adecuado estudio de la influencia del promotor.

Ambos reactores conducen a resultados catalíticos análogos. Sin embargo, el reactor de cámara sencilla permite un

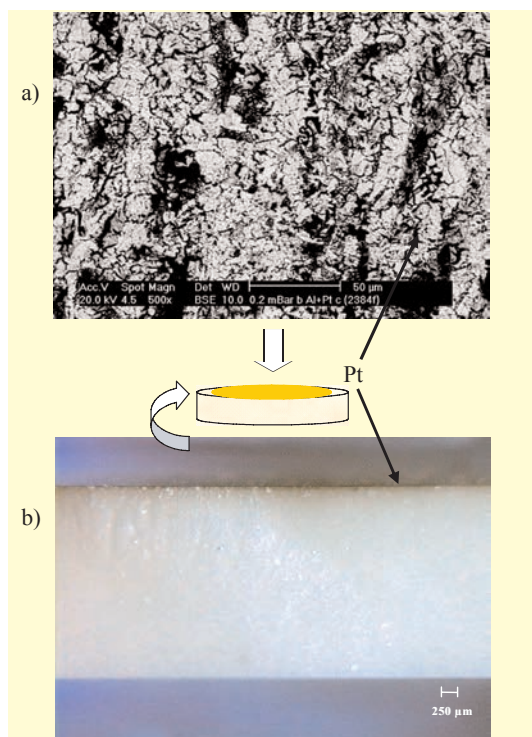


Figura 5. Micrografía de una película de Pt depositada en  $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ : transversal a) y longitudinal b).

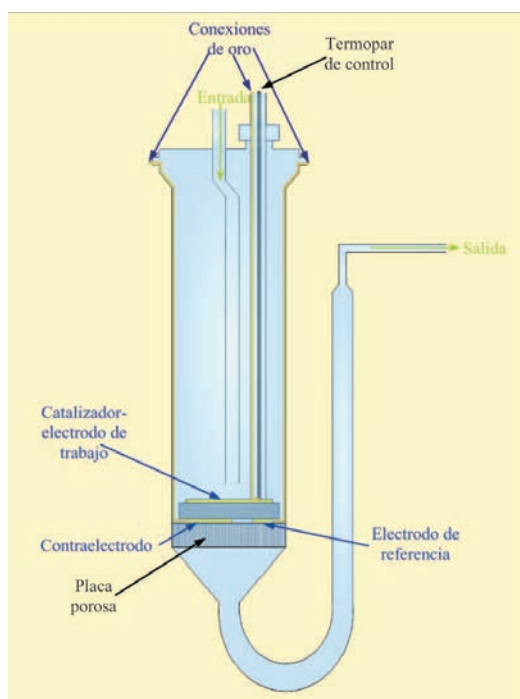


Figura 6. Reactor tubular de cámara sencilla para catalizadores electroquímicos.

escalado más fácil que el de tipo celda de combustible. No obstante, en el primer caso, al no encontrarse el contraelectrodo y el electrodo de referencia en un gas de referencia distinto al de reacción, se pueden producir errores del orden de 0,1 V en los valores de potencial medidos.

El reactor utilizado por nuestro grupo de investigación constituye un ejemplo de diseño de cámara sencilla en la que los tres electrodos se encuentran expuestos a los gases de

reacción. Consiste en un reactor tubular de flujo descendente construido en vidrio pirex y con forma de U (Figura 6). Dispone de una placa porosa en la que se sitúa el catalizador electroquímico; el catalizador electrodo de trabajo (Pt) se localizaría en la parte superior con objeto de asegurar un adecuado contacto con los gases de reacción. La conexión eléctrica de cada uno de los electrodos del catalizador electroquímico con el sistema de polarización se realiza mediante unos contactos de Au depositados sobre diferentes zonas del reactor. La selección de este metal como conector se debe a su adecuada estabilidad e inactividad en la reacción.

Con este diseño, además, se logra un adecuado contacto de los gases de reacción con la película de catalizador, minimizando el cortocircuito de los reactivos.

### Aplicación del efecto NEMCA a la reducción de óxidos de nitrógeno

Entre los diferentes métodos de tratamiento para la eliminación de óxidos de nitrógeno, los procesos de *Reducción Catalítica Selectiva* (SCR) empleando hidrocarburos como agentes reductores son hoy en día uno de los más prometedores desde el punto de vista industrial. Estos procesos permiten eliminar eficaz, selectiva y económicamente estos contaminantes, presentes tanto en fuentes fijas (efluentes industriales) como en fuentes móviles (vehículos de motor).<sup>[26]</sup>

Hasta la fecha, se han propuesto distintos tipos de catalizadores, como por ejemplo, zeolitas intercambiadas, óxidos metálicos simples o mixtos, metales nobles soportados y las arcillas pilareadas. Cabe destacar los basados en Pt debido a su elevada actividad a bajas temperaturas (200–350 °C), típicas de los motores diesel en ciclos urbanos, así como por su extraordinaria resistencia al envenenamiento por  $\text{SO}_2$  y vapor de agua presentes en los gases de combustión, y su elevada estabilidad térmica. Sin embargo, el gran inconveniente de estos catalizadores radica en el reducido intervalo de temperatura en los que son activos y, sobre todo, en su baja selectividad hacia la formación de  $\text{N}_2$ , lo que favorece que una gran parte de los  $\text{NO}_x$  se transformen en  $\text{N}_2\text{O}$ , un gas de efecto invernadero que también participa en la destrucción de la capa de ozono.<sup>[27]</sup>

Desde hace tres años, nuestro grupo de investigación viene estudiando la aplicación del efecto NEMCA con el fin último de mejorar la actividad y la selectividad de catalizadores de Pt en estos procesos de enorme interés medioambiental. A modo de ejemplo, en la Figura 7 se muestran algunos resultados obtenidos en dos tipos diferentes de experimentos.

El primero de ellos (Figura 7a), muestra la influencia del potencial eléctrico sobre la selectividad del catalizador hacia la formación de  $\text{N}_2$ , a una temperatura constante y a diferentes concentraciones de  $\text{O}_2$  en la atmósfera de reacción. Puede observarse como al disminuir el potencial eléctrico aplicado y, por tanto, al incrementar el contenido de promotor electroquímico en el catalizador ( $\theta_{\text{Na}}$ ), lo hace la selectividad hacia la formación de  $\text{N}_2$ , incluso en condiciones fuertemente oxidantes (5%  $\text{O}_2$ ). Un potencial fuertemente positivo ( $V_{\text{wr}} = 1000$  mV) provoca que no exista promotor electroquímico en el catalizador ( $\theta_{\text{Na}} = 0$ ). Esto implica que para las condiciones óptimas del mismo la selectividad del proceso puede llegar a duplicarse. Cabe señalar que la existencia de un máximo en estas curvas, previamente observado por otros investi-

gadores,<sup>[28,29]</sup> se debe a que un exceso de promotor en el catalizador conduce a un envenenamiento debido a la excesiva presencia de compuestos de sodio que bloquean los centros activos del mismo.

En la Figura 7b se muestran los resultados obtenidos en un experimento realizado a temperatura programada (1 °C/min) en condiciones fuertemente oxidantes (5% O<sub>2</sub>). Al comparar el comportamiento del catalizador en condiciones en las que no existe promotor electroquímico (V<sub>wr</sub> = 1500 mV) con otras en las que sí existe (V<sub>wr</sub> < 1500 mV), puede observarse que, en este caso, se produce un incremento del máximo de actividad catalítica, que éste se desplaza a menores temperaturas y que, además, se observa un ensanchamiento del intervalo de temperatura de actividad.

Estos resultados ponen de manifiesto la extraordinaria influencia del fenómeno de activación electroquímica en el comportamiento del catalizador de Pt, ya que no sólo mejora su actividad catalítica, sino también su selectividad hacia la formación de N<sub>2</sub>.

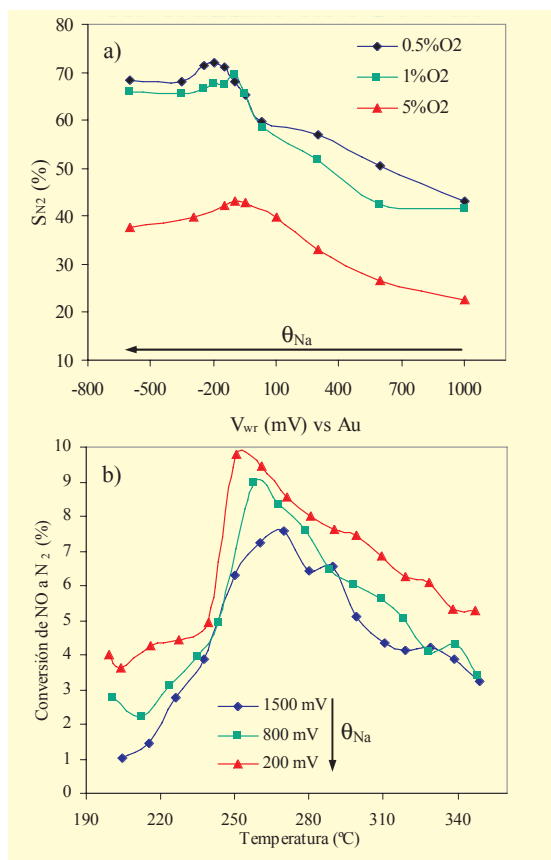


Figura 7. Experimentos de SCR de NO<sub>x</sub> mediante promoción electroquímica: a) temperatura constante de 240 °C y b) temperatura programada (5%O<sub>2</sub>). Condiciones: [NO]=[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]=2000 ppm y caudal total = 12 l/h, balance He.

Estos resultados pueden explicarse tomando como referencia al mecanismo clásico de reacción propuesto por Burch y col.<sup>[30]</sup> (Figura 8), para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub>. Como bien es sabido, cuando se emplea Pt como catalizador y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> como agente reductor, el hidrocarburo se encuentra fuertemente adsorbido sobre el catalizador, siendo la adsorción del NO la etapa limitante de dicho mecanismo.<sup>[31]</sup>

Sin embargo, al introducir el promotor electroquímico (Na<sup>+</sup>) en el catalizador y ser éste una especie electropositiva, se favorece la adsorción de especies electronegativas (NO) y se dificulta la adsorción de especies de naturaleza electropositiva (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). Teniendo en cuenta que el sistema se encontraba inicialmente envenenado por el hidrocarburo y limitado por la adsorción del NO, el resultado de disminuir el potencial eléctrico aplicado y, por tanto, incrementar el contenido de promotor electroquímico, conduce a un incremento de la actividad catalítica. Por su parte, el incremento de la fortaleza del enlace NO-metal inducida por el promotor es tan pronunciado que debilita el enlace N-O,<sup>[32]</sup> favoreciéndose la disociación de dicha molécula y, como consecuencia, la selectividad hacia la formación de N<sub>2</sub>.

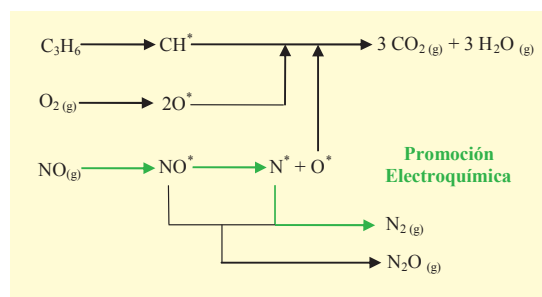


Figura 8. Mecanismo de reacción de la SCR de NO<sub>x</sub>.<sup>[30]</sup>

La caracterización mediante voltamperometría cíclica realizada bajo diferentes condiciones de reacción (Figura 9) muestra siempre la aparición de dos picos: un pico catódico y un pico anódico. La aparición de estos picos demuestra la reversibilidad del proceso de migración del promotor electroquímico al cambiar el signo de la polaridad aplicada, dando lugar a una reacción electródica entre éste y los adsorbatos presentes sobre el catalizador.<sup>[7,9]</sup> Conforme el potencial aplicado se desplaza hacia valores más negativos se produce la migración del promotor electroquímico al catalizador y, por consiguiente, la formación de algún compuesto químicamente estable con los adsorbatos presentes en la superficie del Pt, lo que da lugar a la reacción electródica que origina el pico catódico. Sin embargo, conforme el potencial aplicado se desplaza hacia valores más positivos se produce la descomposición del compuesto formado anteriormente, pico anódico, como consecuencia de la migración del promotor del catalizador al electrolito sólido.

Estos resultados ponen de manifiesto cómo el promotor, en condiciones de reacción, no se encuentra como Na<sup>+</sup>, sino formando parte de algún compuesto superficial sobre el Pt. El diferente comportamiento voltamperométrico obtenido a diferentes temperaturas de reacción, revela cómo la naturaleza de estos compuestos depende de las especies que se encuentran mayoritariamente adsorbidas sobre el catalizador en las diferentes condiciones de reacción.<sup>[9]</sup>

La excesiva formación de estos compuestos es la responsable de la desactivación del catalizador observada cuando el potencial aplicado al sistema es muy negativo, lo que conduce a la existencia de un contenido óptimo promotor electroquímico en el catalizador (Figura 7a). Además, el contenido de promotor que optimiza el comportamiento del catalizador en la reacción, depende de las condiciones de la misma, lo que supone una de las principales ventajas de la promoción elec-

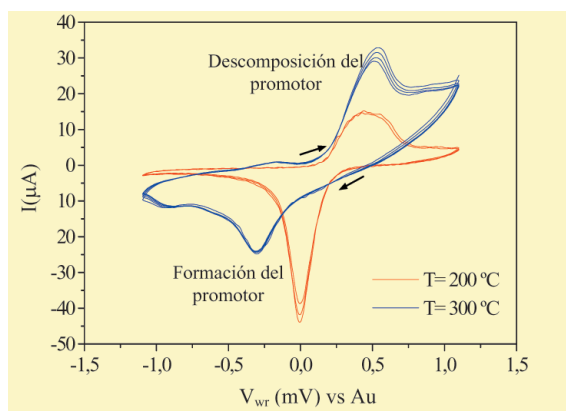


Figura 9. Voltamperogramas cíclicos (10 mV/s) en condiciones de reacción.  $[\text{NO}]=[\text{C}_3\text{H}_6]=2000$  ppm,  $[\text{O}_2]=5\%$ , caudal total= $12 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ , balance He.

troquímica frente a la promoción clásica, ya que es posible controlar de forma precisa y reversible durante el propio proceso de reacción el contenido óptimo de promotor. Este hecho es de trascendental importancia en procesos dinámicos, como son los que se producen en el interior de los motores de los automóviles. En estos casos tanto la temperatura como la proporción entre hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y oxígeno varía continuamente dependiendo del régimen de funcionamiento del mismo, condicionando la composición y la temperatura de los gases que han de ser tratados. La promoción electroquímica permitiría optimizar en cada momento el comportamiento del catalizador, minimizando así la emisión de gases contaminantes a la atmósfera.

## Conclusiones

En este trabajo se han analizado algunos de los aspectos más importantes del fenómeno de promoción electroquímica de la catálisis, así como su aplicación a procesos de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.

Este fenómeno permite activar y sintonizar catalizadores heterogéneos en cualquier tipo de reacción química. El origen del mismo radica en la modificación de los procesos de adsorción de las diferentes especies que participan en la reacción, dependiendo de su naturaleza electropositiva o electronegativa. Prueba de ello, son los resultados presentados en la Reducción Catalítica Selectiva de  $\text{NO}_x$  obtenidos por nuestro grupo de investigación. Así, el incremento en la quimisorción disociativa del NO en detrimento de la del  $\text{C}_3\text{H}_6$ , inducida por el promotor, produce una extraordinaria mejora en el comportamiento catalítico del Pt en reacción, tanto desde el punto de vista de la actividad como de la selectividad.

## Agradecimientos

Los investigadores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia la financiación del proyecto CTQ2004-07350-C02-01/PQ que ha permitido la realización de este trabajo.

## Referencias

[1] C. G. Vayenas, S. Bebelis, S. G. Neophytides, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5083–5085.

- [2] C. G. Vayenas, S. Bebelis, S. G. Neophytides, I. V. Yentekakis, *Nature* **1990**, *343*, 625–627.
- [3] S. Balomenou, D. Tsiplakides, A. Katsaounis, S. Thiemann-Handler, B. Cramer, G. Foti, C. h. Comninellis, C. G. Vayenas, *Appl. Catal. B: Environ.* **2004**, *52*, 181–196.
- [4] S. Bebelis, C. G. Vayenas, *J. Catal.* **1989**, *118*, 125–146.
- [5] C. G. Vayenas, M. M. Jaksic, S. Bebelis, S. G. Neophytides, *The Electrochemical Activation of Catalysis in Modern Aspects of Electrochemistry*, Kluwer Academic /Plenum Publishers, New York, **1996** pp. 57–202.
- [6] C. G. Vayenas, S. G. Neophytides, *Catalysis special periodic report*, Cambridge, **1996**.
- [7] P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez, E. Siebert, *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 609–613.
- [8] C. A. Cavalca, G. L. Haller, *J. Catal.* **1998**, *177*, 389–395.
- [9] F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, P. Vernoux, J. L. Valverde, *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, en prensa.
- [10] D. Tsiplakides, S. G. Neophytides, O. Enea, M. M. Jaksic, C. G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2072–2078.
- [11] L. Ploense, M. Salazar, B. Gurau, E. S. Smotkin, *JACS* **1997**, *119*, 11550–11551.
- [12] P. Tsiakaras, C. G. Vayenas, *J. Catal.* **1993**, *144*, 333–347.
- [13] J. L. Valverde, A. de Lucas, P. Sánchez, F. Dorado, A. Romero, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *142*, 723–730.
- [14] C. Menini, C. Park, J. L. Valverde, M. A. Keane, *J. Catal.* **2002**, *211*, 451–463.
- [15] A. de Lucas Consuegra, P. Patterson, M. A. Keane, *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, *65*, 227–239.
- [16] F. Dorado, A. de Lucas, P. B. García, J. L. Valverde, A. Romero, *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, *65*, 175–184.
- [17] C. G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers **2001**, New York, pp. 111–188.
- [18] A. Palermo, M. S. Tikhov, N. C. Filkin, R. M. Lambert, C. G. Vayenas, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 513–522.
- [19] I. Bolzonella, Tesis doctoral. Laussane, EPFL, 2003.
- [20] I. V. Yentekakis, M. Konsolakis, R. M. Lambert, N. Macleod, L. Nalbantian, *Appl. Catal. B: Environ.* **1999**, *22*, 123–133.
- [21] G. Fóti, I. V. Stankovic, I. Bolzonella, Ch. Comninellis, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *532*, 191–199.
- [22] G. Fóti, I. Bolzonella, D. Bachelin, Ch. Comninellis, *J. Appl. Electrochem.* **2004**, *34*, 9–17.
- [23] S. Wodiunig, F. Bokeloh, Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta* **2000**, *46*, 357–363.
- [24] G. Fóti, S. Wodiunig, Ch. Comninellis, *Curr. Top. Electrochem.* **2000**, *7*, 1–22.
- [25] G. Fóti, I. Bolzonella, J. Eaves, Ch. Comninellis, *Chimia* **2002**, *56*, 137–142.
- [26] P. Forzatti, L. Lietti, *Heterogeneous Chem. Rev.* **1996**, *3*, 33–51.
- [27] T. Nobukawa, M. Yoshida, K. Okumura, K. Tomishige, K. Kunimori, *J. Catal.* **2005**, *229*, 374–388.
- [28] F. J. Williams, M. S. Tikhov, A. Palermo, N. Macleod, R. M. Lambert, *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 2800–2808.
- [29] I. V. Yentekakis, A. Palermo, N. C. Filkin, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 3759–3768.
- [30] R. Burch, P. J. Millington, *Catal. Tod.* **1996**, *29*, 37–42.
- [31] R. Burch, T. C. Watling, *Appl. Catal. B: Environ.* **1997**, *11*, 207–216.
- [32] R. M. Lambert, F. J. Williams, A. Palermo, M. S. Tikhov, *Topics in catalysis* **2000**, *13*, 91–98.

## Los trabajos prácticos en la construcción del conocimiento en Química

M.<sup>a</sup> Elvira González Aguado

**Resumen:** Desde un centro de Formación e Innovación Educativa del Departamento de Educación del Gobierno Vasco se ha realizado durante el curso escolar 2006/07 un curso de formación destinado al profesorado que estuviera impartiendo en Educación Secundaria Obligatoria (ESO), con el fin de facilitar a los profesores experiencias motivadoras que fomenten en el alumnado el interés por la Química y que sean fáciles de realizar con las dotaciones que existen en los centros de secundaria. En este artículo se describe esta actividad formativa y se presentan los resultados obtenidos, así como algunas conclusiones que podemos extraer de los mismos.

**Palabras clave:** Profesorado de Química, desarrollo profesional, estrategias de formación, práctica del profesor, reflexión.

**Abstract:** In a Training and Educational Innovation Centre of the Basque Government Department of Education, during the 2006/07 school year a training course addressed to teaching staff in Obligatory Secondary School (O.S.E.) has taken place. The course's purpose was to provide teachers with motivating experiences which could encourage the students in their interest for chemistry and in the same way these experiences tried to be easy to be put into practice with the endowment that secondary schools usually have. This article describes the just quoted training activity and shows the obtained results as well as some conclusions that can be drawn from them.

**Keywords:** Chemistry teacher, professional development, training strategies, teacher's practice, reflection.

### Introducción

Nos encontramos inmersos en una nueva reforma del currículo en la ESO y en la necesidad de una formación del alumnado en competencias tanto de orden general como científicas. Los conocimientos científicos se integran hoy en el saber humanístico que debe formar parte de la cultura básica de todas las personas. Por otra parte, la educación secundaria obligatoria (de 12 a 16 años) ha de facilitar a todas las personas una alfabetización científica que permita desarrollar una comprensión de la naturaleza de la ciencia y de la práctica científica y una conciencia de sus complejas relaciones con la tecnología y con la sociedad, que le ayude a tomar decisiones personales y a participar crítica y responsablemente en la toma de decisiones en torno a problemas locales y globales. Huyendo del dogmatismo y de la mera transmisión, el alumnado debe, en suma, no sólo aprender ciencia –sus productos–, sino también acerca de la ciencia, viendo a ésta como un producto cultural humano, y hacer ciencia, utilizando los conocimientos científicos y tecnológicos en la vida diaria, con el fin de mejorar el propio conocimiento y las condiciones de vida, así como resolver problemas habituales y realizar pequeñas investigaciones.

La necesidad de formar una ciudadanía "alfabetizada" científicamente nos plantea la necesidad de un cambio en la metodología que se emplea en las clases de ciencias en la enseñanza obligatoria. Nadie duda de que la sola reforma del currículo no sea suficiente para ayudar al alumnado de la ESO a desarrollar unas competencias científicas. Es necesario, también, ofrecer unos ambientes de aprendizaje que propicien la adquisición de unas competencias científicas en la etapa

obligatoria. Sin embargo, es preocupante el desinterés e incluso rechazo que siente una gran parte del alumnado por el aprendizaje de las ciencias. Uno de los motivos de este sentimiento puede encontrarse en la falta de motivación derivada de una metodología mayoritariamente expositiva, inadecuada a la propia naturaleza de la ciencia y a las características del alumnado. Ningún profesor o profesora de ciencias de esta etapa duda de que las actividades prácticas fomentan el interés del alumnado por la materia y de que ese interés es aún mayor cuanto mayor sea la participación del alumnado en esa actividad. Sin embargo las investigaciones en Didáctica de las Ciencias (Nieda, 1994,<sup>[1]</sup> Mellado, 2000,<sup>[2]</sup> y Gil, 2005,<sup>[3]</sup> 2006<sup>[4]</sup>) muestran que en la realidad se realizan muy pocas actividades prácticas en el aula en esta etapa por diversas razones, como la heterogeneidad del alumnado, la falta de motivación del mismo, los problemas de convivencia, la disminución del horario lectivo para impartir Ciencias de la Naturaleza en ESO, siendo la formación del profesorado una de las claves principales. La formación del profesorado y los recursos serán condicionantes fundamentales para conseguir un cambio de metodología en las aulas. Ahora bien ¿tiene el profesorado interés por asumir las actividades prácticas en su labor docente? ¿Qué formación puede ser la más adecuada para este profesorado?

### Desarrollo del trabajo

En el curso 2006/07, desde el servicio de perfeccionamiento del profesorado del Departamento de Educación del Gobierno Vasco, a través de uno de los centros de formación e innovación educativa, se diseñó y se ofertó un curso titulado "Un paseo por la Química. Aprender experimentando" dirigido al profesorado del área de Ciencias de la Naturaleza que imparte sus clases en la Educación Secundaria Obligatoria. Los objetivos que nos proponíamos eran los siguientes:

1. Dotar a los participantes de herramientas que incentiven en el alumnado el gusto por la Química.
2. Realizar experimentos sencillos de llevar a cabo con la dotación de los laboratorios de los centros, analizar los fenómenos observados y relacionarlos con los contenidos de la asignatura de los diferentes niveles.



M.ª E. González

Asesoría de Ciencias de la CAPV, Berritzegune de Bilbao B01,  
Calle Tolosa, 6, 3º, 48002 Bilbao.

C-e: [elvirag@berritzeguneak.net](mailto:elvirag@berritzeguneak.net)

Recibido: 26/02/2007. Aceptado: 22/05/2007.

Es de todos sabido que muchos alumnos y alumnas consideran la Química como una asignatura difícil e inaccesible, y raras veces ven su relación con la vida cotidiana o, en cualquier caso, con ellos mismos. Es, por ello, por lo que intentamos ofrecer unas experiencias que ayuden al profesorado en su tarea con el alumnado para acercarlos y motivarlos hacia el estudio de la Química. El reto como profesores es encontrar métodos creativos para diseñar ambientes de aprendizaje dinámicos que involucren a los estudiantes en el quehacer y pensar como químicos. Esto es lo que nos ha llevado a la estrategia didáctica que denominamos "Aprender Experimentando", en la que se ha pretendido convertir el laboratorio tradicional en un sitio de trabajo científico, centrado en la participación del estudiante.

Se realizaron 50 experiencias. Los profesores participantes en el curso se dividieron en grupos de 2–3 personas, rotando

Tabla 1. Relación de prácticas y conceptos adquiridos.

Nº	Nombre de la práctica	Conceptos revisados
1	Medidas de seguridad	Normas de seguridad
2	Huellas dactilares	Cambios de estado, Sublimación
3	Un hilo resistente	Fuerzas de enlace
4	Harina de maíz	Propiedades sorprendentes de algunos materiales: fluidos tixotrópicos
5	La piña come proteínas	Efecto de las enzimas
6	¿Qué forma tienen los líquidos?	Propiedades de los líquidos
7	¿Cómo arrugar una lata?	Efectos de la diferencia de presión
8	Competición: beber con dos pajitas	Efectos de la diferencia de presión
9	Botella tragahuevos	Cambio de presión
10	Un surtidor	Propiedades de los gases
11	¿A qué temperatura hierve el agua?	Variación de la temperatura de ebullición del agua con la presión atmosférica
12	Hacemos desaparecer el plástico	Reacción de la acetona con poliestireno
13	Uno más uno no es dos	Adición de volúmenes. Fuerzas de cohesión
14	La memoria de los materiales	Propiedades de los plásticos
15	Diferenciando colores	Coloración a la llama de iones metálicos
16	La humedad tiene color	Sales hidratadas y no hidratadas con diferente color.
17	Mensajes secretos: revelando mensajes	Reacción de tinte de yodo con celulosa
18	Mensajes secretos: tinta de limón	Actuación de un indicador sobre ácido cítrico
19	Mensajes secretos: el tiocianato	Reacción de cloruro de hierro(III) y tiocianato amónico
20	Mensajes secretos: visible al calentar	Cambio de color del cloruro de cobalto(II) hidratado y deshidratado

Nº	Nombre de la práctica	Conceptos revisados
21	Los colores del cobre	Reacción de precipitación. Disolución de un precipitado
22	Transformando cobre en plata y oro	Reacción redox. Celda electroquímica
23	Indicadores caseros	Indicadores de pH
24	Experiencias ácido-base	Propiedades de ácidos y bases
25	Del rojo al blanco y del blanco al rojo	Variaciones de color de un indicador al variar el pH
26	Agua en vino	Reacción química
27	La fuente de amoníaco	Obtención de amoníaco gaseoso. Solubilidad en agua y carácter básico de la disolución obtenida
28	La botella azul	Reacción química
29	¿De dónde viene este calor?	Reacción química exotérmica
30	Reacciones endotérmicas	Reacción endotérmica
31	Azúcar en carbón	Reacción exotérmica
32	Extintor casero	Reacción química
33	Botella lanzacohetes	Reacción química
34	Huevos sin cáscara	Reacción química. Procesos de ósmosis
35	El oxígeno se escapa	Reacción redox
36	Simulador de alcoholímetro I	Reacción redox
37	Simulador de alcoholímetro II	Reacción redox
38	Limpiando la plata	Reacción redox
39	Almidón en los alimentos	Reacción del almidón con yodo
40	Reacción reloj	Reacciones que impiden la reacción del almidón con yodo
41	El corazón de mercurio	Reacción redox
42	Pilas originales	Pilas a partir de materiales sencillos
43	Cristales metálicos	Cristales metálicos a partir de disoluciones
44	Un jardín sin semillas	Crecimiento de cristales
45	La magia del fuego	Reacción de combustión por adición de agua
46	Aluminotermia	Reacción redox
47	Serpiente del faraón	Reacción exotérmica
48	Volcanes de laboratorio	Reacción exotérmica
49	Produciendo luz	Reacción quimioluminiscente
50	El billete que no se quema	Reacción de combustión

los grupos de trabajo de práctica en práctica a medida que las iban realizando (Tabla 1). Muchas de las experiencias se han seleccionado por su espectacularidad o por su capacidad para suscitar el asombro, por originar un mayor impacto visual, una familiarización perceptiva con los fenómenos que da lugar a una primera aproximación cualitativa a los mismos y permite una descripción del fenómeno observado y una sencilla interpretación del mismo.<sup>[5]</sup> En todas ellas hemos seguido un mismo esquema:

- ✍ ¿Qué queremos hacer?
- ✍ ¿Qué nos hará falta?
- ✍ ¿Qué procedimiento seguiremos?
- ✍ ¿Qué explicación teórica tiene lo ocurrido?
- ✍ Comentarios y sugerencias
- ✍ Observaciones

Sabemos los problemas que se pueden presentar en ESO para realizar prácticas de laboratorio a causa de las limitaciones económicas y de espacio de los centros. Por ello, las experiencias se han diseñado teniendo en cuenta estos factores. En general, todas las experiencias que se realizaron se caracterizan por los siguientes rasgos:

- No son experiencias complejas. Son fáciles de realizar y no se necesita instrumental sofisticado.
- No resultan económicamente costosas. El material empleado es sencillo, generalmente de vidrio y/o plástico, y barato.
- Los reactivos, en la mayoría de los casos, son económicos y los que son más caros se utilizan en cantidades mínimas.
- El material de algunas experiencias (sal, azúcar, lejía, vinagre, bicarbonato, papel de aluminio, limón, vino, leche, huevos, piña, col lombarda, limpiador amoniacal, pilas, etcétera) puede traerlo el alumnado de casa. De esta forma, se despierta el interés del alumnado, incitándole a observar y analizar los fenómenos químicos que le rodean, y ayudándole a comprender la presencia de la Química en nuestras vidas.
- Todas las experiencias pueden realizarse en un periodo de una clase (alrededor de 55 minutos).
- Los guiones que se repartieron entre el profesorado participante en el curso le facilitan la introducción de pequeñas variaciones metodológicas.

El curso comenzó con una exposición sobre el papel de los trabajos prácticos en la enseñanza-aprendizaje de la Química, los objetivos con los que se programan, que a su vez dependen de la concepción que se tiene de cómo se hace ciencia y de cómo se puede aprender ciencia en el ámbito escolar. En concreto, en este caso, se han buscado experiencias atractivas que puedan no sólo ayudar a los estudiantes de ESO a adquirir los contenidos básicos sino también a despertar la curiosidad y el interés por el estudio de las ciencias. En cada sesión se comenzaba con una síntesis de lo realizado en la sesión anterior, y un análisis de los resultados obtenidos, seguida de la explicación teórica del fenómeno estudiado y de su posible implementación en el currículo de la materia. Aquí el grado de participación de los asistentes con sus ideas, sus opiniones, etcétera fue alto.

La convocatoria de esta actividad formativa fijaba un máximo de 20 plazas y se matricularon 16 profesores y profesoras de centros de secundaria. El curso se realizó fuera del horario lectivo del profesorado, de 4,30 a 8 de la tarde. El ambiente de trabajo resultó muy agradable. Al acabar el curso se realizó la encuesta de evaluación oficial de los cursos de perfec-

cionamiento del profesorado del Departamento de Educación del Gobierno Vasco.<sup>[6]</sup> Las respuestas están puntuadas de 1 a 5, reflejando el 1 los aspectos más negativos (nada, muy mala/o, muy bajo/a, mínimo) y el 5 los aspectos más positivos (mucho, muy bueno/a, muy alto, máximo).

En primer lugar se preguntaba sobre los objetivos del curso:

### OBJETIVOS

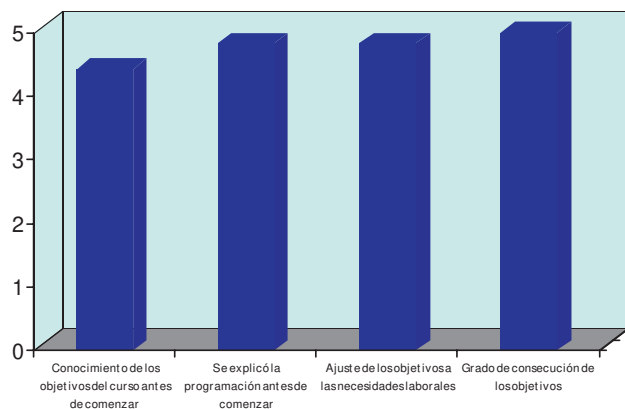


Figura 1. Resultados de la encuesta sobre los objetivos.

conocimientos de los objetivos del curso antes de empezar, explicación del programa antes de comenzar, ajuste de los objetivos a las necesidades laborales, y grado de consecución de los objetivos. Los resultados aparecen en la Figura 1.

Es de destacar, la valoración que hace el profesorado asistente al curso, además del grado de consecución de los objetivos, remarcan que éstos se ajustan a sus necesidades laborales. Es decir, este tipo de curso sí responde plenamente a lo que el profesorado siente que necesita para su quehacer diario en el aula.

El segundo bloque de preguntas se refiere al desarrollo de los contenidos: desarrollo del programa, novedad de los contenidos, respuesta a las necesidades laborales, adecuación al nivel de conocimiento de los asistentes, metodología, exposición complementada con ejercicios y ejemplos, documentación, relación entre las partes teórica y práctica, asesoramiento de la fase práctica, y orientaciones para profundizar. Los resultados se muestran en la Figura 2.

El programa, los contenidos, la metodología empleada, el asesoramiento a lo largo de la práctica y los demás indicadores evaluados han merecido la máxima calificación por los participantes al curso de formación.

El tercer bloque de preguntas hace referencia al profesorado que imparte el curso: conocimiento y dominio de la materia, preparación del curso, claridad de la exposición, la coherencia entre los diversos ponentes, y si fomentan o no la participación de los asistentes al curso. Los resultados se indican en la Figura 3.

Como puede apreciarse en la gráfica, se ha valorado muy especialmente el conocimiento del tema por parte del profesorado que impartió el curso, la preparación y organización y el fomento de la participación de todos los asistentes.

En la Figura 4 se presentan los resultados del cuarto bloque de preguntas sobre los aspectos organizativos, duración, distribución horaria, condiciones de estos cursos, trámites administrativos, información para la inscripción, instalaciones y equipamiento, y conocimiento de las condiciones generales de estos cursos.



### CONTENIDOS, METODOLOGÍA Y RECURSOS

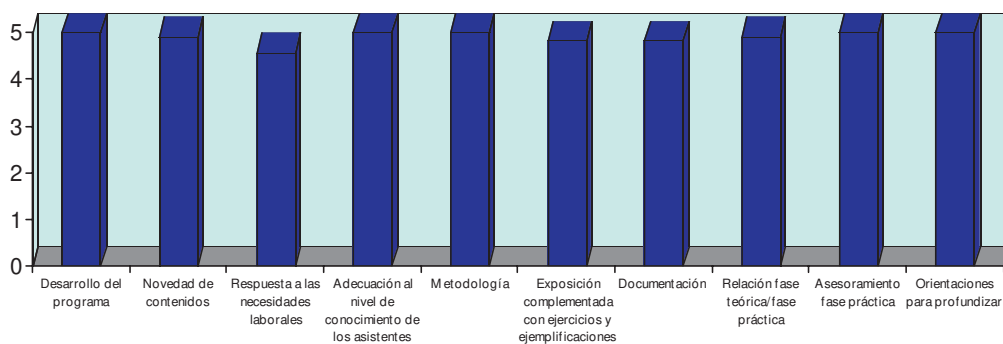
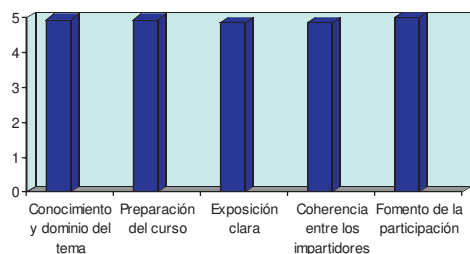


Figura 2. Resultados de la encuesta sobre los contenidos, metodología y recursos.

### PROFESORADO



### ASPECTOS ORGANIZATIVOS

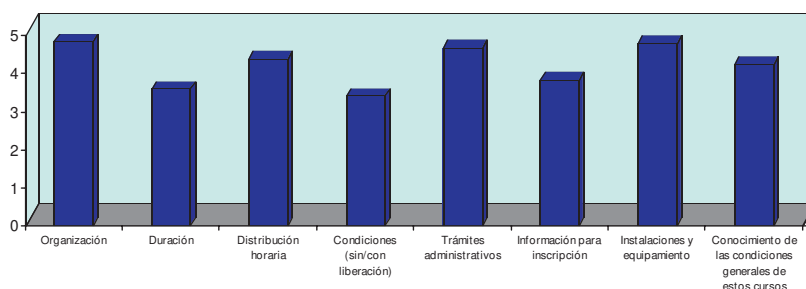


Figura 3. Resultados de la encuesta sobre el profesorado. Figura 4. Resultados de la encuesta sobre los aspectos organizativos.

### VALORACIÓN GLOBAL

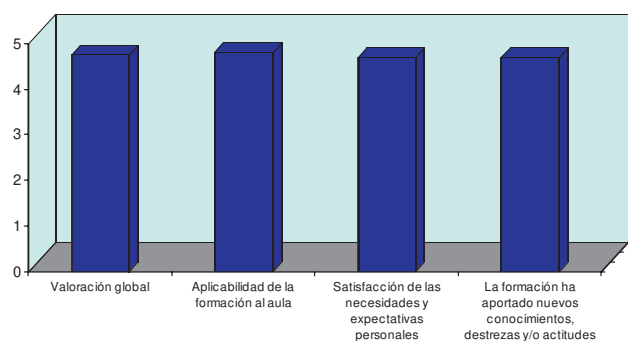


Figura 5. Resultados de la encuesta sobre la valoración global.

En los aspectos organizativos, hay que destacar que en las notas aclaratorias, los profesores asistentes al curso sugerían que el curso debiera haber sido más largo, tener más duración, que merecía la pena haber asistido algunas tardes más. Entre las demandas del profesorado es una constante la petición de que los cursos de formación se hagan con liberación horaria.

El último de los apartados se refiere a la valoración global del curso y se evalúan los apartados siguientes: valoración global, aplicabilidad de la formación el aula, satisfacción de las necesidades y expectativas personales, y si la formación ha aportado nuevos conocimientos, destrezas y/o actitudes (Figura 5).

Desde nuestro punto de vista, merece especial atención destacar la puntuación otorgada al apartado que relaciona la formación recibida con su aplicabilidad al aula/centro.

Por otra parte, además de esta encuesta "oficial" se pasó una hoja de valoración en la que se solicitaba a los asistentes, que escribieran en un par de minutos las cinco prácticas que

más les habían gustado. La clasificación de las cinco experiencias que obtuvieron más votaciones fue la siguiente:

Primer lugar: **La memoria de los materiales**

Segundo lugar: **¿A qué temperatura hierve el agua?**

Tercer lugar (ex aequo): **Un surtidor, La botella azul, Botella lanzacohetes**

Por otro lado, desde el servicio de asesoramiento del centro de innovación educativa pensamos que podía ser muy interesante contar con una herramienta que permitiera la intercomunicación entre el profesorado participante para hacer la experiencia de aprendizaje más enriquecedora. Para lograrlo, gestionamos la apertura de un grupo de trabajo en Internet en el que creamos un espacio para colgar materiales y un foro de discusión,<sup>[7]</sup> en el cual se hace posible el intercambio constante de ideas e inquietudes entre el profesorado que participó en el curso y animarle así a integrar estas prácticas en el desarrollo del currículo ordinario de aula. Con esta herramienta, se ofrece un espacio para intercambiar dudas, respuestas, inquietudes y experiencias dentro del laboratorio en los diferentes centros. El espacio sigue abierto y se han ido incorporando a él más profesores y profesoras.

### Reflexiones finales

La experiencia fue realizada por un grupo de trabajo formado por profesoras licenciadas en Química con una larga experiencia de labor docente en centros de Secundaria (impartiendo tanto ESO como Bachillerato) y de elaboración de propuestas didácticas con carácter innovador. Los resultados obtenidos nos han animado a repetir la experiencia en el próximo curso escolar 2007/08. El servicio de perfeccionamiento del profesorado del Departamento de Educación del Gobierno Vasco ofertará este curso de formación durante el

primer trimestre en el territorio de Vizcaya y durante el segundo trimestre en el territorio de Álava.

Además, nos ha permitido sacar algunas conclusiones sobre las propuestas de formación del profesorado de ciencias. En primer lugar, es absolutamente necesario conocer las necesidades del profesorado, analizar la adecuación de la oferta formativa a estas necesidades e intentar responder a las mismas. Este trabajo ha pretendido contribuir a buscar un modelo de formación permanente del profesorado que integre los conocimientos científicos, los psicopedagógicos, los didácticos y las prácticas en el aula. Se plantea la formación y el desarrollo profesional del profesorado de ciencias de cara a transformar la práctica educativa, de manera que se potencie una formación permanente, incentivando modalidades de formación, que integren la formación continua y la práctica cotidiana en el aula, mostrando una atención preferente al aspecto experimental de las ciencias y fomentando las posibilidades que nos ofrecen las nuevas tecnologías de la información y la comunicación en la enseñanza-aprendizaje de las ciencias.

## Bibliografía

- [1] J. Niedo, *Alambique*, **1994**, 2, 15–20.
- [2] V. Mellado, *Alambique*, **2000**, 24, 57–65.
- [3] A. Gil, M. E. González, M. T. Santos, *Alambique*, **2005**, 45, 44–53.
- [4] A. Gil, M. E. González, M. T. Santos, *Alambique*, **2006**, 48, 109–119.
- [5] <http://www.gobiernodecanarias.org/educacion//fisicayquimica/lentiscal/>. Página web del grupo Lentiscal de Didáctica de la Física y Química. Consultada el 17/5/2007.
- [6] [http://www.hezkuntza.ejgv.euskadi.net/r43-573/eu/contenidos/informacion/die11/eu\\_2070/adjuntos/garatu\\_2006\\_2007/plan\\_general\\_formacion/inkesta\\_2006\\_2007.doc](http://www.hezkuntza.ejgv.euskadi.net/r43-573/eu/contenidos/informacion/die11/eu_2070/adjuntos/garatu_2006_2007/plan_general_formacion/inkesta_2006_2007.doc) Página web del Departamento de Educación del Gobierno Vasco. Consultada el 17/5/2007.
- [7] <http://www.elkarrekin.org/> Página web del Departamento de Educación del Gobierno Vasco. Consultada el 17/5/2007.



## 4th World Congress on Biomimetics, Artificial Muscles and Nano-Bio



### Biomimetics, Artificial Muscles & Nano-Bio 2007 Scientists Meet Doctors Torre Pacheco, Spain, Europe, Nov 6–7–8–9, 2007

**Congress Chairman:**  
Toribio Fernández Otero

Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, Spain  
Centro de Electroquímica y Materiales Inteligentes  
Aulario General II, C/ Carlos III nº59  
Phone: +34 968 32 55 19, Fax: +34 968 32 59 31  
Email: Prof. Toribio Fernández Otero: [toribio.fotero@upct.es](mailto:toribio.fotero@upct.es)

**General Chair of the World Congress:**  
Mr. Mohsen Shahinpoor

**Artificial Muscles Research Institute:**  
[www.artificialmuscles.org](http://www.artificialmuscles.org)

**Congress Co-Chairs:**

Y. Osada (U. of Okaido, Japan)  
P. Tozzi (Centre Hospitalier Universitaire Vaudois, Lausanne)  
T. Taguchi Research Institute for Cell Engineering (AIST)  
(Kansai)

## Ingeniería química en España: los orígenes (1850–1936) (II)

Ángel Toca

**Resumen:** En esta segunda parte analizamos el papel jugado por el Instituto de Química Aplicada (IQA) y el Instituto Químico de Sarriá (IQS), dos instituciones catalanas al margen de los establecimientos oficiales de enseñanza que promovieron la formación de especialistas para la industria química. Al mismo tiempo mostraremos como las Facultades de Ciencias se movilizaron para que los químicos se incorporasen a la industria nacional. Destacamos los cambios de curriculum acaecidos en 1922 y en los tiempos de la República, con la introducción de la Química Técnica como la disciplina académica encargada de producir el tránsito del químico desde el laboratorio a la planta, así como la incorporación de diversas materias de marcado carácter industrial.

**Palabras clave:** Ingeniería química, siglo XX, España, IQA y IQS, facultades de ciencias.

**Abstract:** In this second part we analyze the role played by Institute of Applied Chemistry (IQA) and Chemical Institute of Sarriá (IQS), two Catalan institutions at margin of official establishments of teaching that promoted the training of specialists for chemical industry. At the same time we will show how Faculties of Sciences were mobilized in order to incorporate chemists to national industry. We highlight the changes of curriculum happened in 1922 and in Second Republic, and the introduction of Technical Chemistry as an academic discipline that allowed chemists pass from laboratory to chemical plant, as well as the incorporation of diverse matters of strong industrial character.

**Keywords:** Chemical engineering, XXth century, Spain, IQA and IQS, faculties of sciences.

### La formación no oficial en Cataluña: el Instituto de Química Aplicada de Barcelona y el Instituto Químico de Sarriá

La neutralidad tácitamente aceptada por España durante la Primera Guerra Mundial, impulsó la creación de diversas industrias destinadas a aprovechar los recursos nacionales y surtir de productos químicos a los países en conflicto.<sup>[1]</sup> A una etapa de intenso crecimiento le siguió una profunda crisis, a causa de las numerosas quiebras producidas en aquellas empresas que no hicieron las inversiones en tecnología y capital humano que la coyuntura de la Gran Guerra permitía y demandaba. Así, en 1915 Eduardo Vitoria denunciaba que la mayor parte de las bancarrotas que ya se estaban produciendo se fundaban "... en la ignorancia de sus dueños, de sus gerentes y de sus técnicos".<sup>[2]</sup> La falta de capital humano técnicamente preparado alertó a la burguesía industrial catalana, obligándola a buscar soluciones que paliasen este déficit. Sentían que las enseñanzas oficiales no eran capaces de dar respuesta a las necesidades de su industria química, a causa del excesivo protagonismo que lo teórico tenía sobre lo práctico.

Desde comienzos de siglo la Diputación Provincial de Barcelona había creado las denominadas Instituciones de Enseñanza, destinadas a fomentar activamente la formación normal y superior. Llegaron a existir más de treinta patronatos de carácter técnico, entre los cuales destaca el Patronato de la Escuela Industrial.<sup>[3]</sup> Preocupados por la falta de un espacio adecuado para la experimentación, este patronato auspició en

1910 la creación del Laboratorio de Estudios Superiores de Química. Se aprovechó la disposición favorable que tenía la Diputación de Barcelona para la construcción de grandes laboratorios para la práctica industrial de la química, y la venta del laboratorio privado del industrial Jorge Keen.<sup>[4]</sup> Diseñados originalmente por el entonces profesor de la Escuela de Ingeniería Industrial Antonio Ferrán Degrie, y por el profesor de análisis químico de la Escuela Industrial de Vilanova i la Geltrú, Joseph Agell i Agell, los laboratorios fueron concebidos para cubrir las necesidades prácticas de las tres escuelas que convivían dentro de la antigua fábrica textil Batlló: la de ingeniería industrial, la industrial y la de artes y oficios.<sup>[5]</sup> En la génesis de los laboratorios participó como consultor el entonces director de los Laboratorios del Ebro en Tortosa, el químico jesuita Eduardo Vitoria, el cual "...dio una serie de detalles, que en su larga permanencia en laboratorios del extranjero y por su experiencia personal tiene adquiridos".<sup>[4]</sup> Construidos en el patio central de la antigua fábrica textil, el conjunto abarcaba una superficie de 1700 m<sup>2</sup> y permitía el trabajo conjunto de más de 60 alumnos. En su interior se realizaban las prácticas de análisis orgánico, inorgánico y biológico,<sup>[6]</sup> quedando una pequeña superficie para las prácticas de síntesis química, electroquímica y metalografía microscópica. También se destinaron pequeños locales para



A. Toca

Profesor Asociado.  
Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica  
ETSII. Universidad de Cantabria.  
Avenida de los Castros, s/n. 39005 Santander  
C-e: [angel.toca@unican.es](mailto:angel.toca@unican.es)  
Recibido: 16/10/2006. Aceptado: 02/07/2007.



Figura 1. Laboratorio de análisis inorgánico. Laboratorio de Estudios Superiores de Química.

las investigaciones particulares que pudiesen ejecutar los profesores de la escuela. A pesar del esfuerzo realizado por el Patronato para que contasen con el material necesario, "...algunas secciones [quedaron] sin desarrollar,...y mucho que completar en varias otras".

Con la idea de aprovechar al máximo las instalaciones del Laboratorio y ofrecer una formación acorde a las exigencias de la industria química catalana, la Mancomunidad de Cataluña creó en 1915 el Instituto de Química Aplicada.<sup>[7]</sup> Sus promotores asumían la existencia de dos tipos de naciones: aquellas que tienen "...mejor organizadas sus industrias químicas, que cuentan con personal muy competente, no sólo como investigadores, inventores, técnicos y prácticos, y las que no lo tienen".<sup>[8]</sup> El Instituto tenía como misión ofrecer cursos especializados, impartidos principalmente por profesores del centro como Joseph Agell, Joseph Uthhoff o Ettore Giusanna.<sup>[9]</sup> Con la intención de dar respuesta a la demanda de técnicos producida por el conflicto mundial, en 1917 se creó en el interior del Instituto la Escuela de Directores de Industria Química. Bajo la dirección del profesor Agell, en dicha escuela se intentaba preparar al "...personal apto, que domine la teoría científica y la práctica de la fabricación, haciendo posible la implantación y desarrollo de nuevas Industrias Químicas y el engrandecimiento de las actualmente existentes".<sup>[8]</sup> Empresas y particulares catalanes acogieron esta iniciativa, aportando medios para becar a más de 20 alumnos al año.

Las enseñanzas se dividieron en cuatro cursos, de los cuales tres estaban destinados a una intensa formación química teórica y práctica. El trabajo en el laboratorio tenía gran importancia, destinando a él cuatro horas diarias y realizando todo tipo de manipulaciones, desde la síntesis orgánica e inorgánica hasta el análisis, pasando por las aplicaciones recientes de la electroquímica y la química física. Su importancia queda reflejada en las sucesivas exposiciones que al finalizar el curso se realizaban en la propia escuela. En éstas se mostraban los trabajos realizados por los alumnos, destacando aquellos destinados a la síntesis y extracción de productos orgánicos.<sup>[10]</sup> Los trabajos relacionados con las aplicaciones industriales se concentraban en los dos últimos cursos, dejando los dos primeros para trabajos de laboratorio elementales. La formación teórica se completaba con dos asignaturas de matemáticas, una de física y otra de técnica física, nociones sobre motores y prácticas de dibujo industrial. Se obtenía el grado de maestro industrial tras superar el último curso, de carácter eminentemente práctico y tutorado por un profesor de la escuela. El alumno debía elaborar a lo largo del año un proyecto de industria química, además de seis horas diarias de trabajo en el laboratorio, visitas a fábricas y asistencia a las conferencias impartidas en la escuela. Estas fueron impartidas por conocidos químicos extranjeros de paso por Barcelona como Ostwald o Sabatier, por profesores de la propia escuela y por directores y técnicos de las principales industrias químicas catalanas (Cros, Electroquímica de Flix, Carburos Metálicos, Fábrica Nacional de Colorantes y Explosivos etc.). Al finalizar el curso el alumno hacía una defensa pública ante tribunal de su proyecto industrial.

El curso duraba de octubre a junio y los alumnos debían abonar 500 pesetas en concepto de matrícula, cinco veces más de lo que costaba en la facultad de Ciencias. Si obtenido el título el alumno desarrollaba una investigación extra de seis



Figura 2. Enseñanza de Directores de industrias químicas.

meses de duración, alcanzaba el diploma de profesor de industrias químicas. El éxito fue tal que pronto se establecieron limitaciones a la admisión de alumnos, quedando el número máximo de plazas por curso en treinta. Tras el golpe de estado de Primo de Rivera y como consecuencia de la desaparición de la propia Mancomunidad, la escuela de directores cerró sus puertas definitivamente en 1925, después de poner a disposición de la industria química catalana cuatro promociones de alumnos.

En el ámbito de la enseñanza privada no oficial destaca la creación en 1916, del Instituto Químico de Sarriá, a cargo de la Compañía de Jesús. Su origen se remonta al Laboratorio Químico del Ebro, centro que comenzó a construirse a las afueras de Tortosa a finales de 1905. La construcción de este laboratorio coincidió con un momento importante dentro de la propia Compañía, fruto de un movimiento de renovación que intentaba reconciliar ciencia y fe en la formación de nuevos sacerdotes.<sup>[11]</sup> El artífice de la construcción del laboratorio fue el químico y jesuita Eduardo Vitoria. Nacido en Alcoy en 1864, realizó sus primeros estudios en el Centro Escolar y Mercantil de Valencia. Tras licenciarse en química en la facultad de ciencias de Barcelona en 1895, acudió a la universidad de Lovaina para realizar con Louis Henry su tesis doctoral en química orgánica. El régimen de trabajo que siguió durante su etapa doctoral, con "...más de siete horas de trabajo diarias durante cinco días de la semana..." marcó su ideal de formación.<sup>[12]</sup> Tras su estancia belga y antes de su vuelta a España, dedicó una temporada a visitar los laboratorios más importantes de Alemania (Berlín, Leipzig, Bonn —donde visitó a Kekulé—, etc.), Bélgica (además de Lovaina, Gante, Lieja, Amberes, etc.) y Francia (laboratorios de la Sorbona dirigidos por Moissan y Haller, además de los de Lille y Toulouse). Lo que vio en ese viaje moldeó definitivamente su idea sobre la formación en química, tal y como reflejan sus impresiones: "allí el escogido personal director, allí la abundancia de productos y aparatos, allí toda suerte de comodidades..., allí bibliotecas abastecidas de las mejores revistas y libros; allí la seriedad por todas partes, el silencio, la asiduidad, las largas horas diariamente consumidas en los ejercicios prácticos..."<sup>[13]</sup> A su vuelta todas estas experiencias inspiraron la organización del Laboratorio que comenzaba a levantarse en Tortosa. El centro dispuso de cuatro laboratorios, dos de ellos destinados al análisis, otro a la síntesis orgánica y el cuarto a los procedimientos electrolíticos, todos ellos abastecidos con el mejor material. Tenía además una

buena biblioteca que recibía periódicamente las mejores revistas.<sup>[11]</sup> Ideado inicialmente para impartir química a los novicios, a los pocos años ya admitía alumnado laico. Vitoria era consciente de las limitaciones del Laboratorio, el cual "...no puede tener la grandiosidad de los Centros oficiales, ni hay para que. En cambio, dentro de un local suficiente capaz, hay toda suerte de comodidades para el trabajo, material bueno, moderno y abundante, y se destinan para la labor siete horas durante todos los días de hacienda".<sup>[13]</sup> Al trabajo experimental se dedicaban cinco o más horas diarias y el resto a disquisiciones de tipo teórico. Sus alumnos fueron licenciados en química, farmacia e ingenieros industriales de la burguesía catalana, los cuales estaban en disposición de abonar las 800 pesetas que costaba la matrícula. Todos ellos apreciaron extraordinariamente el carácter experimental de las enseñanzas, en contraste con lo que habían sido sus estudios oficiales.



Figura 3. Eduardo Vitoria durante una conferencia en Valencia (1915).

El creciente interés del mundo industrial catalán por las enseñanzas impartidas en el Laboratorio del Ebro obligó a la Compañía de Jesús a desplazarse a Barcelona. El traslado al colegio internado de San Ignacio en Sarriá y el cierre del Laboratorio de Tortosa fueron consecuencia lógica del momento. Eduardo Vitoria pensaba que el cambio sería ganancioso, al disponer de locales más espaciosos, de más material, y lo más importante, se dispondrá de "...la proximidad de la industriosa Barcelona,... [lo cual permitirá] extender a mayor distancia su esfera de acción, que aquí en Tortosa, está forzosamente muy limitada".<sup>[13]</sup> Vitoria aprovechó el traslado para reorientar las enseñanzas del nuevo Instituto Químico de Sarriá (IQS) hacia el mundo industrial. En Tortosa mantenía la idea alcanzada a través de su formación europea, según la cual "...ningún proceso químico, como tal, se ha descubierto, sin que le haya precedido la verdadera ciencia y la experimentación, que no se logra sin muchos años de educación científica". A pesar de la prevalencia de lo teórico sobre lo práctico, el químico debía "...descender al terreno, a la industria misma: ésta presenta siempre nuevas fases y dificultades que, ni se aprenden, ni se dominan en las exposiciones de cátedra, ni tampoco en el laboratorio de estudio", por lo que era necesario que el químico industrial recién formado se encontrase "...al lado de un buen maestro, en la industria que mereció su predilección, para después orientarse debidamente por sí solo en los casos nuevos o difíciles que se le ofrezcan"<sup>[14]</sup>. Y esta era la oportunidad que brindaba a

Vitoria el traslado a Barcelona, la posibilidad de recibir el apoyo tanto formativo como económico de la poderosa industria química catalana. Para Vitoria la labor de químico en planta se limitaba a seguir "...el curso de la fabricación, analizar los productos, mejorar los procedimientos y procurar obtener el mayor beneficio de las primeras materias, así como el aprovechamiento de los desperdicios,...". Creía que las fábricas son el complemento de los laboratorios, lugares en el que los químicos "...arrancan sus secretos, para transportarlos al terreno de la práctica, con pingües beneficios para la humanidad".<sup>[15]</sup>



Figura 4. Vista lateral del IQS y de uno de sus laboratorios.

El centro comenzó a funcionar en el curso 1916/17. Las enseñanzas se repartían a lo largo de tres años, con el mismo horario de trabajo que habían tenido en Tortosa. La química orgánica la impartía el propio Vitoria, mientras que la química analítica era impartida por el jesuita E. Saz<sup>[16]</sup> y la inorgánica estaba a cargo del también jesuita J. Galmés. Con una media de treinta alumnos matriculados por año, hasta la expulsión de los jesuitas en el año 1932 y la posterior incautación de bienes en 1936, se graduaron en el IQS 312 químicos, todos ellos con una marcada orientación industrial. Uno de los sellos de identidad del IQS fue la inmediata incorporación de sus alumnos al mundo industrial, fruto a partes iguales de la enseñanza impartida y de los lazos que estableció la asociación de alumnos del IQS con el mundo empresarial catalán. Parece aventurado la afirmación según la cual el IQS fue el primer instituto europeo en ofrecer la especialidad de ingeniería química<sup>[17]</sup>, toda vez que ninguno de los elementos distintivos de ésta aparecían en la formación recibida durante esta primera etapa. Ejemplos de colaboración entre el IQS y la industria química catalana fueron las pequeñas investigaciones aplicadas que el propio Vitoria realizó durante estos años. Así, a finales de la segunda década del siglo colaboró con "La Comercial e Industrial Española", sociedad que obtenía diversas materias a partir de la destilación de los esquistos bituminosos que extraía de sus yacimientos de Castellón, Huesca y Barcelona. Vitoria intentaba determinar la composición de gases, aguas y aceites recogidos en la refinería que la sociedad tenía en Barcelona. Su objetivo era establecer los ensayos de laboratorio más adecuados, así como las operaciones más beneficiosas para el proceso productivo, intentando acercarse al resultado industrial. En palabras del propio Vitoria, su fin era "...establecer de una manera uniforme [el trabajo] en cada laboratorio, para que, al menos por comparación, pueda, si conviene, darse al industrial una norma..."<sup>[18]</sup> Esta idea de satisfacer las demandas específicas de la industria química catalana, fue una constante en su interacción con el IQS durante esta etapa.

## La Química Técnica en las Facultades de Ciencias

La ley Moyano, que en 1857 había puesto en marcha las enseñanzas técnicas en España, unificó las antiguas secciones de Filosofía creando las facultades de Ciencias. Para ingresar los alumnos debían obtener primero el grado de bachiller en Artes, además de cursar estudios de matemáticas, física, química, zoología, mineralogía y dibujo. Tras el grado de bachiller, el alumno podía optar a los de licenciado y doctor. La titulación de licenciado en ciencias incluían las especialidades en ciencias exactas, en ciencias físicas o en ciencias naturales. En la de ciencias físicas se incluían materias como la química orgánica y la inorgánica, y todo aquel que quisiese alcanzar el grado de doctor debía aprobar además un curso de análisis químico. En 1880 las secciones de ciencias pasaron a denominarse fisico-matemáticas, fisico-químicas y naturales, suprimiéndose el grado de bachiller y repartiéndose en dos años las asignaturas que allí se estudiaban. Además, se cursaba un año de química general, una ampliación de física, zoología, dibujo y dos asignaturas específicas para cada sección.<sup>[19]</sup>

Fue necesario esperar hasta 1900 para que un real decreto crease las secciones de química dentro de las facultades de Ciencias. Este hecho apenas tuvo repercusión sobre los planes de estudios, ya que de las 15 asignaturas que el alumno debía cursar a lo largo de cuatro años, cinco eran de matemáticas, cuatro de las llamadas ciencias naturales, dos de física y tan sólo cuatro de química.<sup>[20]</sup> A las tres asignaturas del plan anterior se había incorporado el análisis químico en cuarto. Para obtener el título de doctor, el cual obligatoriamente debía defenderse en Madrid, era necesario cursar las asignaturas de análisis químico especial, mecánica química y química biológica.<sup>[19]</sup> Las prácticas de laboratorio estaban prescritas como obligatorias para las asignaturas de orgánica, inorgánica y análisis general, pero como denunciaba Ferrán Degrie en 1911, éstas no se hacían y "...ni aún en el doctorado aparecen los estudios de Síntesis química, ..., ni tampoco aparecen, en ninguna parte, un curso dedicado al estudio y experimentación de los fenómenos fisico-químicos...".<sup>[4]</sup>

Eduardo Vitoria achacaba la ausencia de trabajo experimental a la falta de locales y material para realizar adecuadamente esta labor<sup>[21]</sup>, y porque los profesores auxiliares encargados de su realización recibían sueldos similares a los de un albañil o carpintero, viéndose forzados por tanto a "...buscar lecciones, en academias o en casas particulares, hacer análisis, etc.". Por su parte los catedráticos debían gran parte de su subsistencia a "... la dirección de alguna fábrica o empresa particular; y es natural, en la fábrica viven y a la fábrica o a la empresa dedican todas sus energías, en vez de vivir en el laboratorio".<sup>[12]</sup> Por tanto, las pocas prácticas que se realizaban se hacían mal, lo que llevaba a los alumnos a aborrecer el laboratorio. En 1920 Antonio Rius Miró denunciaba que el problema era de actitud, ya que el científico español almacenaba "...en su cerebro la ciencia que otros creaban, sin preocuparse de añadir, con su trabajo experimental, ni una sola línea". Esta ausencia de trabajo experimental nos tenía "...separados por completo de la cultura europea, y da igual que el gobierno se afanase en crear laboratorios en los centros de enseñanza, porque los profesores preferirán dedicar las largas horas libres al cotilleo o a la política, en lugar de embrutecerse manejando los elementos que casi todos disponen en sus cátedras". Por tanto, era inútil esperar que los

alumnos transformasen "...la ciencia verbalista del profesor en fábricas necesariamente experimentales".<sup>[22]</sup>

Esta ausencia de trabajo experimental y la creciente demanda de especialistas para la emergente industria química, hicieron que desde la segunda década del siglo XX se percibiese en las facultades de Ciencias la necesidad de reorientar la formación del químico español. Eduardo Vitoria señalaba que un químico con marcado carácter experimental e industrial no se improvisaba de la noche a la mañana, y que para conseguirlo era urgente cimentar su formación en la "...Química teórica y en las prácticas generales de laboratorio".<sup>[23]</sup> Creía que la Gran Guerra estaba dando una oportunidad irreplicable de acortar distancias frente a los países más avanzados de Europa, ya que se podía aprovechar "...las presentes favorables coyunturas en que la guerra europea nos ha colocado, mejorando relativamente nuestra situación".<sup>[2]</sup> Terminado el conflicto y cerradas muchas de las empresas abiertas al amparo de él, los propios químicos decidieron tomar cartas en el asunto. Reunidos en asamblea en Madrid a comienzos de 1922, los licenciados y doctores demandaron la urgente orientación de las enseñanzas dentro de cada facultad hacia "...el provecho de las riquezas de la región", dedicando preferentemente los temas de doctorado a materias que resultasen útiles para la nación. Recordemos que esta apelación a las riquezas de la región estaba en sintonía con lo sucedido en Francia esos mismos años. Abogaron por la mejora de las relaciones entre industria y academia, solicitando al Estado que crease "...un Centro de Estudios Prácticos de Química, con profesores nacionales y extranjeros, donde se resuelvan problemas del país, se completen los estudios de Química y se especialicen para laboratorios e industrias".<sup>[24]</sup>

El gobierno pareció tomar en serio las recomendaciones y en diciembre de 1922 publicó un decreto que modificaba el plan de estudios de Química en las facultades de Ciencias. El nuevo decreto disponía que 10 de las 16 asignaturas que conformaban los cuatro cursos fuesen exclusivamente químicas, repartidas en dos años de las denominadas materias básicas (química orgánica, inorgánica y análisis químico) y un año de las nuevas especialidades de electroquímica, química física y química técnica. Esta última asignatura tenía como objetivo estudiar "...los procedimientos empleados en la práctica para realizar en la industria las operaciones generales del Laboratorio, con la aplicación inmediata a casos concretos de las industrias más importantes, y principalmente de las que más desarrollo hayan adquirido en la región donde se encuentre implantada la Facultad, asimismo se habituará a los alumnos a considerar el aspecto económico de los problemas químicos de más interés, completando estas enseñanzas con visitas a Fábricas, Laboratorios industriales, etc.". <sup>[25]</sup> Emilio Jimeno calificó el plan de 1922 de "...un gran avance en el estudio de la Química en nuestras Facultades de Ciencias, pero el fruto no ha podido más que recogerse parcialmente, porque la disposición ministerial que la ordenó, dejó sin resolver aquellos que el plan exigía con respecto a personal, laboratorios y material...".<sup>[26]</sup> Para hacernos una idea de la penuria denunciada por Jimeno, tengamos en cuenta que en 1924 la principal universidad del país sólo mantenía dos cátedras cubiertas con profesores titulares: la de Ángel del Campo en análisis químico y la de Luis Bermejo en química orgánica. Pocos años después Enrique Moles denunciaba amargamente la situación de las nuevas materias instauradas

en el plan del 22, para las que apenas hubo "...locales y se dieron [las prácticas] de prestado en otros laboratorios".<sup>[27]</sup> Los nuevos laboratorios de la universidad Central no fueron inaugurados hasta 1928, seis años después de la publicación del decreto. Careciendo de profesores titulares y de medios, la química técnica comenzó su andadura por las facultades de Ciencias como pudo, lo cual implicó que el temario dependía del departamento al que se le asignase dicha asignatura. Para Ángel Vian la química técnica comenzó siendo una colección de monografías de industrias químicas, muy en la línea de como se impartía las químicas industriales en las Escuelas de Ingeniería.<sup>[28]</sup>

Estudiemos brevemente como se abordó el estudio de la química técnica en las tres universidades más importantes de la época: la Central de Madrid y las dos universidades de Barcelona. La junta de la facultad de Ciencias de la universidad de Barcelona decidió, en junio de 1923, acumular la cátedra de química técnica a la de orgánica, regentada por aquel entonces por Antonio García Banús<sup>[29]</sup>. Esta cátedra se encargó de impartir la disciplina hasta 1929, siempre a cargo de profesores ayudantes como Fernando Calvet Prats. Posteriormente la plaza fue ocupada por Joan Guiteras i Farràs, el cual se había formado como químico analítico. Esta es la causa por la cual la disciplina fue un compendio de descripciones de las principales industrias orgánicas y de los análisis industriales más habituales.<sup>[7]</sup> Por su parte, la facultad de Ciencias de la recién creada Universidad Autónoma de Barcelona implantó, desde 1933, el nuevo plan de estudios diseñado por el ministerio de Instrucción Pública republicano. La cátedra de química técnica fue ocupada por José Pascual Vila, catedrático hasta entonces de química orgánica por la universidad de Sevilla, y encargado desde 1936 de la sección de química técnica del Instituto de Química de la facultad.<sup>[30]</sup> El programa de la materia cambió por competo el enfoque tradicional, mezclando algunos aspectos de la ingeniería química anglosajona con otros de la química industrial francesa y alemana. En el temario impartido podemos encontrar un capítulo dedicado a las operaciones generales de la industria química: calefacción, refrigeración, filtración, destilación, etc., con un enfoque próximo a las denominadas operaciones básicas. Esta aproximación había sido defendida anteriormente por químicos como Rius Miró. En su malogrado intento por alcanzar la cátedra de química inorgánica de la universidad Central, Rius defendía que dentro de la química técnica debía encontrarse "...el lugar adecuado [para] el estudio de la ingeniería química, es decir, de los aparatos y métodos para realizar las diferentes operaciones necesarias para obtener, purificar, transformar, etc., los cuerpos objeto de la explotación industrial".<sup>[31]</sup>

El desarrollo de la química técnica en la universidad Central de Madrid fue similar al resto de universidades españolas, pero en su interior convivieron los enfoques tradicionales con incipientes movimientos de renovación. Entre 1925 y 1933 al menos tres químicos, contratados como ayudantes o ayudantes de prácticas, se encargaron de explicarla: Federico Gallego Gómez (1925), Saturnino Enrique García Subero (1926–1928) y Luis Blas Álvarez (1930–1934).<sup>[32]</sup> Con el advenimiento de la Segunda República, a la universidad Central se le permitió organizar a título de ensayo, nuevas enseñanzas de química destinadas a capacitar a los alumnos para la adquisición de una nueva titulación. Desde 1928 se

habían instaurado en la facultad madrileña las reválidas de grado, con un marcado carácter experimental y que en muchos casos constituyeron los puntos de partida de futuras tesis doctorales.<sup>[33]</sup> El objetivo de los ensayos aprobados por el ministerio de Instrucción Pública era el de "...capacitar a los titulados de la Facultad de Madrid para el ejercicio de cargos, para los cuales poseen una preparación adecuada". Se trataba de que aprendieran "...a traducir a las dimensiones industriales los conocimientos adquiridos en aulas y laboratorios".<sup>[34]</sup> Para ello se impartieron cursos voluntarios para los alumnos: trabajos prácticos del vidrio, del metal y madera, iniciación a la industria química forestal, lecciones de geoquímica y nociones de higiene y economía industrial. Como ejemplo del nuevo tipo de cursos encontramos el que Mariano Tomeo Lacrue, químico del Instituto de Investigaciones Forestales durante esa época, impartió entre el 25 de marzo y el 25 de abril de 1932. Se trataba de presentar en quince lecciones aquellos aspectos más importantes de las industrias forestales, además de visitar varios laboratorios (los del propio Instituto, los de Papelera Española, etc.) y establecimientos fabriles (fábricas de resinas, cartones y destilerías de Madrid, Ávila y Guadalajara).<sup>[33]</sup>

La principal novedad del nuevo plan de estudios que terminó por instaurar la República para la licenciatura de Químicas, consistió en ampliar un año más la duración de los estudios. Otra novedad fue la posibilidad que tenía el alumno de cuarto de dejar para el curso posterior una o dos de las disciplinas del plan del 22, sustituyéndolas por nuevas enseñanzas relacionadas con aspectos industriales. Entre estas nuevas enseñanzas figuraban el dibujo de máquinas y proyectos, la legislación en higiene industrial y la tecnología química. Esta última materia prestaba una atención especial al estudio de máquinas, ensayos y resistencia de materiales. Al finalizar el quinto curso el alumno que quisiese optar al título de químico diplomado, "...vendrá obligado a una permanencia de tres meses, como mínimo, en una instalación química de cualquier orden, ..., cuyo objeto no es el de especializarse en una industria determinada, sino aprender a traducir a las dimensiones industriales los conocimientos adquiridos en la Facultad".<sup>[35]</sup> Buscando una relación directa con el mundo industrial, la cátedra madrileña de química técnica tuvo entre sus actividades la visita a fábricas, algo similar a lo que los ingenieros industriales venían realizando desde comienzos de siglo. Un ejemplo de este tipo de actividad fue la visita realizada por los alumnos de quinto curso entre el 26 de marzo y el 3 de abril de 1934. Acompañados por Luis Blas, por entonces auxiliar de la disciplina, los alumnos visitaron varias fábricas de Zaragoza (la de fosfatos y ácido sulfúrico de La Industrial Química, fábricas papeleras, azucareras, etc.), en Tarragona el complejo de Electroquímica de Flix, el cual poseía instalaciones destinadas a los productos derivados de la electrolisis de la sal, una planta de amoníaco sintético por el procedimiento Haber-Bosch, una planta de ácido nítrico por el método Ostwald y una planta de colorantes azoicos. En Sabiñánigo visitaron una planta para la obtención electrolítica de aluminio, una planta de ácido sulfúrico y una instalación Claude para la obtención de amoníaco sintético.<sup>[36]</sup>

Con la idea de dar estabilidad a las nuevas disciplinas creadas en 1922, el gobierno de la República convocó en septiembre de 1934 oposiciones para dos cátedras de química técnica en las universidades de Madrid y Oviedo. A causa de

las sucesivas impugnaciones, el tribunal presidido por el profesor de la escuela de ingenieros industriales José Martínez Roca, no comenzó con los ejercicios hasta febrero de 1936.<sup>[32]</sup> Desarrollados a lo largo de dos meses, se produjeron curiosas coincidencias en los enfoques pedagógicos realizados por varios de los candidatos. Así, el tribunal resaltó los aspectos metodológicos presentados por José Manuel Pertierra, el cual se había mostrado "...partidario de las tendencias más modernas en la enseñanza de la Química Técnica, en el sentido del mayor interés de un estudio general de las operaciones comunes a diversas industrias,..." ". En este sentido también coincidieron los dos candidatos que a la postre resultarían ganadores, Lucas Rodríguez Piré y Fernando González Núñez. El primero, químico de aduanas por oposición y colaborador del Instituto Nacional de Física y Química entre 1931 y 1935,<sup>[19]</sup> ganó en segunda votación la plaza de Oviedo, donde permaneció al frente de la cátedra y del Instituto de Química Aplicada de la universidad hasta su retiro. Fernando González Núñez resultó ganador de la plaza de Madrid en primera votación. Este químico granadino había obtenido premio extraordinario de doctorado, y trabajó a las órdenes de Moles en el Instituto Nacional de Física y Química entre 1933 y 1939.<sup>[37]</sup> Sus ejercicios fueron muy valorado por todos los vocales del tribunal, destacando la opinión de Francisco Sierra sobre su disertación, en la cual "...[supo] poner de manifiesto termodinámicamente, los diversos casos que se presentaron en la destilación de mezclas, ..., describiendo las aplicaciones industriales más importantes y presentando finalmente los diferentes tipos de rectificadores industriales y los cálculos correspondientes del número de platos en un ejemplo concreto de mezcla".<sup>[32]</sup> Como se puede observar, González Núñez no se conformó por reivindicar la introducción de las operaciones básicas en la enseñanza de la química técnica, sino que las utilizó de manera práctica en su propio ejercicio de oposición. Este ha sido el único intento anterior a la Guerra Civil, que hemos encontrado de introducción de las operaciones básicas, en los estudios de la facultad de Ciencias.

## Conclusiones

Como hemos podido observar a lo largo de los dos artículos, durante más de ochenta años existieron diversos intentos por definir lo que la formación de especialistas para la industria química española debía ser. Los modelos utilizados tanto en Europa como en Norteamérica, a falta de una línea de actuación concreta, fueron utilizados por diversos actores en Escuelas y Facultades. Predominaron algunas acciones en la línea de las adoptadas en Francia, como la aproximación de intereses entre industria local y facultades de Ciencias en forma de cursos especializados, y la organización de diversas disciplinas (Química Técnica, Química Industrial o Tecnología Química) a la manera germana, fruto de la experiencia de numerosos químicos que eligieron Alemania para realizar su formación posdoctoral al amparo de la JAE. Resulta interesante la labor de fomento que diversas instituciones educativas catalanas hicieron por la faceta industrial de la química. Con una elevada proporción de la industria química española instalada en su territorio, la burguesía catalana promocionó diversos intentos de formación especializada, sintiendo que la enseñanza oficial era incapaz de hacerlo. Los

químicos percibieron la acuciante necesidad de especialistas para la industria química como una oportunidad para desembarcar en ella. Para ello se preocuparon por alentar una profunda modificación del plan de estudios de la licenciatura, e incorporar paulatinamente cursos que acercasen al químico a la realidad industrial. Es por esta razón que coincidiendo con el final de este periodo comienza a vislumbrar dos alternativas en el modelo formativo español, no muy diferentes de las que se habían planteado en Francia y Alemania: químicos con especialización industrial dentro de las facultades de ciencias e ingenieros industriales con especialización química dentro de las escuelas de ingeniería industrial.<sup>[38]</sup>

## Bibliografía

- [1] "...la industria española reclama a voz en cuello la permanencia en la patria de esos tesoros que se le arrancan, y que van a rendir cuantiosos intereses a pueblos extraños". Así se manifestaba Eduardo Vitoria a comienzos del conflicto, cuando era necesario aprovechar la oportunidad que la guerra producía para modernizar nuestra industria nacional. A.F. Linari, *Ibérica*, **1915**, II (2), 365–368.
- [2] E. Vitoria, *Ibérica*, **1915**, II (2), 138–140
- [3] Anónimo, *Ibérica*, **1916**, III (2), 244–246.
- [4] Ferrán Degrie había intentado infructuosamente crear los laboratorios dentro de la Escuela de Ingeniería. La oportunidad que suponía la venta de los laboratorios que Jorge Keen había destinado a la investigación industrial privada, fue aprovechada por el propio Ferrán para presentar al entonces presidente de la Diputación Provincial de Barcelona, Enrique Prat de la Riba, el proyecto de laboratorio conjunto para las tres escuelas. De esta manera y en un solo local, se daría cumplimiento al aspecto aplicado que la enseñanza de la química demandaba para los estudios de carácter técnico. A. Ferrán Degrie, *El laboratorio de Estudios Superiores de Química de la Escuela Industrial de Barcelona*, Imprenta de Pedro Ortega, Barcelona, 1911.
- [5] La creación de esta institución no es más que un reflejo más de lo que se ha venido en denominar "cultura del laboratorio" en la formación de los ingenieros. 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.
- [6] El mejor dotado era el de análisis inorgánico, el cual contaba con tres salas destinadas a procedimientos cualitativos, volumétricos y gravimétricos, con unos 110 m<sup>2</sup> para cada una de ellas. Para el análisis orgánico se destinaba una sala de 56 m<sup>2</sup> con tres secciones, donde se analizaban lubricantes y grasas, y dos más para combustibles y gases industriales. La de análisis biológico era una sala de 74 m<sup>2</sup> destinada al análisis bacteriológico principalmente.
- [7] C. Mans i Teixido en *Història de la Universitat de Barcelona, I Simposium*, Universitat de Barcelona, Barcelona, 1990, pp. 499–510.
- [8] Anónimo, *Enseñanza de Directores de Industrias Químicas*, Laboratorio de Estudios Superiores de Química, Barcelona, s.a.
- [9] Giusianna poseía patentes que mejoraban diversos procedimientos industriales, como la que utilizaba un nuevo tipo de cámaras de plomo en continuo. Algunas de estas



- nuevas cámaras funcionaban en el interior de la planta que Industrias Químicas Albiñana-Argensi tenía en Barcelona. La contratación de profesores como Giusianna aseguraba el carácter práctico de las enseñanzas del Instituto. E. Giusianna, *Química e Industria*, **1924**, 1, pp. 6–8. También se aprovechó la presencia de algunos científicos y técnicos que habían huido a causa de la guerra, para organizar cursos como el que el Dr. Paul Dieterle-Delarue realizó en 1914 sobre síntesis química. Anónimo, *Ibérica*, **1914**, I (2), p. 290.
- [10] En nuestra opinión esto se debió al fuerte impulso que Joseph Uthhoff imprimió a este tipo de tareas. En la exposición realizada en el año 24 se presentaron 12 de este tipo de trabajos, para un total de 20. Anónimo, *Química e Industria*, **1924**, 8, 205–207.
- [11] N. Puig Raposo, S.M. López García, *Ciencia e Industria en España. El Instituto Químico de Sarriá, 1916–1992*, Fundación Patronato IQS, Barcelona, 1992.
- [12] E. Vitoria, *Ibérica*, **1915**, II (2), 122–124. En el artículo Vitoria compara su trabajo en Lovaina con el que había realizado en Barcelona, en donde "...tuve la pena de trabajar en aquella especie de sótano, sin luz y sin ventilación, que formaba el laboratorio de la Facultad de Ciencias Fisicoquímicas".
- [13] E. Vitoria, *Ibérica*, **1915**, II (2), 61–63.
- [14] E. Vitoria, *Ibérica*, **1915**, II (2), 157–160.
- [15] E. Vitoria, *Ibérica*, **1914**, I (1), 11–13.
- [16] Durante mucho tiempo este profesor se encargó de escribir artículos de divulgación química en *Razón y Fé*, la revista que la propia Compañía publicaba regularmente.
- [17] N. Puig Raposo, S. López García, *History and Technology*, **1994**, II, 345–59.
- [18] E. Vitoria, *Ibérica*, **1920**, VII (2), 332–335. El pragmatismo que demuestra el propio Vitoria en sus investigaciones es un ejemplo de la orientación aplicada que imprimió a los trabajos del IQS.
- [19] S. Arribas Jimeno, *Introducción a la historia de la Química Analítica en España*, Universidad de Oviedo, Oviedo, 1985.
- [20] Como se observa, la resistencia de las antiguas titulaciones a perder influencia en las de nueva creación es una historia que viene de antiguo en nuestro país, y que curiosamente se refleja fielmente en estos momentos de cambio universitario. En el plan de 1900 existían cursos como 2º en los que el alumno no cursaba ninguna asignatura de índole química. En opinión de Nogareda, esta situación era hartamente peculiar, dándose la paradoja de que un perito estudiaba en la Escuela Industrial mucha más química que un licenciado. C. Nogareda Doménech, *En el centenario del profesor Moles*, Universidad de Salamanca, Salamanca, 1983.
- [21] En 1924 Joseph Uthhoff denunciaba el lamentable estado en el que se encontraban algunos laboratorios de estas facultades, en los cuales el "...estado de suciedad imperante en la mayor parte [de ellos] y la sucia forma en que se trabaja, y más especialmente en que se abandona el local después del trabajo, son más dignas de una buhardilla o de un mercado que de una institución de enseñanza". J. Uthhoff, *Química e Industria*, **1924**, 2, pp. 205–207.
- [22] A. Rius Miró, *Revista del Centre de Lectura de Reus*, **1920**, I (13), pp. 233–236.
- [23] La insistencia en la formación práctica de los futuros químicos industriales es un lugar común de la época, sea quien fuere el interlocutor. Como hemos visto en nuestro anterior artículo, este hecho no fue más que un reflejo de lo que en ese momento venía sucediendo tanto en Francia como en Alemania, principal destino de los químicos españoles que habían realizado su formación postdoctoral en el extranjero.
- [24] Anónimo, *Ibérica*, **1922**, IX (1), p. 163.
- [25] Desconocemos cuantos alumnos estudiaban Químicas en esos momentos. Para hacernos una idea baste recordar que en 1915–16 existían matriculados en las universidades españolas unos 21.000 alumnos, frente a los poco más de 2.000 de las escuelas superiores de ingeniería. *Real Decreto del 12 de diciembre de 1922, por el cual se modifican los estudios de Licenciatura de Química en las Facultades de Ciencias*, Gaceta de Madrid (20 de diciembre de 1922), pp. 1178–1181.
- [26] F. A. Calvo, J. M. Guilemany en *Història de la Universitat de Barcelona, I Simposium*, Universitat de Barcelona, Barcelona, 1988, pp. 471–483.
- [27] E. Moles, *Boletín de la Universidad de Madrid*, **1929**, II, pp. 153–171.
- [28] A. Vian, *Química e Industria*, **1968**, 15, pp. 73–78.
- [29] Sobre la actividad académica de Antonio García Banús en Barcelona durante el primer tercio de siglo, consultar A. Nieto-Galán, *Brit. J. His. Sci.*, **2004**, 37 (2), pp. 167–191.
- [30] La creación de Institutos anexos a las facultades de ciencias, en la línea de lo que había sucedido en Francia, fue habitual en la época. Además del de Barcelona, existía uno similar en Oviedo. Como curiosidad apuntar que la cátedra de química física de la autónoma de Barcelona fue ocupada por Miquel Marriera i Rubio, el cual había tenido una formación próxima a la química técnica en el Instituto Tecnológico de Zurich. Por tanto, la ocupación de cátedras no tenía en cuenta la idónea formación de los candidatos.
- [31] Para reforzar esta idea añadía: "...el profesor de esta asignatura [la química inorgánica] ha de explicar el mecanismo de la formación del ácido sulfúrico por los óxidos de nitrógeno y, en cambio, la descripción y el funcionamiento de las cámaras de plomo ha de estar reservado a la química técnica". A. Rius Miró, *Memoria sobre el contenido, carácter y límites de la asignatura de Química Inorgánica, presentada al concurso-oposición de la cátedra de la universidad Central de Madrid (1923–1927)*, Archivo General de la Administración, sección Educación, legajo 6975.
- [32] Gallego Gómez fue ayudante de química general primero y de química técnica después. Entre 1925 y 1929 trabajó como químico del Laboratorio Municipal de Madrid y químico jefe de la Institución Municipal de Puericultura. A partir de este último año y hasta 1933, sabemos que fue inspector químico del laboratorio madrileño. García Subero trabajó hasta 1926 como ayudante de prácticas en las facultades de Zaragoza y Madrid, encargándose de las plazas auxiliares de química general y de electroquímica en la Central de Madrid entre los años 1929 y 1931. *Expediente de la oposición a las cátedras de Química Técnica de las universidades Central de Madrid y Oviedo (1934–1936)*, Archivo General de la Administración, sección Educación, legajo 9136.
- [33] El primero en instaurarlas fue Enrique Moles, extendien

do posteriormente al resto de cátedras. Su existencia se debía a la "...necesidad ineludible de que todos los graduados adquirieran una noción más o menos completa de lo que es el trabajo de investigación...". Entre 1928 y 1932 se defendieron 13 reválidas de grado, de las cuales 11 correspondieron a trabajos de química inorgánica. Anónimo, *Anales de la Universidad de Madrid*, **1933**, I (3), pp. 352–353. Posteriormente discípulos de Moles como el propio Nogareda, se encargaron de implantarlas en aquellas cátedras a las que fueron accediendo.

- [34] Anónimo, *Anales de la Universidad de Madrid*, **1932**, I (2), pp. 237–240.
- [35] Anónimo, *Boletín de la Universidad de Madrid*, **1931**, XIV, pp. 394–405. De esta manera se vinculaba la formación universitaria con el mundo industrial.
- [36] L. Blas, *Anales de la Universidad de Madrid*, **1934**, III (3), pp. 320–323. El viaje terminó en San Sebastián, con la visita a la fábrica de cementos de Añorga.
- [37] *Expediente de las oposiciones a las cátedras de Química Teórica de las universidades de Madrid, Granada, Oviedo y Salamanca (1934)*, Archivo General de la Administración, sección Educación, legajo 8596. Sobre la permanencia de González Núñez en el Instituto de Física y Química, J. Sancho Gómez en *50 años de investigación en Física y Química en el edificio Rockefeller de Madrid, 1932–1982*, (Ed. A. Albert Martínez, F. Colom Polo, M. Colomina Barbera), s.e., Madrid, 1982, pp. 5–17. Entre 1937 y 1939, coincidiendo con el traslado del gobierno republicano a Valencia, González Núñez se hizo cargo como director accidental del Instituto de Física y Química. En palabras de Pérez-Vitoria, "...fue un protector eficaz,.... defendiendo el Instituto para que continuara siendo, como lo fue, la institución científica para la que estaba creado y así quedó intacto hasta el fin de la guerra". A. Pérez-Vitoria, *La era Moles en la química española*, Amigos de la Cultura Científica, Santander, 1986.

- [38] Un esbozo histórico de lo sucedido con estos dos enfoques entre 1940 y comienzo de los años 60 en: A. Toca, *Dynamis*, **2006**, 26, pp. 253–285.



## Presentation

Catalysis is probably the most important phenomenon underlying the increasing importance of sustainable and efficient use of raw materials in modern society.

Catalysis is also pivotal to the development of new processes characterized by low energy consumption, atom economy and very low (if any) environmental impact.

Just as importantly, catalysis has been one of the long-standing proposed applications of supramolecular chemistry, which has reached a level of development that allows the practitioner to achieve the design, construction and study of complex multicomponent assemblies with exquisite detail. As a consequence, efficient supramolecular systems capable of recognition and catalysis have emerged in recent years.

The aims of the conference are to highlight recent advances in supramolecular approaches to catalysis and explore the reasons why in some cases success remains elusive. The conference will represent an exceptional opportunity to bring together leading internationally recognized researchers in the field to discuss the development of these novel supramolecular catalysts and identify future directions for this exciting area of research.

## Important Dates

### December 2007:

Deadline for abstract submission. January 2008: Notification of abstract selection for oral presentations.

## Scientific Programme

The program will consist of plenary lectures (45min), keynote lectures (30 min), short presentations (10 min) and posters. There will be prizes for the best posters and oral presentations.

The ICREA-ICIQ SUPRACAT Conference is open to scientists worldwide whether from academia or industry. To make possible an extensive formal and informal discussion and sense of community, the number of participants will be limited to maximum of 120. A conference fee of 350€ will be charged (this fee includes attendance to the scientific sessions, documentation, coffee breaks, lunches and the welcome buffet).

## Contact

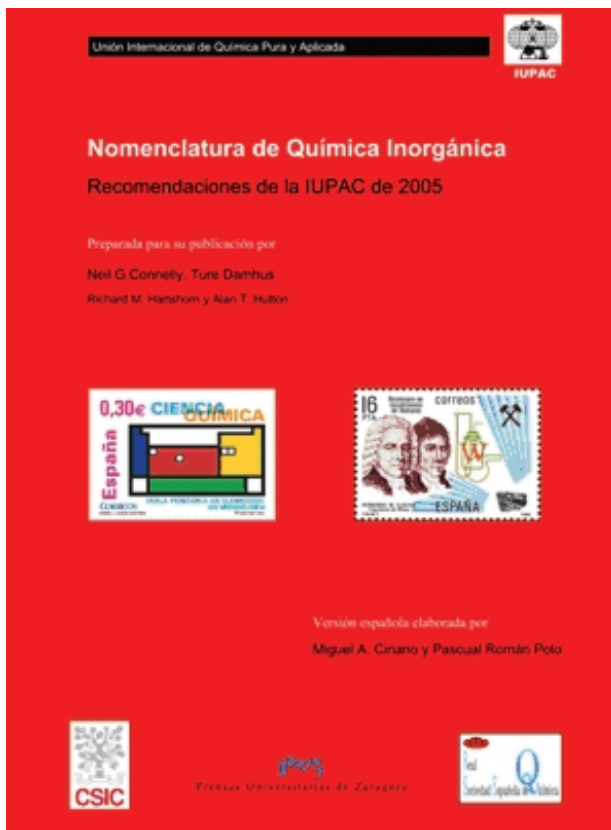
If not registered, to make sure you receive the 2nd Circular (e-mail) please sign up to our e-mail list on the conference web page, or send your contact details via facsimile to:

Secretariat ICREA-ICIQ Conference on Supramolecular Approaches to Catalysis Institute of Chemical Research of Catalonia, ICIQ

Av. Països Catalans, 16  
43007 Tarragona, Spain  
Fax 34 977 920 228  
C-e: [supracat@iciq.es](mailto:supracat@iciq.es)  
[www.iciq.es/icrea\\_iciq\\_supracat](http://www.iciq.es/icrea_iciq_supracat)

## Noticias de la RSEQ

### Publicada la nueva edición del *Libro Rojo* de nomenclatura inorgánica de la IUPAC



#### Nomenclatura de Química Inorgánica Recomendaciones de la IUPAC de 2005

- ▶ Original en inglés preparado para su publicación por:  
Neil G. Connelly, Ture Damhus, Richard M. Hartshorn y Alan T. Hutton
- ▶ Versión española elaborada por:  
Miguel A. Ciriano y Pascual Román Polo

xvi + 366 p, 27,5 x 21,5 cm, cartoné, 31  
ISBN 978-84-7733-905-2  
Prensas Universitarias de Zaragoza, julio 2007  
<http://puz.unizar.es>

#### Precio especial para los socios de la RSEQ:

- ▶ 21 € (IVA incluido) en la sede de la RSEQ  
o en las sedes de las Secciones Territoriales.
- ▶ 26 € (IVA incluido) por envío postal a España.

**Información:** Lourdes Lozano (RSEQ)  
▶ <http://www.rseq.org/informacion.htm>

Desde principios de julio de 2007 está disponible la versión española del libro '*Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations 2005*'. La publicación se ha efectuado en un tiempo récord, completándose en poco más de un año y ha contado con el apoyo de la IUPAC y su Comité Español, la RSEQ, el CSIC y el esfuerzo editorial de Prensas Universitarias de Zaragoza. Todos ellos han contribuido a que la obra pueda tener una amplia difusión y uso entre los químicos de habla hispana.

El libro contiene la traducción y adaptación íntegra al español de las recomendaciones de la IUPAC publicadas a principios de 2006 sobre nomenclatura de compuestos inorgánicos y organometálicos. La anterior edición del *Libro Rojo* fue *Nomenclatura de Química Inorgánica. Recomendaciones de 1990 (Libro Rojo I)*, cuya versión española fue realizada por Luis F. Bertello y Carlos Pico Marín y publicada en 2001. La presente nueva edición clarifica y actualiza las recomendaciones que afectan a los nombres y fórmulas de los compuestos inorgánicos y refleja los más recientes y mayores progresos de la química inorgánica. Las actuales recomendaciones son completamente coherentes con los principios de la nomenclatura de química orgánica de la IUPAC.

El presente libro no sólo reemplaza al *Libro Rojo I* sino también, donde sea procedente, a *Nomenclatura de Química*

*Inorgánica II. Recomendaciones de la IUPAC de 2000 (Libro Rojo II)*.

Además de importantes modificaciones de las normas anteriores, uno de los cambios importantes respecto del *Libro Rojo I* es la diferente organización del material, que se ha adoptado para mejorar la claridad. El gran número de ejemplos se complementa con un amplio índice de materias. El libro *Nomenclatura de Química Inorgánica. Recomendaciones de la IUPAC de 2005* es la guía definitiva para los científicos que trabajan en el mundo académico o en la industria, para los editores de libros, revistas científicas y bases de datos y para las organizaciones que necesiten, dentro de ámbitos legales o reglamentarios, una nomenclatura aprobada internacionalmente.

#### Contenido

Objetivos generales, funciones y métodos de la nomenclatura química. Gramática. Elementos. Fórmulas. Nomenclatura de composición y visión general de los nombres de los iones y radicales. Nombres de los hidruros progenitores y nomenclatura de sustitución. Nomenclatura de adición. Ácidos inorgánicos y sus derivados. Compuestos de coordinación. Compuestos organometálicos. Sólidos. Tablas. Índice de materias.

## XXXI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (Toledo, 9–14/9/2007)



Acto inaugural de la XXXI Reunión Bienal de la RSEQ.

La Universidad de Castilla-La Mancha acogió, del 9 al 14 de septiembre, la XXXI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ), que reunió a más de 700 científicos nacionales y extranjeros, entre los que figuraban un elevado porcentaje de jóvenes investigadores.

El encuentro, celebrado en la Antigua Fábrica de Armas de Toledo y en el que estuvieron representados todos los grupos especializados de la RSEQ, nació con el objetivo de contribuir a la sostenibilidad y al cuidado y defensa del medio ambiente mediante avances científico-tecnológicos significativos en energías alternativas a los combustibles fósiles; aumentar la esperanza de vida mediante nuevos métodos de síntesis de productos farmacéuticos, medicamentos, vacunas y antibióticos; desarrollar vehículos menos contaminantes, materiales eléctricos y electrónicos más rápidos y ligeros, nuevos productos de higiene, limpieza y belleza respetuosos con el medio ambiente, tejidos sintéticos con propiedades impermeables, ignífugos y resistentes, materiales aislantes que permitan reducir el consumo energético y las emisiones contaminantes y materiales más resistentes (como los recubrimientos cerámicos), más duraderos y ligeros (como los plásticos de nueva generación), más elásticos y resistentes (como los elastómeros), etcétera.

El rector de la Universidad de Castilla-La Mancha, Prof. Ernesto Martínez Ataz, catedrático de Química Física, fue el encargado de inaugurar la Bienal; acto en el que también estuvieron presentes, entre otros, el presidente de la Real Sociedad Española de Química, Prof. Nazario Martín; el presidente del Comité Organizador del Congreso y catedrático de Química Orgánica de la UCLM, Prof. Fernando Langa; y el vicepresidente de Ciencia y Tecnología de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha, Prof. Enrique Díez Barra.

Las actividades de esta Bienal comenzaron con la entrega de los premios de la Real Sociedad Española de Química a los profesores Miguel Ángel Galán (Ingeniería Química), de la Universidad de Salamanca; María Teresa Galcerán (Química Analítica), de la Universidad de Barcelona; Manuela Merchán (Química Física), de la Universidad de Valencia; Pedro J. Pérez (Química Inorgánica), de la Universidad de Huelva; y Pedro Molina (Química Orgánica), de la Universidad de Murcia. Tras la inauguración tuvo lugar la conferencia inaugural, impartida por el Prof. Robert H. Grubbs, Instituto Tecnológico de California, EE UU, y

Premio Nobel de Química 2005. Además, durante la reunión, participaron otros distinguidos científicos de reconocido prestigio, que ofrecieron las conferencias plenarias. Entre ellos, los profesores Jean-François Nierergarten, Laboratorio de Química de Coordinación, CNRS, Toulouse, Francia; Ernesto Carmona, Universidad de Sevilla-CSIC; Gérard Ferey, Universidad de Versalles, Francia; y Avelino Corma, director del Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia-CSIC, que impartió la conferencia de clausura.

Asimismo, se celebraron cuarenta conferencias invitadas, más de cien comunicaciones orales cortas, más de cuatrocientos carteles y dos mesas redondas sobre diferentes temáticas en la áreas de la Química Analítica, Química Orgánica, Química de los Alimentos, Química Organometálica, Química Física, Química Inorgánica, Didáctica e Historia de la Química e Ingeniería Química, articuladas en los siguientes nueve simposios:

- Grupo I** Química Orgánica, Fotoquímica, Hidratos de Carbono, Nanociencia y Materiales Moleculares, Resonancia Magnética Nuclear, y Productos Naturales.
- Grupo II** Química Organometálica.
- Grupo III** Química Inorgánica, Adsorción, Cristalografía y Crecimiento Cristalino, y Química del Estado Sólido.
- Grupo IV** Coloides e Interfases, y Polímeros.
- Grupo V** Química Física, Calorimetría y Análisis Térmico, Electroquímica, Física Atómica y Molecular, y Termodinámica.
- Grupo VI** Química Analítica.
- Grupo VII** Química de los Alimentos, y Química Agrícola.
- Grupo VIII** Ingeniería Química, e Ingeniería y Química Ambiental.
- Grupo IX** Didáctica e Historia de la Química.

Las sesiones temáticas se completaron con dos mesas redondas, una sobre "Los estudios de Química en la nueva situación de la enseñanza superior" y otra sobre "Energías renovables, pilas de combustible e hidrógeno", que contaron con gran afluencia de participantes y una más que notable participación que motivó una ampliación del horario previsto, más que justificado, por el interés suscitado por estas actividades.



Participantes en la conferencia inaugural de la Bienal a cargo del Prof. Robert H. Grubbs.

Durante toda la semana se sucedieron las reuniones anuales de los diferentes grupos especializados constituidos en el seno de la Real Sociedad Española de Química, que posteriormente informaron de sus actividades en la Asamblea General de la RSEQ, celebrada el viernes catorce de septiembre y en la que se destacaron los datos de participación de los grupos de Química Orgánica y Química Organometálica, que superaron con creces los dos centenares cada uno de ellos.

Es de señalar el notable apoyo que esta Bienal ha recibido de diferentes instituciones, tanto públicas como privadas, de ámbito local, regional y nacional. El programa científico se completó con un excelente programa social, que contribuyó de forma notable a que esta XXXI Reunión Bienal de la RSEQ culminará con un notable éxito científico y organizativo.

Remitido por: **Antonio Otero y Antonio Antiñolo**  
XXXI Reunión Bienal de la RSEQ

## El Prof. Nazario Martín Premio DuPont de la Ciencia 2007



El pasado 18 de septiembre se fallaba el XVII Premio DuPont de la Ciencia, que este año consideraba investigaciones en el campo de los materiales para la energía y, cuyo galardón ha sido concedido al Prof. Nazario Martín, catedrático del departamento de Química Orgánica de la Universidad Complutense de

Madrid, por su notable contribución al área de investigación dedicada a la preparación de nuevas moléculas orgánicas para el estudio de procesos de transferencia electrónica fotoinducida y su aplicación en la preparación de células solares de naturaleza orgánica, útiles para la generación de energía fotovoltaica. El Prof. Nazario Martín es actualmente director adjunto del recientemente creado Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Nanociencia (IMDEA-Nanociencia).

El Premio DuPont fue creado en 1991 bajo el auspicio del Prof. Severo Ochoa con objeto de estimular las iniciativas que, en forma de artículos o trabajos publicados, constituyan una contribución importante al avance de la ciencia, y de sus aplicaciones. A lo largo de las convocatorias anteriores, el premio ha sido concedido a los químicos José Joaquín Barluenga (1991), Avelino Corma (1995), Moisés Morán (1997) y Jaime Veciana (2005), cuya calidad científica da idea del mérito que el Premio Dupont exige a los poseedores

de este galardón.

La carrera científica del Prof. Nazario Martín se ha desarrollado fundamentalmente en la investigación de Materiales Moleculares Orgánicos Foto- y Electroactivos. En particular, esta labor investigadora se ha centrado en el estudio de materiales para el almacenamiento de energía, procesos de transferencia electrónica fotoinducida y modificación química de fullerenos, con orientación hacia el estudio de sistemas fotosintéticos artificiales modelo y dispositivos orgánicos fotovoltaicos, así como el estudio de cables moleculares dentro de la denominada electrónica molecular. Esta extensa labor investigadora se ve reflejada en los más de 300 artículos científicos que ha publicado en revistas científicas internacionales, ocupando la cuarta posición como científico español más citado en el área de Química en los últimos diez años.

El Prof. Nazario Martín es *fellow* de la Royal Society of Chemistry, miembro del Comité Editorial de la revista *Chemical Communications*, miembro de Comité Asesor Internacional de la revista *Journal of Materials Chemistry*, y editor regional para Europa de la revista *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. Es académico de la Real Academia de Doctores de España desde el año 2006. Ha sido Editor General de *Anales* (2000–2005) y es el actual Presidente de la Real Sociedad Española de Química.

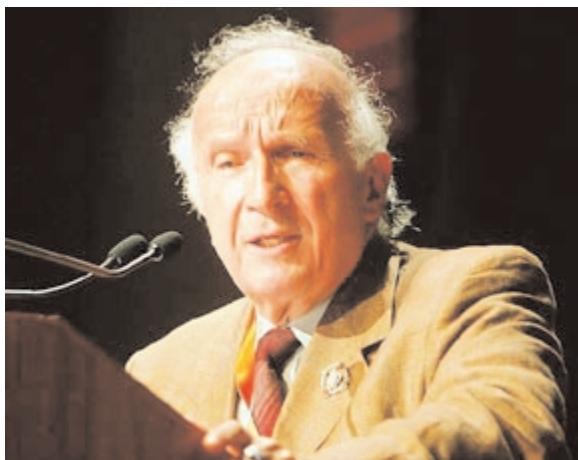
Desde el Comité Editorial de *Anales* nos sentimos honrados de dar nuestra más sincera enhorabuena al Prof. Martín por esta nueva distinción en su carrera científica.



Tenemos el agrado de dirigirnos a ustedes para invitarlos a participar del Primer Simposio Iberoamericano de Química Orgánica (SIBEAQO I), que tendrá lugar entre el 11 y el 16 de Noviembre de 2007 en la ciudad de Mar del Plata, Argentina. El objetivo principal de este primer Simposio es la creación de un nuevo ámbito científico para que los investigadores de Química Orgánica de Iberoamérica, España y Portugal puedan llevar a cabo un fructífero intercambio de ideas y experiencias. Estamos seguros de que esto contribuirá a elevar el nivel y a acelerar el desarrollo de la disciplina, así como a llegar a una mayor integración entre los científicos de nuestros países, en muchos casos muy distantes pero todos con las mismas entrañables raíces.

Ante cualquier consulta o sugerencia, pueden comunicarse vía correo electrónico a: [sibeaqo@gmail.com](mailto:sibeaqo@gmail.com)

## La IUPAC celebra su Asamblea General y Congreso Mundial en Turín (4–12/8/2007)



El Premio Nobel de Química de 1981, Prof. Roald Hoffmann, impartiendo la conferencia inaugural del 41 Congreso Mundial de Química de la IUPAC titulada "Ciencia y Ética: Un matrimonio de necesidad y elección para este milenio".

Cada dos años la IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) celebra su Asamblea General y su Congreso Mundial de Química. En esta ocasión, el congreso se celebró en el Linghotto Conference Centre, antigua fábrica de la FIAT construida en 1923, de la ciudad de Turín, que acogió ambos acontecimientos del 4 al 12 de agosto de 2007, reuniendo a 1.400 delegados y congresistas de todo el mundo. El congreso comenzó de forma algo inusual con una obra de teatro. También es poco frecuente que el autor de una obra de teatro sea un premio Nobel de Química, como es el caso del Prof. Roald Hoffmann, que escribió la obra titulada "Should've". Esta obra trata sobre la responsabilidad social de científicos y artistas; sin duda, un buen comienzo para un congreso dedicado a "La Química para proteger la salud, el medio natural y el patrimonio cultural".

Durante la Ceremonia de Apertura del Congreso también se entregaron los Premios de la IUPAC 2006 para los Jóvenes Químicos. Entre ellos se encontraba el químico español Dr. Emilio M. Pérez, que actualmente forma parte del grupo del Prof. Nazario Martín, en la Universidad Complutense de Madrid.

El programa científico estuvo dividido en 10 sesiones dedicadas a las áreas tradicionales de la Química que contaron con numerosos conferenciantes invitados entre ellos varios premios Nobel. Con el objetivo de recoger los aspectos más recientes de la Química se incluyeron sesiones dedicadas a la Educación de la Química, a la Protección del Medio Ambiente y a la Química de Materiales y Nanotecnologías. También se celebró una sesión conjunta de Química y Biotecnología. Para favorecer la asistencia de jóvenes al congreso se organizaron dos programas para jóvenes químicos que ofrecen becas a químicos de menos de 40 años de países en desarrollo y a los mejores químicos jóvenes de todo el mundo.

No pasó desapercibida la coincidencia en el lugar entre la obra y vida del químico italiano Primo Levi (Turín, 1919–1987) y el Congreso de la IUPAC. El 7 de agosto se celebró un emotivo acto en honor del ilustre químico italiano, en el que el Prof. Renato Portesi recordó algunas anécdotas de su larga experiencia laboral con Primo Levi. El Prof. Roald

Hoffmann comentó la influencia del trabajo de este químico italiano en su propia obra. Finalmente, se proyectó la película "Si esto es un hombre, si ésta es una fábrica" sobre la actividad de Primo Levi como químico en la fábrica DUCO de Du Pont a las afueras de Turín y como superviviente del campo de concentración nazi de Auschwitz.

Durante la Asamblea General se aprobaron algunas resoluciones que pueden ser de interés para la comunidad química española y que paso a detallar. En primer lugar, se eligieron los puestos ejecutivos de la IUPAC para el bienio 2008–2009. El Prof. Jung-II Jin (Korea del Sur) será el próximo presidente durante los siguientes dos años con la ayuda de la Prof. Nicole Moreau (Francia) como vicepresidenta. El Prof. David StC. Black (Australia) ha sido reelegido Secretario General hasta 2011. Tres nuevos países: Cuba, Uruguay y Etiopía, se han integrado a la familia de la IUPAC en la última Asamblea General. Las próximas asambleas generales y congresos mundiales de Química de la IUPAC se celebrarán respectivamente en Glasgow en 2009 y en Puerto Rico en 2011.



Emilio M. Pérez, recibiendo el premio de la IUPAC 2006 para Jóvenes Químicos de manos del Prof. Brian Henry, presidente de la IUPAC.

Uno de los proyectos más ilusionantes aprobado por la Asamblea General de la IUPAC en Turín es el que se presentará a Naciones Unidas a final de año para obtener la declaración de 2011 como Año Internacional de Química. Ésta es una oportunidad única para promover la imagen pública de la Química, su interés por parte de los jóvenes y su papel central en la resolución de muchos de los problemas actuales. Sin duda, una oportunidad excelente para nuestra Sociedad que no podemos dejar pasar.

Se puede obtener información más detallada en la página web de la IUPAC (<http://www.iupac2007.org/>) y en [http://www.iupac.org/news/archives/2007/44th\\_council/highlights.html](http://www.iupac.org/news/archives/2007/44th_council/highlights.html)

Remitido por: **Javier García Martínez**  
Departamento de Química Inorgánica,  
Universidad de Alicante  
Miembro Titular de la IUPAC, Division II, CCE,  
Materials Chemistry

## En recuerdo del Prof. Xavier Solans (1949–2007)



*En Sant Cugat, su pueblo y el mío,  
se me ha muerto como del rayo Xavier Solans,  
con quien tanto quería.*

En la madrugada del pasado 3 de septiembre, nuestro querido compañero y amigo Xavier Solans falleció súbitamente.

Como si de una transición de fase se tratara, de esas que el tanto estudió, sucedió todo tan repentinamente que nos golpeó a todos en lo más íntimo.

Xavier Solans presidió el Grupo Especializado de Cristalografía (GEC) entre los años 1995 y 2000, y fue siempre un incansable organizador y dinamizador de las reuniones científicas del GEC.

Nos gustaría recordar con cariño su vitalidad y dinamismo en cualquier reunión y congreso en los que coincidíamos desde hace décadas. Especialmente, en aquellos en los que de manera voluntaria asumía roles como el de "coordinador de actividades paralelas", como las recordadas competiciones folclórico-musicales. Era, por derecho propio, el insustituible organizador, coordinador y presidente de las sesiones de discusión de pósteres, que tanto cohesionan a nuestro grupo y sirven para integrar a los más jóvenes en él.

Científico comprometido, amante de conocer y profundizar en las nuevas ideas para compartirlas, sobre todo con los más jóvenes. Sencillo y agradable en el trato y dispuesto a colaborar en cualquier momento, independientemente de la edad, de la persona, porque él era y se sentía joven.

Xavier se definía a sí mismo como "Un Físico, Catedrático de Cristalografía, que tenía la mayor parte de sus publicaciones en revistas de Química". Era una persona de actitud muy positiva, vitalista, siempre alegre, disfrutaba con los viajes, sus fotos, compartiendo una buena mesa y una amigable conversación.

A modo de resumen, recogemos el currículum que él mismo envió a la Real Academia de Ciencia Exactas, Físicas y Naturales (RACEFYN), con motivo de su nombramiento como académico correspondiente de la misma.

### **Ilmo. Sr. D. Francisco Javier Solans Huguet (Xavier Solans)**

Nació en Barcelona, el 17 de junio de 1949. Nombrado académico correspondiente de la RACEFYN el 28 de junio de 2006.

### **Currículo abreviado**

Licenciado (1970) y Doctor (1977) en Ciencias Físicas por la Universidad de Barcelona. Catedrático Numerario (desde 1984 a la actualidad), en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Geología de la Universidad de Barcelona.

Sus temas principales de investigación fueron: morfología cristalina, determinación de estructuras cristalinas, estructura

de compuestos inorgánicos, estructura de compuestos orgánicos y estudios térmicos de cristales.

Participó en 25 proyectos de investigación (17 de ellos como investigador principal), 3 acciones integradas, 1 acción especial (como investigador principal) y 9 de infraestructura (todas ellas como investigador principal), con financiación tanto estatal como autonómica, universitaria, del CSIC y de empresas privadas

Publicó más de 600 artículos en revistas internacionales y más de 50 en revistas nacionales con un índice de impacto medio de 1,782. Fue autor de 9 libros, 16 capítulos de libros y dirigió 6 tesis doctorales. En el ISI *Essencial Science Indicators* aparece con el número 406 de los 6.020 mejores investigadores en el campo de la química en el mundo, con un total de 2.732 citas en trabajos publicados en revistas científicas.

Participó en numerosos comités y representaciones nacionales, internacionales y universitarias. Fue vocal del Comité Nacional de Cristalografía (1985–2004), subeditor del *World Directory of Crystallographers* (1986–2002), *Councillor* de la ECA (*European Crystallographic Association*, 1997–2004), miembro del Comité de Propuestas del Premio Nobel (1984), del Comité de selección del premio ECA (2002 y 2003) y del Comité de selección del premio Ewald (IUCr, *International Union of Crystallography*, 2004). Fue Vicepresidente (1985–1995), Presidente (1995–2000) y Vocal (2001–2005) del GEC. Director del Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales de la Universidad de Barcelona (1986–1993 y de 2001 hasta su fallecimiento).

Recibió la Medalla Narcís Monturiol de la Generalitat de Catalunya (1998), fue miembro de varias sociedades científicas nacionales e internacionales y evaluador de numerosas revistas científicas internacionales. También fue consultor científico de Kao Corporation S.A., Laboratorios Esteve S.A., Roca Radiadores S.A., Interquim S.A., Galloplast S.L. y Ferrer Internacional S.A.

Siempre te recordaremos con cariño, admiración y gratitud.

Toledo, 11 de septiembre de 2007.

Remitido por: **El Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino**

## Jornada sobre aprendizaje activo de la Física y la Química

El concepto de "aprendizaje activo" es destacado como una herramienta esencial para la innovación educativa, en las diversas etapas educativas, e incluye diversos métodos como aprendizaje basado en problemas, discusión de casos prácticos, aprendizaje cooperativo, práctica en el laboratorio, tutorías, y aprendizaje basado en proyectos, entre otros, así como el empleo de las Tecnologías de la Información y la Comunicación (TIC). A nivel universitario, el nuevo enfoque metodológico, asociado al proceso de construcción del Espacio Europeo de Educación Superior, mediante el conocido como "proceso de Bolonia", implica que el sistema educativo vigente actualmente en España y otros países, basado en la "enseñanza", debe transformarse en otro basado en el "aprendizaje", lo que supone una mayor implicación y autonomía del estudiante y un nuevo papel del profesorado como agente creador de entornos de aprendizaje que estimule a los alumnos.

Con esta perspectiva, auspiciada por el Grupo de Didáctica e Historia de la Física y de la Química de las Reales Sociedades Españolas de Química y de Física y el Grupo de Innovación Educativa de "Didáctica de la Química", de la Universidad Politécnica de Madrid, se organizó una Jornada monográfica sobre "Aprendizaje Activo de la Física y la Química". El objetivo principal fue compartir y discutir experiencias, metodologías y resultados alcanzados en distintos entornos y niveles educativos.

La Jornada se celebró en la E.T.S. de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid, el 10 de julio de 2007, lo que constituyó el Tercer Foro Biental de Profesores de Física y Química celebrado en este Centro.

Los textos de los trabajos presentados en dicho evento se

recogieron en un libro con el título de "Aprendizaje Activo de la Física y la Química" (ISBN 978-84-95495-81-5, Ed. Equipo Sirius, Madrid 2007), elaborados por un total de 146 autores.

En la Jornada participaron 235 profesores de treinta Universidades, algo más de sesenta Centros de Educación Secundaria y otras Instituciones de casi toda la geografía española, con aportaciones también de docentes de otros países, como Estados Unidos, Argentina, Chile, México, Perú, Sudáfrica y Portugal.

Este foro de discusión, dirigido esencialmente a docentes de estas dos Ciencias (Física y Química), que realizan su labor en las diferentes etapas educativas, cubrió un amplio espectro de perspectivas y se organizó en forma de exposiciones orales, carteles y discusiones, agrupadas en cinco grandes temas: Recursos educativos para el aprendizaje de Física y de Química en los distintos niveles educativos, Nuevo enfoque metodológico universitario: crédito ECTS, Aportaciones de docentes de otros países, Metodologías basadas en las TIC (Tecnologías de la Información y la Comunicación) y Trabajos experimentales.

Para la organización del evento se contó con el patrocinio de la Sección Territorial de Madrid de la Real Sociedad Española de Química, la Universidad Politécnica de Madrid, el Instituto Superior de Formación del Profesorado, el Foro Permanente Química y Sociedad, el Foro de la Industria Nuclear Española, el *International Center for First-Year Undergraduate Chemistry Education* y el Instituto de Ciencias de la Educación de la U.P.M. En un futuro número de esta revista se incluirá el análisis de las conclusiones principales de la Jornada.



Fotografía con algunos de los participantes en la Jornada.



### Emilia Currás condecorada por el Gobierno de Colombia, (Bogotá, mayo de 2007)



Emilia Currás ha sido condecorada por el Gobierno de la República de Colombia con el Pergamino y la Cruz de Caballero durante la celebración de la Exposición y Congreso Excol'07, celebrado en Bogotá, en mayo 2007.



## Primer Premio Nanomatmol 2006 Grupo Especializado de Nanociencia y Materiales Moleculares

Las ganadoras del primer Premio NANOMATMOL 2006 son María del Carmen Ruiz Delgado y Vega Lloveras Monserrat. El premio se otorga por el Grupo Especializado de Nanociencia y Materiales Moleculares de las Reales Sociedades Españolas de Física y Química a la mejor Tesis Doctoral de socios del grupo en el año 2006, y será concedido anualmente.

El Jurado, formado por María Luz Rodríguez Méndez de la Universidad de Valladolid y Teresa Sierra Travieso del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (CSIC), otorgó el premio a dos investigadoras de manera excepcional (dos premios dotados con 250 cada uno) dada la trayectoria excepcional de las dos candidatas, que se detalla a continuación.



M<sup>a</sup> del Carmen Ruiz Delgado

Realizó su tesis sobre espectroscopia y teoría de oligotiofenos en la Universidad de Málaga bajo la dirección de los doctores Juan Teodomiro López Navarrete, Víctor Hernández Jolín y Juan Casado Cordón. Tiene publicados 32 artículos originales –dos de ellos en *Journal of the American Chemical Society*– y ha presentado numerosas contribuciones a congresos internacionales.

### Dos artículos destacados:

- ▶ Incisive structure-spectroscopic correlation in oligothiophenes functionalized with (+/-) inductive/mesomeric fluorine groups: Joint Raman and DFT study. J. Casado, V. Hernandez, M. C. R. Delgado, R. P. Ortiz, J. T. L. Navarrete, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13364–13372
- ▶ *Optical, redox, and NLO properties of tricyanovinyl oligothiophenes: Comparisons between symmetric and asymmetric substitution patterns.*

J. Casado, M. C. R. Delgado, M. C. R. Merchan, V. Hernandez, J. T. L. Navarrete, T. M. Pappenfus, N. Williams, W. J. Stegner, J. C. Johnson, B. A. Edlund, D. E. Janzen, K. R. Mann, J. Orduna, B. Villacampa, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5458–5470



Vega Lloveras Monserrat

Realizó su investigación sobre transferencia electrónica en sistemas moleculares orgánicos de naturaleza de valencia mixta en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (CSIC) bajo la dirección de los doctores Concepció Rovira y José Vidal-Gancedo y recibió el título de Doctor por la Universidad Autónoma de Barcelona. Tiene publicados 9 artículos originales –dos de ellos en *Angewandte Chemie International Edition* y uno en *Journal of the American Chemical Society*– y ha presentado numerosas contribuciones en congresos internacionales.

### Dos artículos destacados:

- ▶ An electroactive nitrogen-rich [4.4]ferrocenophane displaying redox-switchable behavior: Selective sensing, complexation, and decomplexation of Mg<sup>2+</sup> ions. A. Caballero, V. Lloveras, A. Tarraga, A. Espinosa, M. D. Velasco, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, K. Wurst, P. Molina, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1977–1981
- ▶ Intramolecular electron transfer mediated by a tetrathiafulvalene bridge in a purely organic mixed-valence system. N. Gautier, F. Dumur, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, P. Hudhomme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2765–2768

Remitido por: **David Amabilino**  
Presidente del Grupo Especializado de  
Nanociencia y Materiales Moleculares  
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)

## HTC-10 & ExTech<sup>®</sup>-10 & Public Safety and Security

**Tenth International Symposium on Hyphenated Techniques in Chromatography and Hyphenated Chromatographic Analyzers & Tenth International Symposium on Advances in Extraction Techniques 2008 & Public Safety and Security - The Hyphenated Chromatographic Approach**

Symposia organized by the Royal Flemish Chemical Society (KVCV), and the Chromatography and Electrophoresis Group (C&EG) of the Royal Society of Chemistry (RSC) .

**Site Oud Sint-Jan, Bruges (Belgium)**  
Extech-® 10: January 28th - January 30th, 2008  
Public Safety: January 30th, 2008  
HTC-10: January 30th - February 1st, 2008

**Site Oud Sint-Jan**  
Mariastraat 38  
B-8000 Brugge (Belgium)  
tel. +32 (0)50 476 100  
fax. +32 (0)50 476 101

Website: <http://www.sec-bruges.be/homepage.asp?taal=en>

## VIII Escuela Nacional de Materiales Moleculares (Estepona, 20–27/5/2007)

Durante la semana del 20 de mayo de 2007 se ha celebrado la "VIII Escuela Nacional de Materiales Moleculares" en la ciudad de Estepona (Málaga). La escuela fue organizada por el grupo de Juan T. López Navarrete y patrocinada por la Universidad de Málaga y el Grupo de Nanociencia y Materiales Moleculares de la Real Sociedad Española de Química, colaborando también Bruker S.A., Air Liquide S.A., Afora S.A., Izasa S.A., C.R.D.O. Antequera, C.R.D.O. Málaga- Sierras de Málaga y el Patronato de Turismo de la Costa del Sol.

La temática central de estas escuelas es el estudio de materiales constituidos por moléculas discretas o polímeros que presentan propiedades de interés tecnológico. En particular, reciben especial atención los materiales con propiedades avanzadas de tipo óptico, eléctrico y/o magnético, y los dispositivos fabricados a partir de los mismos. La concepción de esta serie de escuelas está encaminada, por un lado, a fomentar la colaboración entre los distintos grupos científicos nacionales dedicados a esta temática desde diferentes enfoques y, por otro, a completar la formación de los futuros doctores que están trabajando en este campo científico. En este último sentido, la escuela de Estepona ha sido un rotundo éxito al contar con más de 80 alumnos entre sus más de 125 participantes.

El programa científico fue elaborado por el comité científico constituido por Eugenio Coronado (ICMol, Universidad de Valencia), Fernando Palacio (Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC), Jaume Veciana (Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, CSIC) y Juan T. López Navarrete (Departamento Química Física, Universidad de Málaga) y se estructuró en 42 horas de conferencias básicas (1 ó 2 horas de duración) y seminarios avanzados (30 minutos) impartidos por profesores expertos en diferentes áreas, y 12 horas dedicadas a comunicaciones cortas (diez minutos) presentadas por buena parte de los alumnos asistentes.

Las conferencias y seminarios avanzados corrieron a cargo de los profesores: Nazario Martín (Universidad Complutense, Madrid), G. Zerbi (Politecnico Milán, Italia), Enrique Ortí (Universidad de Valencia), Juan Novoa (Universidad de Barcelona), Demetrio da Silva (Georgia Institute Technology, USA), G. Zotti (CNR Padova, Italia), Javier Garín (Universidad de Zaragoza), Blanca Ros (Universidad de Zaragoza), Jesús Orduna (I.C.M. Aragón, CSIC), Gunther Hennrich (Universidad Autónoma Madrid), Berta Gómez-Lor (I.C.M. Madrid, CSIC), David Amabilino (I.C.M. Barcelona, CSIC), José Luis Serrano (Universidad de Zaragoza), Ezequiel Pérez-Inestrosa (Universidad de Málaga), Toribio F.

Otero (U.P. Cartagena), M. Luz Rodríguez (Universidad de Valladolid), Elena Mena (Universidad de Ulm, Alemania), Catalina Ruiz (Universidad de La Laguna), Javier Campo (I.C.M. Aragón, CSIC), Valentín G. Baonza (Universidad Complutense Madrid), Carlos Gómez (Universidad de Valencia), Juan Casado (Universidad de Málaga), José L. Segura (Universidad Complutense Madrid), Miguel A. Vázquez (Isofotón, S.A.), Luis Sánchez (Universidad Complutense Madrid), Fernando Fernández (Universidad Miguel Hernández), M. Victoria Martínez (Universidad Autónoma de Madrid), Gema de la Torre (Universidad Autónoma de Madrid), Christian Claessens (Universidad Autónoma de Madrid), María Díaz (Universidad de Alicante), Fernando Langa (Universidad de Castilla-La Mancha), Concepció Rovira (I.C.M. Barcelona, CSIC), Fernando Palacio (I.C.M. Aragón, CSIC), Enrique Colacio (Universidad de Granada), José Vidal (I.C.M. Barcelona, CSIC), Eugenio Coronado (Universidad de Valencia) y José M. Domínguez (Universidad de Granada).

El programa de la escuela se completó con cerca de 60 comunicaciones orales cortas presentadas por los jóvenes investigadores, en donde se discutieron los resultados más recientes obtenidos por los diversos grupos participantes que trabajan en Materiales Moleculares.

Como es costumbre, a lo largo de la escuela se realizó la reunión plenaria del Grupo Especializado de Nanociencia y Materiales Moleculares de la RSEQ, en donde se acordó renovar el mandato de la Junta de Gobierno existente, que se encuentra constituida por los socios siguientes:

**Presidente:**

David Amabilino (I.C.M. Barcelona, CSIC)

**Vicepresidentes:**

Juan T. López Navarrete (Universidad de Málaga)

Catalina Ruíz Pérez (Universidad de La Laguna)

**Secretario y Tesorero:**

Fernando Langa Puente (Universidad de Castilla-La Mancha)

**Vocales:**

Tomás Torres Cebada, Enrique Ortí Gillén, María Díaz García, Javier Garín Tercero, Francisco Lloret Pastor.

El alto número de participantes en la escuela y el importante número de comunicaciones cortas, así como el altísimo nivel científico de conferencias y comunicaciones fueron los aspectos más destacados de la escuela, junto con el magnífico enclave de la misma junto al mar en el corazón de la Costa del Sol.



## ICIQ Summer School 2007: New Frontier of Organic and Inorganic Chemistry

La semana del 23 al 27 de julio se celebró la ICIQ Summer School 2007 en el Institut Català d'Investigació Química (ICIQ) en Tarragona. En esta ocasión participaron como conferenciantes los profesores Stephen L. Buchwald (Massachusetts Institute of Technology), Gernot Frenking (Philipps-Universität Marburg), Gerard van Koten (Utrecht University), Piet W. N. M. van Leeuwen (ICIQ), John Montgomery (University of Michigan), Pedro J. Pérez (Universidad de Huelva), Peter Seeberger (Swiss Federal Institute of Technology, ETH) y Antonio M. Echavarren (ICIQ), director de la escuela junto con el Prof. Miguel Ángel Sierra (Universidad Complutense de Madrid).

La escuela ha tenido un record de asistencia, llegando a los 94 participantes, entre estudiantes de doctorado, investigadores posdoctorales e investigadores de la industria farmacéutica, entre los cuales se encontraban representados 8 países europeos y dos sudamericanos.

La organización de la escuela de verano fue posible gracias al apoyo de industrias farmacéuticas (Almirall, Esteve, Janssen-Cilag y Lilly), la Real Sociedad Española de Química (a través de los Grupos de Química Organometálica (GEOQ)

y de Química Orgánica), la AGAUR (Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca de Catalunya), el Ministerio de Educación y Ciencia y el propio ICIQ. Una parte importante de estas ayudas se destinaron a la concesión de becas a estudiantes de doctorado ajenos al ICIQ.

Junto con varias conferencias centradas en las aplicaciones sintéticas de la química organometálica de los metales de transición, también se abordaron otros temas, incluyendo desde aspectos fundamentales del enlace químico o la catálisis supramolecular a la síntesis de polisacáridos en microreactores. También hubo tiempo para una visita a una bodega en la comarca del Priorat, en la que tuvo lugar una cata de vinos y la cena de la escuela.

Para la próxima edición de la escuela en 2008 ya han confirmado su participación los profesores Mark Lautens (University of Toronto), Dennis P. Curran (University of Pittsburgh), Andreas Pfaltz (University of Basel) y Varinder K. Aggarwal (University of Bristol).

Remitido por: **Antonio M. Echavarren y Miguel Ángel Sierra**  
Directores de la escuela



## El sello de Correos conmemorativo de la muerte de Mendéleiev en *Chemistry International*

### Stamps International

#### Mendeleev's Triumph

The periodic table of the elements—the venerable icon of chemistry found today in classrooms throughout the world and in many of our purses and wallets—was devised in 1869 by the exilious Russian chemist Dmitri Mendeleev (1834–1907). Several individuals before him, including Döbereiner, Newlands, de Chancourtois, and Meyer, had come up with alternative proposals to organize the chemical elements known at the time. However, Mendeleev's key to success was to reserve empty spaces in his classification and even predict the basic physical and chemical properties for elements yet to be discovered, including those he tentatively named ekaaluminum, ekaboron, and ekasilicon. Within a few years, the discovery of gallium by Paul Emile Lecoq de Boisbaudran (1875), scandium by Lars Nilson (1879), and germanium by Clemens Winkler (1886), validated his predictions and brought his periodic table widespread recognition.

The stamp that illustrates this note was issued on 2 February 2007 in Spain to commemorate the 100th anniversary of Mendeleev's death. In an attractive design reminiscent of a Piet Mondrian composition, the stamp depicts with different colors the four main neighborhoods in the periodic table that separate the elements by their electron configurations (i.e., the s-, p-, d- and f-blocks). The stamp also shows four white boxes or "holes" for the elements lighter than the rare earths whose existence was predicted by Mendeleev in 1869. Interestingly, although the discovery of gallium, scandium, and germanium catalyzed Mendeleev's ascent to posterity, the isolation of his ekamanganese would have to wait almost seven decades, until 1937, when Carlo Perrier and Emilio Segrè at the University of Palermo isolated technetium, the first artificial element and the only radioactive transition metal.

Written by Daniel Rabinovich <drabinov@email.unc.edu>

The designer of the stamp—Javier García Martínez—is an active IUPAC member and a professor of inorganic chemistry at the University of Alicante in Spain. Not many chemists (or IUPAC members) get involved in postage stamp designing!

CHEMISTRY International July-August 2007 3

## Escuela de Verano sobre Historia de la Química (Logroño, julio de 2007) y Concurso de diseño de la tabla periódica

La primera Escuela de Verano sobre Historia de la Química se ha celebrado en Logroño del 11 al 13 de julio de 2007, dentro de la programación de los Cursos de Verano de la Universidad de La Rioja. Esta Escuela ha contado con el patrocinio la Sección Territorial de La Rioja de la RSEQ y de la propia Universidad de La Rioja. A la Escuela han asistido 27 alumnos procedentes de La Rioja, Madrid, País Vasco y Aragón, principalmente. El profesorado ha consistido en 8 ponentes provenientes de las Universidades de La Rioja, País Vasco, Cantabria, UNED, Valencia y el CSIC. En la foto se aprecia a los participantes durante la tercera jornada de la Escuela (Figura 1).



Grupo EVHQ

El germen de esta Escuela se encuentra en las I Jornadas sobre Historia de la Química que se celebraron en Logroño en septiembre de 2006 (ver *An. Quim.* **2006**, 102(4), 79–80). Una de las conclusiones de estas Jornadas consistió en la puesta en marcha de un grupo de trabajo para implantar una Escuela de Verano. La Universidad de La Rioja se ofreció a organizar este primer evento y a integrarlo dentro de sus Cursos de Verano. Este grupo de trabajo, constituido por profesores e investigadores de las Universidades de La Rioja, País Vasco, Alicante y el CSIC-Madrid, ha sido el responsable de la organización y programación de esta primera Escuela. Los objetivos planteados han sido ambiciosos y se pueden resumir en el intento de relanzar la Historia de la Química en España, tanto al nivel docente como investigador, y contribuir con esto a un mejor conocimiento de la Química por la Sociedad en general. El público a que iba destinado era principalmente alumnos de Química y de otras titulaciones, así como profesores de Química de diferentes niveles, que pueden usar la Historia de la disciplina como herramienta didáctica.

La Escuela se ha estructurado en 6 bloques temáticos de medio día a lo largo de 3 intensos días de trabajo. Durante el primer día se dedicó la mañana a la Alquimia y el ponente encargado fue Joaquín Pérez Pariente (CSIC-Instituto de Catálisis, Madrid). Los dos bloques siguientes continuaron con un panorama de la Ciencia Química desde sus orígenes en S. XVIII hasta el S. XX. Se han glosado algunas figuras destacadas dentro de su contexto científico y social, como Lavoisier y John Dalton por Inés Pellón (Universidad del País Vasco), se ha hecho un recorrido por el descubrimiento de los elementos químicos por Eduardo J. Fernández Garbayo (Universidad de La Rioja) y se ha disertado sobre la Ingeniería Química en España en el primer tercio del S. XX por Ángel Toca (Universidad de Cantabria). En la tarde del segundo día, el bloque 4 se dedicó íntegramente a homenajear la figura de Mendeléiev como parte de las actividades programadas en el año en el que se conmemora el centenario de su muerte (ver *An. Quim.* **2007**, 103(1), 50–57 y 66; *An. Quim.* **2007**, 103(2), 71–73). Este bloque corrió a cargo de

Pascual Román (Universidad del País Vasco). Durante la mañana del tercer y último día el bloque 5 se encargó de estudiar aspectos metodológicos y didácticos de la Historia de la Química. La Historia como herramienta didáctica fue tratada por Fernando Peral (UNED, Madrid) y posteriormente Agustí Nieto Galán (Universidad Autónoma de Barcelona) habló sobre aspectos metodológicos y de investigación en Historia de la Química. En última tarde la sesión sexta trató la Historia de la Química como asignatura en planes docentes. Otra de las conclusiones de las Jornadas del 2006, antes comentadas, fue la creación de un grupo, liderado por José Ramón Bertomeu (Universidad de Valencia), que pusiera a punto un programa marco para impartir de la asignatura "Historia de la Química" en el futuro grado en Química. El Prof. Bertomeu fue el encargado esa tarde de presentar el programa y de disertar sobre la enseñanza e investigación en Historia de la Química en otros países europeos.

La sesión de clausura contó con la presencia del Vicerrector de Investigación de la UR y la Directora de los Cursos de Verano. En esta sesión se valoró muy positivamente la Escuela de Verano y se concluyó el interés de contar con una Escuela que tuviera una continuidad los años venideros y contribuyera a consolidar el naciente interés por la Historia de la Química que se observa entre algunos químicos e historiadores españoles.



Entrega del primer premio del concurso Tabla Periódica

Durante la sesión de clausura de la Escuela de Verano, se procedió a la entrega de premios del "Concurso de Diseño de la Tabla Periódica" que se lanzó desde la Universidad de La Rioja pero con la idea recibida del Dr. Javier García (Universidad de Alicante) y del Prof. Pascual Román. Este concurso también se enmarca en las actividades del ya citado "Año Mendeléiev" y ha contado con la presentación de 15 diseños que fueron estudiados y valorados por un jurado compuesto por Pascual Román, Joaquín Pérez Pariente y Javier García Blanco Martínez. El diseño ganador correspondió al presentado por Luís Otaño, licenciado en Química por la Universidad de La Rioja y trabajador de dicha Universidad (Figura 2). Además del primer premio de 250 €, se entregaron un segundo de 125 y un tercero de 75. Estas cantidades fueron donadas por la Sección Territorial de La Rioja de la RSEQ.

Los organizadores de la I Escuela de Verano sobre Historia de la Química quieren manifestar el apoyo recibido a esta Escuela por la Universidad de La Rioja y la RSEQ, así como a los ponentes y alumnos que de forma entusiasta participaron en las sesiones.

Remitido por: **Pedro J. Campos García**

Director de la Escuela de Verano sobre

Historia de la Química

Presidente de la Sección Territorial de La Rioja. RSEQ

## Noticias científicas relevantes

### Nuevas rutas para la obtención de combustible a partir de biomasa

Muchos científicos esperan que en un futuro próximo se puedan producir combustibles eficientemente a partir de los carbohidratos obtenidos de las plantas (biomasa). Sin embargo, cuál será el mejor combustible o qué método se empleará para su producción, son cuestiones que todavía no parecen tener respuesta. En los pasados meses, dos grupos de investigación diferentes, del Laboratorio Nacional Pacific Northwest (PNNL, en sus siglas inglesas) de los EE UU y de la Universidad de Wisconsin en Madison (EE UU), han llevado a cabo prometedoras aproximaciones para la conversión de biomasa en una fuente de energía renovable.

En el PNNL se ha producido 2-hidroximetilfurfural a partir de fructosa (70%) –y más eficazmente a partir de glucosa (90%)– mediante un proceso catalizado por cloruros metálicos empleando líquidos iónicos como disolventes (*Science* 2007, 316, 1597–1600). Aunque el 2-hidroximetilfurfural no es un buen combustible, ya que posee un punto de ebullición muy elevado, es un intermedio muy útil para la producción de plásticos, reactivos químicos o productos farmacéuticos.

Por otro lado, el grupo de la Universidad de Wisconsin ha conseguido avanzar un paso más en la producción de combustible a partir de 2-hidroximetilfurfural, al llevar a cabo la conversión de éste en 2,5-dimetilfurano (Figura 1), que muestra propiedades muy prometedoras como combustible al ser menos volátil que el etanol y presentar un rendimiento energético un 40% superior al mismo (*Nature* 2007, 447, 982–986).

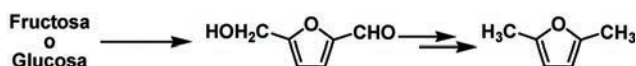


Figura 1. Azúcares sencillos como la fructosa o la glucosa pueden convertirse, mediante procesos catalíticos, en interesantes precursores para la producción de biodiésel, como es el caso del 2-hidroximetilfurfural o el 2,5-dimetilfurano.

### ¿Cómo se formaron los cristales más grandes del mundo?

Hace siete años se descubrió lo que los especialistas llaman la "Capilla Sixtina" de la geología mundial, la llamada Cueva de los Cristales, situada en la mina de Naica, en las profundidades del desierto mejicano de Chihuahua. En su interior, a unos 300 metros de profundidad y a una temperatura de alrededor de 50 °C y una humedad relativa del 96%, la cueva alberga cristales gigantes de yeso de hasta 11 metros de longitud (Figura 2). En un estudio de investigación reciente, un grupo de cristalógrafos del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y de otros organismos, españoles y mejicanos, dirigido por el Prof. García-Ruiz del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-Universidad de Granada), explica cuales han sido las condiciones requeridas para la formación de estos megacristales (*Geology* 2007, 35, 327–330).



Figura 2. Los cristales de Naica llegan a superar los 11 metros de longitud (fotografía cortesía de Javier Trueba).

La selenita, más comúnmente conocida como yeso, es la forma incolora cristalina del sulfato de calcio dihidratado. Ésta presenta su máxima solubilidad en agua a 58 °C y por encima de esta temperatura es termodinámicamente menos estable que la forma anhidra del sulfato de calcio, conocida como anhidrita. De acuerdo al estudio llevado a cabo por García-Ruiz y colaboradores, tras la subida de magma terrestre hacia la superficie hace millones de años dando lugar a un foco caliente, se produjo la mineralización proporcionando anhidrita, que a lo largo del tiempo, mediante un mecanismo autoalimentado y controlado por la transición de fase anhidrita/yeso en disolución, se convirtió en yeso, que cristalizó gracias a la constancia de las condiciones de temperatura de la cueva.

El futuro de esta maravilla geológica es sin embargo incierto. Las tareas mineras de la zona obligaron a sacar agua y permitieron la observación de la Cueva de los Cristales, pero cuando la reserva mineral se agote, es muy probable que cese la extracción de agua y que la naturaleza siga su curso, sumergiendo de nuevo a la cueva.

### Elevadas enantioselectividades mediante el empleo de aniones quirales

El desarrollo de diferentes estrategias en síntesis orgánica para la producción selectiva de determinados enantiómeros es muy importante, por ejemplo, de cara a la preparación de diferentes fármacos. En este tipo de reacciones se emplean, en general, complejos metálicos con un ligando quiral como catalizadores que determinan la orientación de los reactivos, de tal modo que se obtiene preferentemente uno de los enantiómeros. Sin embargo, el grupo de Toste, en la Universidad de California en Berkeley (EE UU), ha demostrado recientemente que la información quiral también puede provenir de un fragmento aniónico en la estructura del catalizador.

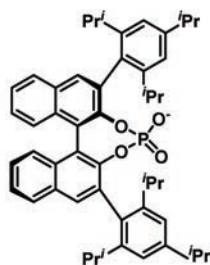


Figura 3. El anión fosfato proporciona información quiral adicional que conduce a la obtención enantioselectiva de productos.

Mediante el empleo de derivados de binaftol, que contienen aniones fosfato quirales (Figura 3), en reacciones de hidroalcoxilación de alenoles catalizadas por Au(I), Toste y colaboradores han conseguido obtener derivados monosustituídos de tetrahidrofurano con un exceso enantiomérico de entre un 90 y un 99% (*Science* **2007**, *317*, 496–499). Sin embargo, el mismo tipo de reacción llevada a cabo con un ligando fosfina quiral, en lugar de un anión quiral, conduce a enantioselectividades mucho menores.

Esta es, sin duda, una prometedora aproximación para la preparación de nuevas estructuras por catálisis asimétrica.

### La existencia de aniones es posible en el espacio interestelar

La química interestelar quizás sea más compleja de lo que en un principio se pensó. Hasta ahora, los astrónomos pensaban que en el espacio no había moléculas capaces de retener cargas negativas en presencia de la radiación ultravioleta. Sin embargo, durante este año se han detectado diferentes especies aniónicas en el espacio, siendo el anión lineal de ocho átomos de carbono, octatetraínulo (Figura 4), el mayor encontrado hasta la fecha.

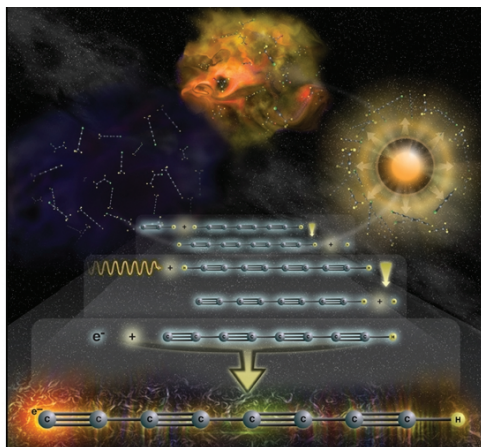


Figura 4. Dibujo representativo del posible esquema de formación del anión  $C_8H^-$ , cuya presencia ha sido detectada recientemente en el espacio interestelar.

Este anión ha sido observado por dos equipos de astrónomos diferentes, empleando el telescopio del Observatorio Nacional Radio Astronómico Robert C. Byrd Green Bank en West Virginia (EE UU). Lo más sorprendente quizás sea que este anión ha sido además detectado en dos regiones cósmicas completamente diferentes. El equipo liderado por Anthony J. Remijan del Observatorio Nacional

Radio Astronómico encontró el anión en la envoltura gaseosa de una estrella gigante (IRC +10 216) perteneciente a la constelación Leo (*Astrophys. J. Lett.* **2007**, *664*, L47–L50), mientras que el equipo de Sandra Brünken, del Centro Astrofísico en Cambridge Harvard-Smithsonian, ha identificado el mismo anión en una nube fría del gas molecular denominado TMC-1 en la constelación Tauro (*Astrophys. J. Lett.* **2007**, *664*, L43–L46).

En el espacio se han detectado alrededor de 130 moléculas neutras y una docena de especies catiónicas. Con la confirmación de que también es posible la existencia de especies aniónicas, quedan todavía muchos retos por abordar en el conocimiento de la Física y la Química del espacio interestelar.

### Catálisis a bajo coste

Algunos compuestos de metales como platino o rutenio presentan una gran capacidad para catalizar numerosas reacciones químicas de vital importancia. Sin embargo, estos compuestos son relativamente costosos y en la actualidad se está realizando un importante esfuerzo investigador en la búsqueda de alternativas más económicas a estos metales. En este sentido, un grupo de investigadores daneses ha conseguido producir hidrógeno a partir de agua, mediante un proceso catalizado por un sulfuro metálico de bajo coste (*Science* **2007**, *317*, 100–102).

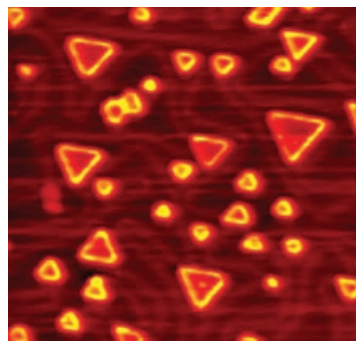


Figura 5. Nanopartículas de  $MoS_2$  capaces de catalizar la producción de hidrógeno en sus extremos.

En realidad, los investigadores de la Universidad Técnica de Dinamarca en Lyngby, han empleado un método de deposición de vapor y tratamiento térmico para hacer reaccionar molibdeno con sulfuro de hidrógeno sobre una superficie de oro. Mediante una cuidadosa selección de las condiciones sintéticas, ha sido posible controlar el tamaño de las partículas de  $MoS_2$  obtenidas (Figura 5) o el número de átomos que residen en cada cara. Tras analizar, mediante microscopía de efecto túnel, diferentes muestras de  $MoS_2$ , se determinó la actividad catalítica de las nanopartículas en celdas electroquímicas y se observó que la generación de hidrógeno se corresponde linealmente con el número de nanopartículas en los extremos.

### Líquidos iónicos para el reciclaje de plásticos

El método más intuitivo para reciclar plásticos consiste en llevar a cabo una despolimerización de los mismos para obtener los monómeros que los componen. Sin embargo, este proceso requiere en la mayoría de los casos temperaturas muy

elevadas, una cuidadosa selección del disolvente de reacción, o el empleo de equipos especiales para trabajar a elevadas presiones. Recientemente, Akio Kamimura y Shigehiro Yamamoto, de la Universidad Yamaguchi en Japón, han descrito un procedimiento mediante el cual se pueden convertir diferentes plásticos en sus materiales de partida, a presión atmosférica y empleando líquidos iónicos como disolventes (*Org. Lett.* **2007**, *9*, 2533–2535).

El procedimiento descrito por estos investigadores sigue empleando temperaturas elevadas, pero éstas son compatibles con los líquidos iónicos empleados. Así, se puede obtener caprolactama con un 86% de rendimiento a partir de nailon 6, por tratamiento del mismo con *N,N*-dimetilaminopiridina en *N*-metil-*N*-propilpiperidiniobis(trifluorometilsulfonyl)imida, en una atmósfera de nitrógeno a 300 °C y durante una hora (Figura 6).

Además de recuperar los monómeros, que pueden ser reutilizados en la fabricación de plásticos, este método presenta la ventaja de que el disolvente de reacción se puede reciclar hasta cinco veces sin que disminuya sustancialmente el rendimiento de monómero recuperado.

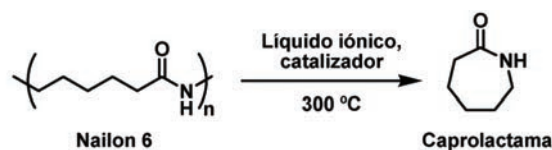


Figura 6. El nailon 6 se convierte en caprolactama mediante calefacción con un catalizador y empleando líquidos iónicos como disolventes.

### Control sobre la reactividad de una sola molécula

En los últimos años, investigadores de diferentes laboratorios han demostrado cómo es posible manipular una sola molécula con la punta del microscopio de efecto túnel (STM, en sus siglas inglesas) y llevar a cabo diversas reacciones químicas. Sin embargo, en la mayoría de los casos estas reacciones son irreversibles y poco selectivas.

Recientemente, en un ejemplo de inusitada destreza, un grupo de científicos norteamericanos y japoneses ha conseguido poner a punto un método para romper y volver a formar selectivamente un enlace N–H, sin afectar a los enlaces C–H contiguos (*Science* **2007**, *316*, 1883–1886). En concreto, la superficie catalítica del platino sirve para disociar hidrógeno y convertir selectivamente un grupo ( $-C\equiv N-CH_3$ ) en ( $=C=NH-CH_3$ ) a temperatura ambiente. La molécula de partida puede recuperarse, a temperaturas muy bajas, mediante la ayuda de la punta del microscopio (Figura 7).

Los resultados de esta investigación proporcionan un sistema modelo para futuros estudios de mecanismos de reacción sobre superficies y podrían resultar muy útiles en el diseño de nuevas rutas para la preparación de nanoestructuras que puedan ser empleadas en electrónica unimolecular.

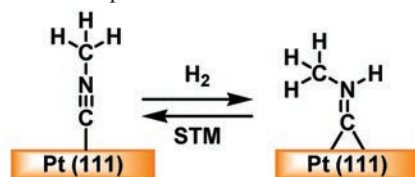


Figura 7. Ciclo de reacción llevado a cabo con una sola molécula sobre una superficie catalítica activa de platino.

### Sensores de grafeno con la máxima sensibilidad imaginable

Un grupo de investigadores del Reino Unido, Rusia y Holanda ha conseguido diseñar un sensor de gases capaz de detectar una sola molécula. El sensor está constituido fundamentalmente por grafeno, una lámina de carbono con el grosor de un solo átomo (*Nature Mater.* **2007**, *6*, 652–655).

El equipo de investigación consiguió preparar las láminas de grafeno mediante la exfoliación micromecánica de grafito sobre un soporte de silicio. A continuación, mediante el empleo de litografía de haz electrónico, se consiguió hacer contacto eléctrico en la lámina de grafeno dentro de una cámara de medida, y la variación en la resistencia eléctrica de la lámina de grafeno, al añadir dióxido de nitrógeno diluido, sirvió para cuantificar la adsorción o desorción del gas sobre el grafeno (Figura 8).

El grafeno es un buen conductor, y cuando se añade tan sólo un electrón la resistividad cambia notablemente.

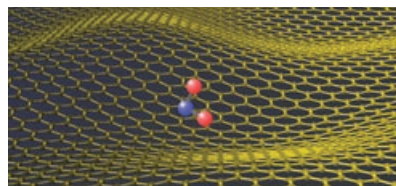


Figura 8. Una lámina de grafeno es capaz de detectar una sola molécula de dióxido de nitrógeno.

### Mecanismo de acción de los antidepresivos tricíclicos

Los antidepresivos tricíclicos son moléculas que parecen una cometa, con un anillo central de siete eslabones flanqueado por dos anillos bencénicos y con una pequeña cola (Figura 9). Estos antidepresivos actúan inhibiendo en las neuronas el aporte de los neurotransmisores serotonina, norepinefrina y dopamina que regulan el humor.

El mecanismo preciso de acción de estos fármacos había permanecido sin resolver hasta la fecha, pero en dos estudios recientes, el grupo formado por Maarten Reith, Da-Neng Wang y colaboradores en la Escuela de Medicina de Nueva York (EE UU) (*Science* **2007**, *317*, 1390–1393) y el dirigido por Eric Gouaux en la Universidad de Ciencias y Salud de Oregon (EE UU) (*Nature* **2007**, *448*, 952–956) respectivamente, han demostrado que los antidepresivos tricíclicos se unen a una bacteria análoga a un neurotransmisor transportador en mamíferos.

Ambos grupos de investigación han empleado para su estudio la proteína transportadora de la leucina en la bacteria

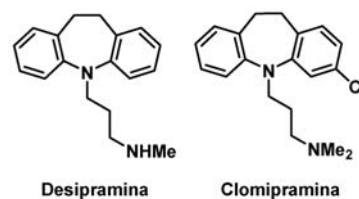


Figura 9. Antidepresivos tricíclicos capaces de inhibir la acción de neurotransmisores monoamínicos como serotonina, norepinefrina y dopamina.

*Aquifex aeolicus*, muy similar al neurotransmisor humano, y cristalizado su aducto con desipramina o clomipramina (Figura 9). El análisis cristalográfico muestra que el fármaco ocupa una cavidad dentro de la proteína transportadora, llamada vestíbulo extracelular, adyacente al lugar donde se une el sustrato, en este caso leucina. Una vez situado en la cavidad, el antidepresivo tricíclico forma enlaces iónicos con la proteína e induce cambios estructurales que no permiten a la leucina abandonar la proteína. Con el sustrato bloqueado, el transportador no puede llevar a cabo su función.

### Nanopartículas poliméricas con variedad de formas y tamaños

La forma que adoptan las nanopartículas poliméricas es de crucial importancia para diferentes aplicaciones, como el transporte de fármacos o la cosmética, por citar sólo algunos ejemplos. Sin embargo, hasta la fecha no se había descrito un procedimiento sencillo para el control de la forma y el tamaño de este tipo de partículas.

En un trabajo reciente, los investigadores de la Universidad de California en Santa Barbara (EE UU) Samir Mitragotri, Julie A. Champion y Yogesh K. Katare, han demostrado cómo es posible desarrollar un método versátil y barato para preparar cantidades apreciables de partículas poliméricas con más de 20 formas y tamaños diferentes (*Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007** *103*, 4930–4934).

Para llevar a cabo la modificación de las partículas con diferentes formas, los investigadores de la Universidad de California suspendieron pequeños fragmentos de poliestireno en alcohol polivinílico y moldearon la disolución formando películas. Mediante el empleo de calefacción o diferentes disolventes, las partículas se licúan y las películas se estiran en una o dos dimensiones, deformándose y adoptando diversas geometrías en función de cómo se lleve a cabo la elongación de las películas (Figura 10).

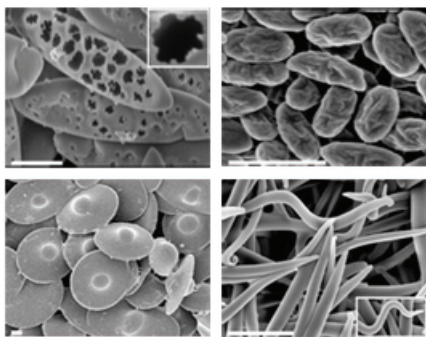


Figura 10. Partículas poliméricas de diferentes formas (escala: 2µm).

### Sistemas heterocíclicos para el tratamiento de enfermedades degenerativas

La búsqueda de compuestos químicos que puedan reemplazar a las neuronas que se van perdiendo en diferentes enfermedades degenerativas como el Parkinson o el Alzheimer, mediante la activación de células musculares maduras, constituye una alternativa al empleo de células embrionarias y los problemas éticos y técnicos que implica su uso.

Hasta ahora, la mayoría de los ensayos llevados a cabo en este sentido, considerando diferentes productos naturales,

habían tenido escaso éxito. Recientemente, Injae Shin y sus colaboradores de la Universidad de Yonsei (Corea del Sur) han descrito una nueva molécula orgánica capaz de inducir específicamente la producción de neuronas a partir del tejido muscular humano (*J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9258–9259).

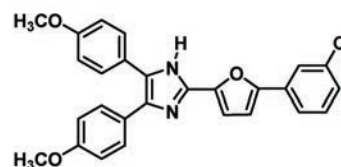


Figura 11. La molécula de neurodazina es capaz de inducir el crecimiento neuronal en el tejido muscular humano.

Los investigadores identificaron la molécula de neurodazina (Figura 11) al utilizar una librería de imidazoles y comprobar que ésta inducía específicamente el aumento de la actividad neuronal en células de roedores. Los investigadores coreanos también han comprobado que la neurodazina desencadena la producción de células neurogénicas en fibras aisladas de tejido muscular del pie humano.

### Adhesivo para todo tipo de superficies

Mediante la combinación de la estructura que recubre las patas de los lagartos de la familia de los Gecónidos, como la salamanguera, con la sustancia que ayuda a los mejillones a adherirse a superficies bajo el agua, se ha obtenido recientemente un poderoso adhesivo para superficies tanto secas como húmedas. Este adhesivo podría presentar importantes aplicaciones militares, industriales o médicas (*Nature* **2007**, *448*, 338–342).

Los Gecónidos son capaces de moverse con celeridad por paredes y techos gracias a unas cerdas duras que tienen en sus patas, las cuales se anclan a la superficie mediante interacciones de van der Waals. A pesar de que se han preparado adhesivos teniendo en cuenta estas estructuras, ninguno de ellos se fija bien a superficies húmedas. Por otro lado, los mejillones emplean una proteína que es rica en el aminoácido catecólico 3,4-dihidroxi-l-fenilalanina (DOPA) para adherirse a superficies húmedas y resbaladizas. Diferentes polímeros sintéticos preparados con DOPA o sus derivados muestran una capacidad de adherencia similar a la de la proteína natural.

Phillip B. Messersmith, Haeshin Lee y Bruce P. Lee de la Universidad Northwestern (EE UU) han combinado hileras de material mimético del que posee el Gecónido con una capa del polímero mimético de la proteína que poseen los mejillones (Figura 12). Este material híbrido posee una adhesión 15 veces mayor a la del Gecónido, y además se mantiene en superficies tanto húmedas como secas después de 1.000 ciclos de pegado-despegado.

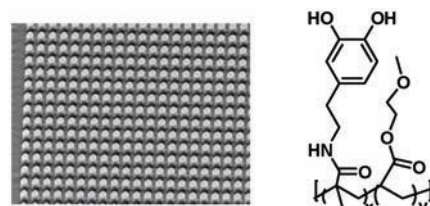


Figura 12. Nuevo material adhesivo para superficies secas y húmedas.



## Nomenclatura de Química Inorgánica Recomendaciones de la IUPAC de 2005

Tradicionalmente los químicos hemos considerado nuestra disciplina como una ciencia central, al entender que sirve de base a otras que están estrechamente relacionadas con ella, como la Biología, la Geología, la Metalurgia o la Ciencia de los Materiales. La base conceptual de la Química, sus principios y también sus procedimientos y técnicas experimentales, desarrollados con finalidad unas veces específica, otras general y no pocas con objetivos prácticos, son utilizados con carácter casi universal por las anteriores y otras disciplinas científicas y también por las artes prácticas.

Como la inteligencia, el lenguaje, el idioma, es consustancial al hombre (nótese que me aparto de la terminología oficial al uso que algunos tratan de imponer a toda costa y me adhiero a la acepción primera del DRAE, para la palabra **hombre**: m. *Ser animado racional, varón o mujer*) y por ello el lenguaje de la Química, o de cualquier otra ciencia, no difiere en modo significativo del habitual. No obstante, con el paso de los años los acontecimientos han obligado a que el uso de la Química requiera la aplicación de un lenguaje propio, hecho no ya notable sino diríase que singular, porque ¿qué otra disciplina científica disfruta de un vocabulario tan sistemático como el de la Química, y en cuáles otras las palabras encierran un significado tan preciso como propio? A pesar de su complejidad relativa, la lógica de la terminología química, la universalidad de su significado y su claridad, han contribuido al empleo y aplicación de la Química en otros campos del conocimiento.

Esta obra a la que hoy hacemos referencia es la versión española de *Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations 2005*, que reemplaza a versiones anteriores, la primera de 1990 (editada por G. J. Leigh) y la posterior de 2000 (J. A. McCleverty y N. G. Connelly), y tiene como misión guiar a los químicos en el conocimiento y uso de los nombres y fórmulas de los compuestos inorgánicos, recogiendo los extraordinarios avances de esta disciplina, dentro del propio de la Ciencia Química, durante las últimas décadas, procurando al mismo tiempo asegurar la coherencia en la designación de las sustancias inorgánicas y orgánicas. Como es bien sabido, aunque históricamente estas dos grandes áreas de la Química se han desarrollado de forma independiente, en la actualidad no resulta posible diferenciarlas con nitidez, al existir innumerables objetivos científicos que pueden abordarse, bajo principios y metodología comunes, desde cualquiera de ellas, y esto sin olvidar que uno de los grandes campos de la Química actual, la Química Organometálica, es parte común a estas dos áreas tradicionales.

Antes de delimitar con la brevedad debida el contenido de esta obra, es obligado destacar la importancia del trabajo realizado por los autores de la versión española, nuestros colegas los profesores Miguel A. Ciriano y Pascual Román, quienes han efectuado una encomiable labor, al procurar, con éxito indiscutible, el uso coherente y uniforme de la terminología y el empleo exclusivo de palabras aceptadas por la Real Academia Española (o en su caso, el extraordinario cuidado puesto en la adaptación de las aún no incorporadas). A lo anterior se une la evitación de anglicismos y la utilización de una esmerada sintaxis, que hace que en múltiples ocasiones llegue



a ser amena y entretenida la lectura de un texto intrínsecamente árido y difícil por su naturaleza y por su obligada sistematización. Los químicos inorgánicos españoles agradecemos el trabajo de Miguel Ángel y Pascual, y nos congratulamos de la calidad y el rigor de esta traducción.

La obra consta de once capítulos, enumerados desde IR-1 hasta IR-11, y complementados por diez tablas que abarcan la no desdeñable extensión de casi cien páginas impresas. Todas estas tablas son de gran utilidad (por ejemplo, la Tabla I, con nombres y símbolos de los elementos químicos por orden alfabético; la Tabla III con sufijos y terminaciones comunes, etc). Pero entre ellas destacan en mi opinión, las Tablas VII y VIII (abreviaturas de algunos ligandos comunes y fórmulas estructurales, respectivamente). Las abreviaturas aparecen en la Tabla VII por orden alfabético y se les asignan números correlativos, que en la Tabla VIII permiten llegar sin esfuerzo a la fórmula estructural correspondiente. Es interesante conocer, por ejemplo, que el símbolo propuesto para la 2,2'-bipiridina es *bpy* y no *bipy*; o que aunque Cp representa al grupo ciclopentadienil (o ciclopentadienilo)  $C_5H_5$ , se recomienda no emplear Cp\* para designar al  $C_5Me_5$ , por el uso frecuente del asterisco con otros significados (estados excitados, actividad óptica, etcétera).

En cuanto a los capítulos, para el lector curioso en esta edición se utiliza "IR-" para distinguir los capítulos y secciones, estableciendo diferencias con la primera edición (1990) en la

que se empleaba el prefijo "I-". Las reglas de nomenclatura comienzan en el capítulo IR-5 (los primeros, IR-1 hasta IR-4, se ocupan de los aspectos generales de la nomenclatura, la gramática asociada, elementos químicos y fórmulas) y se extienden hasta el IR-11, dedicado a los sólidos. Este último ha experimentado pocas modificaciones respecto a la edición de 1990, salvo en el cambio de lugar en la obra, mientras que el capítulo anterior, el IR-10 sobre compuestos organometálicos, es la adición más importante a la presente edición, en la que se separa de los compuestos de coordinación. En este capítulo se concentran materias que deberían ser de enseñanza obligada en un curso superior de Química Inorgánica (por no hablar de las disciplinas específicas dedicadas al estudio de los Compuestos de Coordinación) pese a lo cual, con mucha frecuencia son sistemáticamente ignoradas en muchas de nuestras universidades. De modo muy especial destaco las excelentes secciones **Descripción de la geometría de coordinación** (IR-9.3.2), **Descripción de la configuración - distinción entre diastereoisómeros** (IR-9.3.3) y **Descripción de la configuración absoluta - distinción entre enantiómeros** (IR-9.3.4), necesariamente acompañadas de las reglas de la prioridad de los ligandos (IR-9.3.5).

No hay duda de que esta recopilación de recomendaciones de la IUPAC de 2005 sobre la Nomenclatura de Química Inorgánica es una necesaria obra de consulta y, de ahí, la importancia de disponer de una versión española tan cuidada y bien elaborada como la que han realizado los profesores M. A. Ciriano y P. Román. Pero antes de finalizar es procedente marcar algunas distancias con lo que, al fin y al cabo, pretende ser una *doctrina establecida* de uso obligado. Seleccionando sólo unos pocos puntos de discrepancia, entre los muchos que cualquier lector paciente de esta obra encontraría, haría mención a los siguientes:

- ¿Quién se tomará la molestia de entender (a fin de usar correctamente) las definiciones y representación escrita de *compuestos marcados específicamente y selectivamente?* (página 65)
- Siendo tan claro el significado de  $\eta^1$ , ¿por qué debe eliminarse? (IR-9.2.4.3). ¿Quién escribirá ciclo-2,4-dien-1-il- $\underline{C}^1$  (págs. 217 y 223) en vez de 1-ciclopentadienil?
- La definición que propone la IUPAC del término *metalloceno* excluye a no pocos compuestos considerados habitualmente como tales, ya que con esta definición (página 226 y siguientes) sólo poseen el *linaje* suficiente para merecer tal denominación los que tienen una estructura regular de tipo sándwich, análoga a la del ferroceno. No son metallocenos para la IUPAC los compuestos de uranio  $UCp^1_3$ , ni tampoco muchos de los  $M(\eta^5-C_5Me_5)_2$  de los metales alcalino-térreos. ¿Por qué el  $Mg(\eta^5-C_5Me_5)_2$  sí es un metalloceno y en cambio los análogos de Ca, Sr y Ba (angulares) no?

Como antes se decía, existen infinidad de situaciones de esta clase, no pocas de las cuales, estrictamente hablando, van en contra del sentido común. Como en muchas otras ocasiones de la vida ordinaria, es imposible –además de contraproducente– regular hasta el más nimio detalle. Por eso, también como en la vida, se recomienda al usuario de las normas prudencia y disciplina, pero también se le encarece a que, de cuando en cuando, disfrute del placer de hacer caso omiso de ellas y transgredir el orden establecido.

Remitido por: **Ernesto Carmona Guzmán**  
Catedrático de Química Inorgánica, Universidad de Sevilla



## 37th Inorganic Reaction Mechanisms Group Meeting - 37IRMGM

(9–12 January 2008 in the University of Barcelona)

The study of the reaction mechanisms in Main Group, Coordination, Supramolecular, Bioinorganic, and Organometallic Chemistry is a firmly established field in Inorganic Chemistry. Recent advances in kinetic instrumentation and experimental procedures for the study of reaction intermediates, as well as the development of powerful computational procedures, facilitate a more comprehensive understanding of the intimate details of the different types of reactions.

Every year the Inorganic Reaction Mechanisms Group of the Royal Society of Chemistry, in cooperation with a European University, organizes a Meeting dedicated to studies on the mechanistic aspects of reactions in Inorganic Chemistry. The 37th IRMGM will be held in Barcelona from the 9th to the 12th of January 2008 and is presented as a forum for the discussion of recent results in the field. A useful meeting point for people willing to find partners for complementary collaborative work will so be provided, and the currently active subjects in the field will be discussed.

### Contact

C-e: [irmgm2008@ub.edu](mailto:irmgm2008@ub.edu)

### Our Sponsors

- Facultat de Química (Barcelona)  
[www.ub.edu/quimica](http://www.ub.edu/quimica)
- Real Sociedad Española de Química  
Grupo Especializado: Química Inorgánica, QIN  
[www.rseq.org/qin.htm](http://www.rseq.org/qin.htm)
- Afora  
[www.afora.es](http://www.afora.es)
- Linde  
[www.abellolinde.es](http://www.abellolinde.es)
- Trallero and Schlee  
[www.tralleroschlee.com](http://www.tralleroschlee.com)
- Applied Photophysics  
[www.photophysics.com](http://www.photophysics.com)
- Hi-Tech Scientific  
[www.hi-techsci.com/index.html](http://www.hi-techsci.com/index.html)
- Bio Logic Science Instruments  
[www.bio-logic.info](http://www.bio-logic.info)

COMISIONES  
DE SERVICIO<sup>1</sup>  
INDEFINIDAMENTE



clientes  
particulares  
+  
autónomos  
comercios<sup>2</sup>  
inmigrantes  
accionistas<sup>3</sup>  
universitarios

Queremos  
ser tu banco

 **Santander**  
EL VALOR DE LAS IDEAS

[gruposantander.es](http://gruposantander.es)

(1) Comisiones no financieras. Beneficio de carácter no contractual. Consulta las condiciones y requisitos en las Bases disponibles en las Oficinas Santander o en [www.gruposantander.es](http://www.gruposantander.es)  
(2) Personas físicas o jurídicas que realicen una actividad de comercio minorista con una facturación inferior a 2 millones de euros.  
(3) Accionistas personas físicas que sean titulares y tengan depositadas en el Banco un mínimo de 500 acciones Santander.

# By always listening, Sigma-Aldrich delivers



No one understands your laboratory and research needs more than Sigma-Aldrich, because no one listens better.

By appreciating your individual requirements, our customized approach delivers highly innovative solutions in order to ensure your expectations are always met.

Renowned for providing the highest levels of service and science, we also

understand the need to control costs and maintain quality.

With a product line extending from the most frequently used solvents and reagents to the rarest chemical and biological specialties – you can count on us!

By listening to you, Sigma-Aldrich has changed. Why not hear how we can better meet your needs?



**SIGMA-ALDRICH**