

ANALES DE QUÍMICA

Revista de la Real Sociedad Española de Química

Segunda época

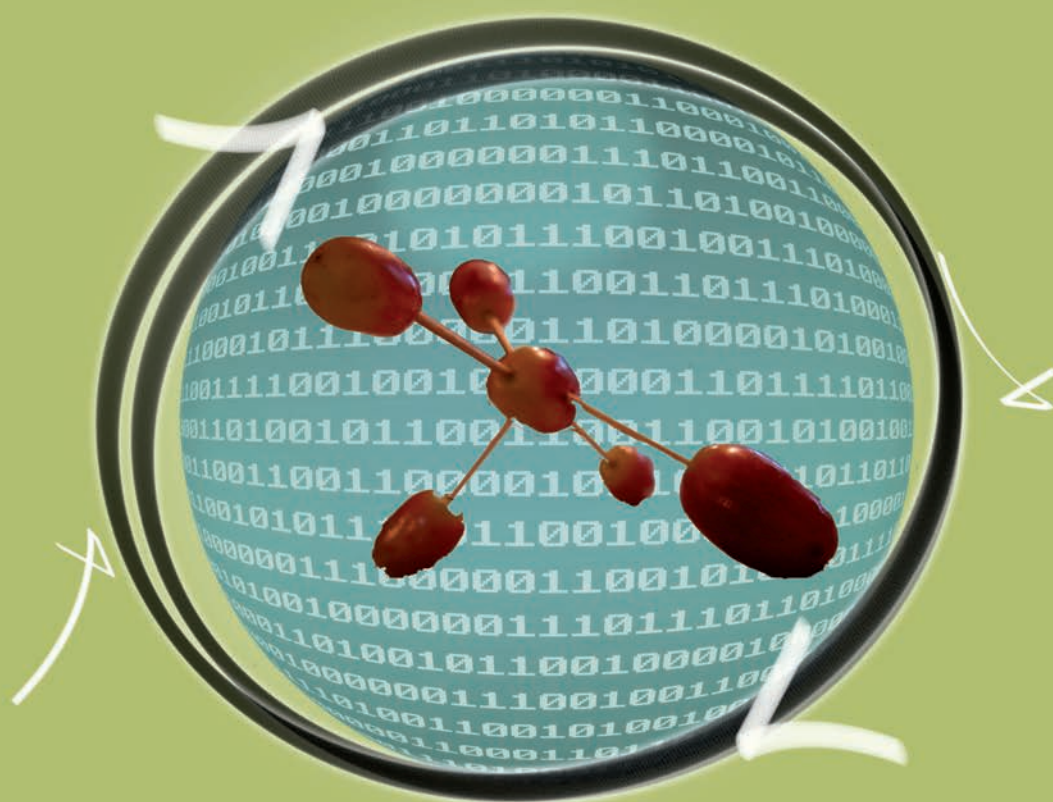
www.rseq.org/anales

Volumen 104

Número 2

Abril-Junio 2008

Páginas 85-168



CATÁLISIS HOMOGÉNEA

ISSN 1575-3417

ARTÍCULO DE PORTADA

G. Ujaque
Modelización molecular en
catálisis homogénea

QUÍMICA Y MEDIO AMBIENTE

R. Mestres
La química en la mitigación del
cambio climático. Reducción de
la generación de CO₂

AULA Y LABORATORIO

F. I. de Prada y A. Apaolaza
Las aleaciones amorfas se
introducen en el aula

Entidades
Colaboradoras



Socios
Corporativos

- Aldrich Química
- Bruker
- DuPont
- Feique
- Fundación 3M
- 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 C. Carretero González
M.^a Ángeles Monge Bravo
Pedro J. Pérez Romero
José Manuel Pingarrón Carrazón
Miguel Ángel Sierra Rodríguez

Ex-Presidente

Luis Antonio Oro Giral

Presidentes de Secciones Territoriales

Alicante
Miguel Yús Astiz

Aragón
Concepción Gimeno Floría

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
Vacante

La Rioja
Pedro J. Campos García

Madrid
Otilia Mó Romero

Málaga
Juan Teodomiro López Navarrete

Navarra
Vacante

País Vasco
M.^a Dolores Badía Urrestarazu

Salamanca
Miguel 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.^a Resa Díaz de Otazu

Coloides e Interfases Roque Hidalgo Álvarez

Cristalografía y Crecimiento Cristalino Santiago García Granda

Didáctica e Historia Pilar Escudero González

Electroquímica Enrique Brillas Coso

Física Atómica y Molecular Gustavo García Gómez Tejedor

Física del Estado Sólido Xavier Obradors Berenguer

Fotoquímica Fernando Castaño Almendral

Hidratos de Carbono José Luis Chiara Romero

Nanociencia y Materiales Moleculares David Amabilino

Polímeros José Manuel Pereña Conde

Química Agrícola M.^a Luisa González San José

Química del Estado Sólido Teófilo Rojo Aparicio

Química Inorgánica Jaime Casabó Gispert

Química Orgánica Rafael Suau Suárez

Química Organometálica Javier Cabeza de Marco

Química Productos Naturales Alejandro Fernández Barrero

Química, Historia y Sociedad Pascual Román Polo

Reología Antonio Santa María Ibarburu

Resonancia Magnética Nuclear Miquel Pons Vallés

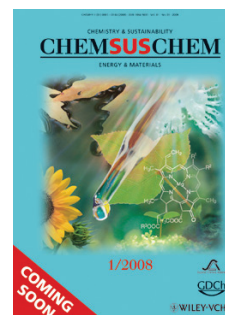
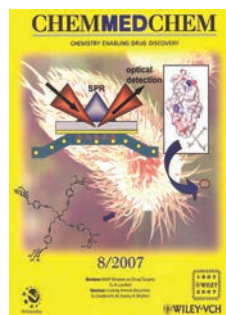
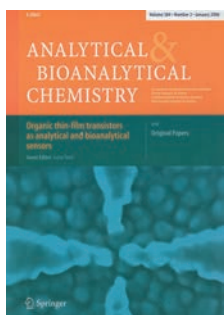
Termodinámica Jaime Amorós Arnau

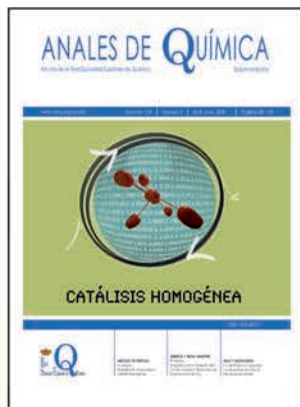
Representantes

ANQUE Baldomero López Pérez

RSEF Enrique López Cabarcos

Revistas patrocinadas por la Real Sociedad Española de Química





SUMARIO

La Química Computacional se ha convertido en una herramienta indispensable para comprender la reactividad química y los procesos catalíticos a nivel molecular.

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 Ángeles 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

IES 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

Centauro 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

Editorial / Pascual Román Polo 88

Investigación Química

Modelización molecular en catálisis homogénea / Gregori Ujaque 89–96

Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos ordenados funcionalizados con grupos metilo y su aplicación como soportes en la inmovilización de lipasa / Elías Serra, Rosa M. Blanco, Isabel Díaz 97–103

Reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio y su aplicación a la síntesis de tioéteres aromáticos / Manuel A. Fernández 104–110

Defectos metalúrgicos generados por la presencia de gases en el metal fundido / Aitor Loizaga, Jon Sertucha, Ramón Suárez 111–119

Química y Medio Ambiente

Biosorción de metales pesados por algas marinas: posible solución a la contaminación a bajas concentraciones / Norma A. Cuizano, Abel E. Navarro 120–125

La química en la mitigación de cambio climático. Reducción de la generación de CO₂ / Ramón Mestres 126–133

Aula y Laboratorio de Química

Metodologías activas en el marco del EEES: aprendizaje cooperativo basado en trabajos de equipo coordinados / Luis E. Ochando, Rosendo Pou, Rosa García-Lopera, José R. Bertomeu 135–139

Las aleaciones amorfas se introducen en el aula / Fernando I. de Prada, Alberto Apaolaza 140–145

Historia de la Química

La historia de la química: pequeña guía para navegantes. Parte II: libros, revistas, sociedades, centro de investigación y enseñanza / José Ramón Bertomeu Sánchez, Antonio García Belmar 146–153

Noticias de la RSEQ, Científicas Relevantes y Reseña de Libro

Noticias de la RSEQ / Premios de la RSEQ 2008 • La Facultad de Químicas de la Universidad de Castilla la Mancha se une a la celebración del año de la Ciencia con la construcción de un sistema periódico “gigante” (Ciudad Real, 21/12/2007) • Jornada de Presentación de Grupo Especializado de la RSEQ *Química de los Productos Naturales* (Madrid, 11/02/2008) • Tercera reunión de la red europea de jóvenes químicos (EYCN) • Publicado el libro *Coordination Chemistry* del profesor Joan Ribas (Wiley-VCH, marzo de 2008) • Margarita Altable premio a la mejor Tesis Doctoral 2006/07 de la sección Territorial de Madrid • Entrega del Premio “Calidad de Innovación Docente” del Consejo Social de la Universitat de València al Proyecto de Innovación Educativa de Primer Curso de la Facultat de Química (Valencia, 21/05/2008). 154–162

Noticias Científicas Relevantes 163–165

Reseña de Libro 166

EDITORIAL



El día 3 de abril de 2008, la revista *Nature* publicaba tres artículos de gran impacto científico y social relacionados con las investigaciones sobre la responsabilidad del humo del tabaco en el desarrollo del cáncer de pulmón –la principal causa de muerte por cáncer en el mundo, con más de un millón de casos diagnosticados cada año–. El tabaco es el responsable del cáncer de pulmón en el 85% de los tumores; el resto tiene su origen en factores ambientales y ocupacionales. Según publicaba la revista *Nature*, existe predisposición genética a desarrollar un cáncer de pulmón; la clave se halla en una región del cromosoma 15q25 relacionada con la susceptibilidad a la nicotina, donde se hallan tres genes: CHRNA3, CHRNA4 y CHRNA5, que son receptores del alcaloide. En dos de estos trabajos, han participado centros de investigación españoles de Andalucía, Aragón, Cataluña y Navarra. El doctor Antonio Agudo del Instituto Catalán de Oncología (ICO), que ha participado activamente en uno de los trabajos, mencionaba que:

"Si alguien tiene esta modificación genética significa que tiene un 30% más de riesgo de sufrir cáncer. Esto es muy poco, ya que alguien que ha fumado un paquete al día durante 15 años incrementa su riesgo de sufrir cáncer en un 1.500%. Por ello, la mejor prevención sigue siendo dejar de fumar".

El 31 de mayo se celebra el Día del No Fumador (Día Mundial Sin Tabaco, WNTD, en sus siglas inglesas), fecha designada por la Asamblea Mundial de la Salud en 1989 para animar a los fumadores a dejar el hábito del tabaco y, por otra parte, para ampliar el conocimiento del público sobre el impacto que tiene el tabaco en la salud. El tabaco es la segunda causa de muerte en el mundo. Está comprobado que la mitad de las personas que fuman actualmente de forma regular –unos 650 millones de personas, casi el 10% de la humanidad– morirán finalmente de forma prematura a causa del tabaco. El objetivo de la Organización Mundial de la Salud (OMS) es evitar 3,5 millones de muertes al año causadas por el tabaquismo y los problemas de salud relacionados con él. En 2008, el Día Mundial sin Tabaco ha estado dedicado a la juventud libre de tabaco. Mientras la industria tabacalera intensifica sus esfuerzos para captar a los jóvenes, potenciales consumidores de tabaco de por vida, la salud de un porcentaje elevado de la juventud del mundo está seriamente amenazada por sus mortales productos.

Los efectos nocivos del tabaco dependen de las sustancias químicas contenidas en la hoja de tabaco, el papel de los cigarrillos y los aditivos durante su combustión. Dependiendo de los autores se citan entre 4.500 y 5.500 sustancias químicas diferentes, de entre ellas, se pueden destacar cinco: i) la nicotina, alcaloide del tabaco, que produce mayor dependencia que la cocaína y la heroína; ii) el monóxido de carbono, gas procedente de la combustión incompleta del tabaco, del papel y los aditivos, que tiene la capacidad de bloquear la acción transportadora de la hemoglobina en la función respiratoria; iii) los gases irritantes, que afectan al aparato respiratorio, el aparato circulatorio y la epidermis; iv) las sustancias cancerígenas, detectadas en el humo del tabaco, como el benzopireno, que se forman durante la combustión del tabaco o del papel de los cigarrillos; y v) el alquitrán, un residuo negro y pegajoso que obstruye los pulmones y afecta a la respiración, compuesto por miles de sustancias químicas, algunas de las cuales se consideran carcinogénicas o están clasificadas como residuos tóxicos. Entre las sustancias que componen el alquitrán del tabaco, se encuentran hidrocarburos aromáticos policíclicos, aminas aromáticas y compuestos inorgánicos.

El número de sustancias químicas presentes en el tabaco, el papel y los aditivos añadidos por las empresas tabaqueras depende de las técnicas utilizadas para su análisis y detección. En un interesante artículo publicado en 2005 en la revista *Analytica Chimica Acta* sobre el análisis del humo de los cigarrillos por la técnica espectrometría de masas ionociclónica con transformada de Fourier-Ionización por desorción láser (LDI-FTICRMS) los autores citan más de 4.700 sustancias identificadas y más de 100.000 no identificadas. Ante esta situación los químicos no podemos permanecer indiferentes y mirando hacia otro lado, como si el problema no fuera con nosotros. Hay que recordar que la IUPAC cuenta entre sus ocho divisiones con la División de Química y Salud Humana (VII). Además, en los planes de estudio actuales y futuros se contemplan asignaturas como: Química verde, Química medioambiental, Contaminación, Química médica y otras relacionadas con el medioambiente, el desarrollo sostenible y la salud humana.

En nombre de la Comisión de Publicaciones hago llegar nuestras felicitaciones más cordiales a los profesores e investigadores que han sido galardonados y reconocidos por su labor investigadora con los premios de la Real Sociedad Española de Química del año 2008. En especial, al profesor Pablo Espinet, Premio a la Investigación y Medalla de la RSEQ y a los investigadores premiados en las áreas de Ingeniería Química (Prof. Juan José Rodríguez), Química Analítica (Prof. Miguel de la Guardia), Química Física (Prof. Agustín Lledós), Química Inorgánica (Prof. María Vallet), Química Orgánica (Prof. Miguel Ángel Molina) y Química y Medio Ambiente (Prof. Juan José Lucena); a los cuatro investigadores noveles (Dr. Ricardo Castarlenas, Dr. Eugenio Vázquez, Dra. Cristina Nevado y Dra. Carmen García Ruiz); y a los profesores Klaus Müllen (Premio Elhuyar-Goldschmidt), Gérard Férey (Premio Catalán-Sabatier) y Maurizio Prato (Premio González-Ciamician). Hacemos extensivo nuestro agradecimiento a las firmas, empresas e instituciones que, con su patrocinio, hacen posible la convocatoria anual de estos premios. En la sección de *Noticias de la RSEQ*, se presenta una amplia reseña sobre la actividad científica y profesional de los premiados, junto con otras noticias de interés.

Pascual Román
Editor General

Modelización molecular en catálisis homogénea

Gregori Ujaque

Resumen: La modelización molecular ha evolucionado de tal forma que actualmente es una de las herramientas más comúnmente utilizadas para el análisis de la reactividad química y la catálisis homogénea. Esto es principalmente debido tanto al enorme aumento de la potencia de cálculo como a que los químicos computacionales son capaces de abordar estudios prácticos para el químico experimental. El análisis de la reactividad a nivel molecular es su gran ventaja. En este artículo se describen de forma general los factores más relevantes de la modelización molecular para procesos en catálisis homogénea.

Palabras clave: Modelización Molecular, Química Computacional, Química Teórica, Compuestos Organometálicos, Catálisis Homogénea.

Abstract: Molecular Modelling has become so functional that nowadays is generally utilized for the study of chemical reactivity and homogeneous catalysis. This is mainly due to both the increase in the computational power and the fact that computational chemists are now able to undertake practical studies for experimental chemists. The analysis at molecular level of the reactivity is its major advantage. This article performs a general description of the main features of molecular modelling in homogeneous catalysis.

Keywords: Molecular Modelling, Computational Chemistry, Theoretical Chemistry, Organometallic Compounds, Homogeneous Catalysis.

1. Introducción

La Modelización Molecular se ha convertido en una herramienta muy útil cada vez más utilizada por los químicos en general.^[1,2,3] Su objetivo principal consiste en representar la realidad a través de modelos computacionales. Los modelos que se utilizan o seleccionan dependen en gran medida de cual es el problema químico que se pretende analizar y el grado de precisión que se quiere obtener en los resultados. El caso que aquí nos ocupa es la Modelización Molecular asociada a la Catálisis Homogénea.

El impacto de la Catálisis Homogénea tanto a nivel académico como industrial es incuestionable.^[4] El principal objetivo de la investigación en este campo consiste en la obtención de catalizadores más eficientes. En este sentido la química computacional puede jugar (y está jugando) un papel muy destacado;^[5,6,7] su importancia radica en el hecho de poder analizar una reacción química desde el punto de vista molecular. Esto le confiere un gran poder predictivo facilitando tanto el diseño racional de nuevos catalizadores como la propuesta de modificaciones sobre los ya existentes para mejorar sus propiedades (selectividad, rendimiento, etc.).

Las herramientas de la química computacional son muy variadas y su selección depende en gran medida de cual sea el objetivo perseguido. Para el caso de la Catálisis Homogénea, generalmente, consiste en el análisis de mecanismos de reacción utilizando principalmente los métodos de la mecánica cuántica, con la ayuda también de métodos basados en la mecánica molecular. En los siguientes apartados se hace una descripción genérica de los métodos teóricos habitualmente utilizados y posteriormente, se muestra la forma de abordar el estudio de mecanismos de reacción a través de diversos ejemplos en los que ha trabajado nuestro grupo de investigación.



G. Ujaque

Universitat Autònoma de Barcelona
 Dep. Química, 08193, Cerdanyola del Vallès, Barcelona
 C-e: gregori@klingon.uab.es
 Recibido: 10/04/2008. Aceptado: 19/05/2008.

2. La química computacional aplicada a la catálisis

La estrategia que se utiliza generalmente para el estudio de mecanismos de reacción y ciclos catalíticos en química computacional consiste en el análisis de la superficie de energía potencial (SEP). La SEP representa la energía potencial de un sistema en función de sus coordenadas nucleares. La exploración de esta superficie (su análisis topológico) permite localizar puntos estacionarios que corresponden con mínimos (reactivos, intermedios, productos) y lo que es más importante con puntos de silla (que corresponden con estados de transición), los cuales no se pueden caracterizar experimentalmente. En la Figura 1 se hace una representación esquemática, ya que para sistemas poliatómicos esta superficie es multidimensional.

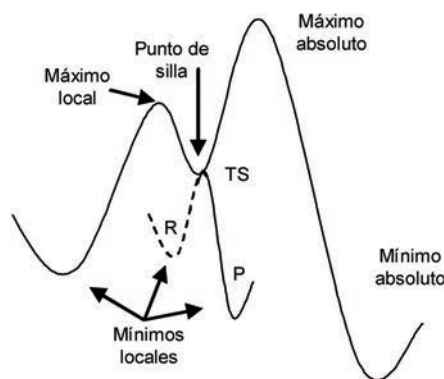


Figura 1. Tipos de puntos estacionarios en una superficie de energía potencial (SEP). TS = estado de transición.

Para construir la SEP y poder analizarla primero hay que seleccionar los parámetros que definen esta superficie y que se dividen fundamentalmente en: a) metodología para calcular la energía potencial, b) modelo del sistema químico a estudiar. La selección de estos parámetros definirán la "calidad" de la SEP y por tanto su fiabilidad y validez para el análisis.

2.1. Cálculo de la energía potencial

Para poder determinar la SEP hay que decidir que método se utiliza para calcular la energía potencial del sistema. En función del método seleccionado el coste computacional será muy diverso. De forma muy general pueden separarse dos

grupos, los basados en la mecánica cuántica^[8] (en inglés QM) mucho más costosos computacionalmente y los basados en la mecánica molecular^[9] (MM) mucho más baratos. Este último, a pesar de su bajo coste computacional y de su gran utilidad, especialmente para compuestos orgánicos y biomoléculas, no es apropiado para estudiar reactividad (donde hay rotura y formación de enlaces) ni compuestos de metales de transición (debido a las dificultades asociadas a la descripción de los centros metálicos).^[10] Sin embargo, se ha desarrollado un tercer grupo de métodos que combinan la mecánica cuántica con la mecánica molecular, y que permiten el estudio de sistemas con un tamaño significativamente mayor que la mecánica cuántica sola con un aumento en el coste computacional relativamente pequeño. Estos son los denominados métodos híbridos mecánica cuántica / mecánica molecular (MC/MM; QM/MM en inglés).^[11]

2.1.1. Métodos basados en la Química Cuántica (QM)

El concepto de SEP surge de la aproximación de Born-Oppenheimer que consiste en separar los movimientos electrónico y nuclear. Esto es posible si se considera que la masa del electrón es mucho más pequeña que la del núcleo y su velocidad es mucho mayor; es como suponer que la estructura electrónica de la molécula se adapta instantáneamente a cualquier reorganización nuclear. De esta manera se puede calcular por separado la energía electrónica y la nuclear, la suma de las cuales corresponde a la energía potencial. La representación de esta energía potencial en función de las coordenadas nucleares es lo que se conoce como SEP (Figura 1). La energía de repulsión nuclear se calcula de manera clásica como la energía de repulsión entre las cargas positivas de los núcleos. La energía electrónica, en cambio, puede obtenerse a través de dos métodos diferentes: uno que se fundamenta en la teoría de orbitales moleculares (basados en la función de onda) y otro que considera la teoría del funcional de la densidad (basados en la densidad electrónica; en inglés *density functional theory* "DFT").

2.1.1.1. Métodos basados en la función de onda

Los métodos que realizan el cálculo de la energía electrónica mediante la función de onda lo hacen resolviendo la ecuación de Schrödinger. Para ello se basan en el método Hartree-Fock (HF), el cuál permite optimizar la energía y una función de onda para el sistema.^[8] Cabe destacar en este punto los trabajos del Prof. Hoffmann (Premio Nobel de Química, 1981) sobre el método de Hückel extendido que permitió desarrollar en los años 60 conceptos que siguen siendo útiles en la química organometálica actual.^[12]

El método HF presenta el inconveniente de que no considera la correlación electrónica (que es especialmente significativa en los sistemas organometálicos). Posteriormente aparecieron una serie de métodos denominados post-HF que mejoran los resultados al introducir la correlación electrónica. Algunos de estos métodos son MP2 (*Møller-Plesset*), CASSCF (*complete active space self-consistent field*), CCSD(T) (*coupled cluster*), CASPT2 (*complete active space perturbation theory*), etc. El inconveniente que presentan estos métodos es que aumentan mucho el tiempo de cálculo (más cuanto más exacto es el método) haciendo viables únicamente estudios sobre sistemas con un número de átomos relativamente reducido (20–30 átomos).

2.1.1.2. Métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT)

Los métodos que realizan el cálculo electrónico mediante la densidad electrónica se basan en la teoría del funcional de la densidad (teoremas de Hohenberg-Kohn).^[13] La gran ventaja de estos métodos respecto a los métodos post-HF reside en que además de introducir la correlación electrónica son bastante más rápidos desde el punto de vista computacional para resultados con un nivel de precisión similar. Probablemente estos han sido los motivos principales de su rápida implantación dentro de la comunidad de químicos computacionales.

La utilización de los métodos DFT presenta el problema de que la función que relaciona la densidad y la energía (funcional de la densidad) se desconoce. Esto ha dado lugar a diferentes tipos de métodos DFT que se basan en diferentes expresiones para obtener energía. La primera representación de la energía en función de la densidad electrónica fue descrita en 1965 y se conoce con el nombre de LDA (*local density approximation*).^[14] A partir de 1980 se formularon nuevas expresiones que relacionan la energía con la densidad y con la primera derivada de la densidad respecto a la posición, que se conocen como métodos GGA (*generalized gradient approximations*). Dentro de este grupo pueden citarse BP86, BLYP, PBE, PBE1W, etc. Otro grupo de funcionales que ha aparecido más recientemente son los que reciben el nombre de meta-GGA que además de incluir la densidad y la primera derivada también incluyen términos de mayor orden. Algunos funcionales se conocen por las siglas BB95, mPWB95, TPSS, VSXC, etc. También se han desarrollado los denominados métodos híbridos, donde la expresión de la energía se obtiene introduciendo una parte del intercambio exacto Hartree-Fock. Entre estos funcionales pueden citarse B3LYP, B3P86, MPW1K, etc. Cabe señalar que el funcional B3LYP^[15] es el más utilizado hasta la fecha debido a los resultados satisfactorios que ha generado para sistemas químicos diversos.^[16] Más recientemente se han desarrollado los denominados funcionales híbridos meta-GGA; por ejemplo B1B95, TPPSh, M05, M06, etc.

2.1.1.3. Funciones de base

Otro aspecto que también condiciona la energía potencial para los métodos QM (y por tanto también para los métodos QM/MM que se describirán a continuación) es el conjunto de funciones de base que se selecciona para describir el sistema. La función de onda que permite definir y estudiar el sistema no es conocida *a priori*. Por tanto lo que se hace es definir una función de onda a partir de una serie de funciones matemáticas que se denominan funciones de base. Estas funciones de base son funciones matemáticas que representan los orbitales de cada átomo. La combinación de estas funciones da lugar a los orbitales moleculares que configuran la estructura electrónica del sistema. Un mayor número de funciones de base permite representar los orbitales de una forma más precisa; el inconveniente es que dicho aumento implica un mayor coste computacional ya que la función de onda es función de todas las funciones de base.

La descripción de átomos pesados se puede hacer utilizando pseudopotenciales (por ejemplo lanl2dz, SDD, etc.). En estos casos un potencial efectivo describe todos los electrones localizados en el *core*, mientras que los electrones de valencia

son descritos mediante funciones de base. Esta descripción permite un aumento en la velocidad de cálculo y a la vez una mejor descripción del comportamiento de estos electrones incluyendo efectos relativistas. El conjunto de funciones de base o el uso de pseudopotenciales dependerá de los elementos que se han de describir así como de las características de la molécula en su conjunto.

2.1.2. Métodos híbridos QM/MM

En los apartados anteriores se han comentado de forma muy general los métodos más comúnmente utilizados por los químicos teóricos para la determinación de la energía potencial basados en la mecánica cuántica. Otros métodos, como los de mecánica molecular, basan su descripción del sistema químico en parámetros puramente clásicos (fuerzas electrostáticas, de torsión, van der Waals, etc.) con la gran ventaja de que realizan los cálculos con mucha mayor rapidez, pero con los inconvenientes de que no permiten estudiar la reactividad ni describir apropiadamente los centros metálicos.^[10] Una solución ingeniosa para tratar sistemas de tamaño mayor consiste en la combinación de ambos métodos: métodos híbridos QM/MM.^[11,17] Otra vía que está evolucionando muy satisfactoriamente dentro de los métodos cuánticos consiste en la utilización de métodos de escalado lineal (*linear scaling methods*). Éstos permiten abordar sistemas de gran tamaño con mayor rapidez y una eficacia similar a los métodos cuánticos anteriormente descritos.^[18]

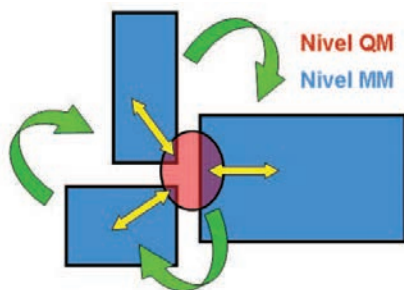


Figura 2. Representación esquemática de las particiones QM y MM. Las flechas indican las interacciones descritas por este método.

Los métodos QM/MM consisten en separar el sistema químico en dos regiones, una de las cuales se describe utilizando los métodos de la mecánica cuántica (QM), y la otra mediante los métodos de la mecánica molecular (MM, Figura 2). Los más utilizados en catálisis homogénea son los métodos IMOMM^[19] y ONIOM.^[20] En general, a la hora de dividir el sistema la región QM engloba la parte activa de la molécula (aquella que contiene el centro metálico y/o en la que se están formando y rompiendo enlaces) y el resto se incluye en la parte MM. Las principales dificultades que se encuentran en la aplicación de esta metodología son por un lado decidir que región del sistema se incluye en la parte QM y que región en la MM, y por otro, seleccionar el método que describe la unión entre las partes QM y MM. Lo conveniente en el primer caso es realizar una serie de pruebas para comprobar cual es la región mínima necesaria que se ha de describir a nivel QM. Con respecto al método que describe la unión entre las partes QM y MM, a pesar de que existen diversos esquemas que son conceptualmente diferentes los resultados no dependen generalmente del esquema seleccionado. Si la unión QM-MM está lo suficientemente lejos de la parte reactiva en principio

no debería afectar a los resultados obtenidos. De hecho, el esquema a utilizar viene generalmente definido por el programa que se emplea para realizar los cálculos.

2.2. Selección del Modelo Químico

Además de la metodología que se utiliza para determinar la energía potencial (que suele llamarse "nivel de cálculo"), el otro factor determinante para el coste computacional es el tamaño del sistema que quiere estudiarse. A pesar del gran aumento que ha habido con respecto a la potencia de cálculo, la gran mayoría de sistemas que se utilizan como catalizadores en catálisis homogénea (complejos de metales de transición) son demasiado grandes para ser descritos en su totalidad mediante los métodos teóricos expuestos en el apartado 2.1.1. Así, para abordar el estudio de los compuestos de los metales de transición y su aplicación en catálisis homogénea suelen utilizarse dos estrategias diferentes, en función de cuales sean los objetivos del estudio:

(a) La estrategia más utilizada consiste en reducir el tamaño del sistema real utilizando un sistema modelo. Esta simplificación se lleva a cabo sustituyendo partes de la molécula que en principio no intervienen directamente en la reacción por otras más reducidas (cuya influencia sobre el mecanismo se prevé menor). Por ejemplo, en el caso de la reacción de dihidroxilación de olefinas catalizada por $\text{OsO}_4 \cdot (\text{DHQD})_2\text{PYDZ}$ se utilizó un sistema modelo como el que se muestra en la Figura 3. En este caso la amina enlazada al OsO_4 (bis-dihidroquinidina-piridazina) fue sustituida por NH_3 . En general, una de las modelizaciones más utilizadas en compuestos organometálicos es la sustitución de las fosfinas reales por PH_3 o PMe_3 .

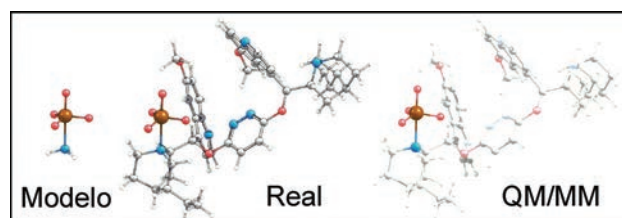


Figura 3. Sistemas modelo, real y QM/MM (color / transparente) para el catalizador $\text{OsO}_4 \cdot (\text{DHQD})_2\text{PYDZ}$.

(b) Hay situaciones en las que la sustitución de los ligandos por modelos no permiten abordar algunos tipos de estudios. Esto es lo que suele pasar, por ejemplo, cuando se intenta estudiar la catálisis asimétrica. En estos casos los centros quirales pueden que se encuentren alejados del núcleo metálico, lo que provoca que desaparezcan al realizar la modelización impidiendo el estudio de la enantioselectividad. Una forma de superar esta situación consiste en la utilización de los métodos QM/MM anteriormente descritos. Esta metodología permite tratar los sistemas "reales" sin reducir su tamaño. En la Figura 3 se muestra una división de las partes QM y MM para el caso del catalizador $\text{OsO}_4 \cdot (\text{DHQD})_2\text{PYDZ}$.

La selección de cada uno de los factores que definen la SEP es fundamental para estudiar mecanismos de reacción ya que la validez del análisis posterior dependerá del rigor con el que se ha realizado dicha selección. Esta selección será característica de cada sistema teniendo también en cuenta el objetivo. Será diferente si se está buscando un mecanismo general (donde un sistema modelo habitualmente proporciona resultados adecuados), o si se está intentando descubrir las

particularidades que hacen que un sistema sea especialmente eficiente, o los motivos de la enantioselectividad en un proceso (en estos casos será necesario incluir el sistema completo). Por otro lado, también hay que llegar a un compromiso entre el tiempo de cálculo necesario y la precisión que se quiere obtener. Por tanto, la modelización sigue siendo un arte ya que no se dispone de una receta concreta.

3. Sistemas Modelo (Ciclos Catalíticos)

Una vez que se ha seleccionado el método de cálculo de la energía, las funciones de base y el modelo que se utilizará para describir el sistema químico la SEP ya queda definida. En este punto, para poder extraer la información sobre el mecanismo de reacción es necesario analizar su topología, lo que significa identificar los mínimos y puntos de silla que conectan dichos mínimos.

Cualquier reacción química conecta unos reactivos con unos productos siguiendo un camino de reacción (o coordenada de reacción). Este camino de reacción puede tener una o varias etapas. La identificación de estas etapas a través de sus mínimos (reactivos, intermedios y productos) y puntos de silla (estados de transición) es la que permite determinar el mecanismo para una reacción química. El análisis de la SEP además de proporcionar las geometrías para todas estas especies, también permite obtener sus energías. Esto es extremadamente útil ya que permite identificar las energías relativas de los intermedios y lo que es más importante, las de los estados de transición. El análisis de la SEP puede proporcionar varios caminos de reacción; de todos ellos se asume que la reacción transcurre por el de mínima energía.

A partir de este momento se ilustrarán los conceptos anteriormente expuestos a través de ejemplos. La reacción de dihidroxilación de olefinas mediante OsO_4 es un proceso muy eficiente, especialmente en su versión asimétrica. El mecanismo de esta reacción fue motivo de gran controversia: el Prof. Sharpless (Premio Nobel de Química, 2001), que fue el que desarrolló la reacción, propuso un mecanismo donde la etapa determinante pasaba por un intermedio con un ciclo de 4 miembros, ([2+2] en Figura 4), que posteriormente evolucionaba hacia la formación de un intermedio con un anillo de 5 miembros (intermedio C, Figura 4).^[21] El Prof. Corey (Premio Nobel de Química, 1990) en cambio, propuso un mecanismo donde el ciclo de 5 miembros se formaba directamente en una única etapa a partir de los reactivos.^[22] El estudio computacional de este mecanismo se realizó a nivel DFT sobre el sistema modelo que se presenta en la Figura 3.

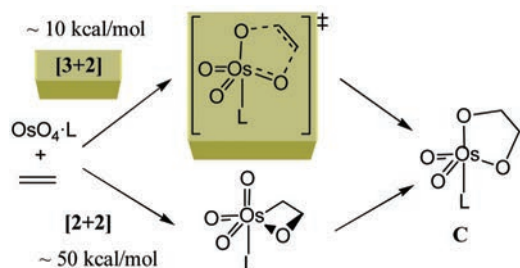


Figura 4. Análisis del mecanismo de reacción para la dihidroxilación de olefinas catalizada por $\text{OsO}_4 \cdot \text{L}$ en un sistema modelo ($\text{L} = \text{NH}_3$).

Los resultados de este estudio computacional mostraron que para el mecanismo [2+2] la barrera de reacción es aprox. 40 kcal/mol más elevada que para el mecanismo [3+2], lo

cual permitió descartar el primero.^[23] Además, se realizó el estudio en presencia y en ausencia de amina (NH_3 en el modelo), lo que permitió observar que la amina coordinada al centro metálico disminuye las barreras de reacción acelerando el proceso.

En el ejemplo anterior la química computacional fue decisiva para discriminar uno de los mecanismos de reacción. En el ejemplo siguiente permitió descubrir que el mecanismo clásico de isomerizaciones alílicas^[24] (ver Figura 5) es capaz de describir mejor la reacción de isomerización de alilaminas a enaminas catalizada por $[\text{Rh}(\text{BINAP})]^+$ que no el mecanismo propuesto ex profeso para dicha reacción denominado *N-triggered* (el cual mantiene el N coordinado al metal durante la reacción).^[25] El primer estudio computacional realizado apoyaba el mecanismo *N-triggered*.^[26] Sin embargo, un estudio computacional reciente ha demostrado que el mecanismo de transferencia alílico es más adecuado.^[27]

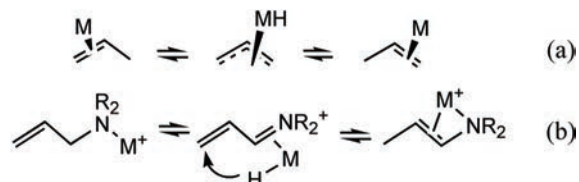


Figura 5. Mecanismos de isomerización de enaminas: (a) alílico clásico, (b) *N-triggered*.

El estudio computacional se llevó a cabo utilizando un sistema modelo: $\text{Rh}(\text{PH}_3)_2$ como catalizador, NH_3 como amina, y $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ como alilamina. El análisis de la SEP para este sistema modelo permitió obtener los perfiles de reacción para cada uno de los mecanismos anteriormente comentados (Figura 6). Dicho análisis muestra claramente que el mecanismo que transcurre a través de una transferencia alílica es claramente más favorable que el mecanismo *N-triggered*. La barrera de energía para el primer mecanismo es inferior a 30 kcal/mol, mientras que para el segundo supera las 60 kcal/mol. El primer estudio computacional sólo identificaba los intermedios de reacción para el mecanismo *N-triggered*, pero no los estados de transición; la Figura 6 muestra que estos intermedios (2N(S) y 3N(S)) poseen energías razonables, lo que condujo a sus autores a proponer que dicho mecanismo podía ser factible.^[26] Este ejemplo ilustra la

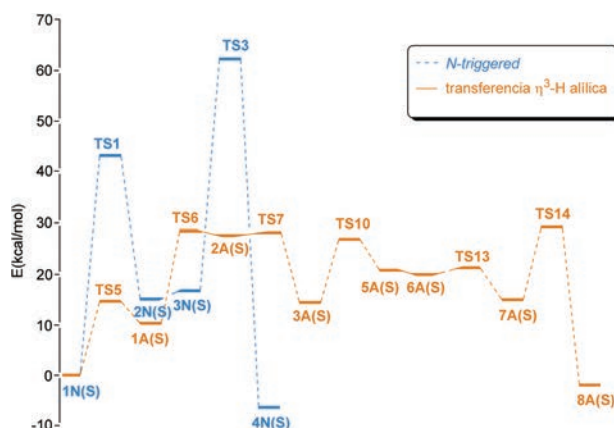


Figura 6. Perfiles de reacción para los mecanismos *N-triggered* (azul) y alílico (naranja) para la isomerización de alilaminas a enaminas catalizadas por $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_2]^+$.

importancia de identificar los estados de transición para un mecanismo de reacción ya que sus posiciones en la SEP acaban determinando la viabilidad o no de un mecanismo de reacción. Hay que señalar también que el mecanismo de transferencia alílica finalmente propuesto para este sistema sigue empezando con la coordinación del reactivo al centro metálico a través del grupo amina, concordando por tanto con los datos experimentales.

La información contenida en la SEP para esta reacción se "traduce" en el ciclo catalítico que se presenta en la Figura 7. En el ciclo catalítico no se incluyen todas las etapas del mecanismo de reacción, sino sólo aquellas que son más relevantes.

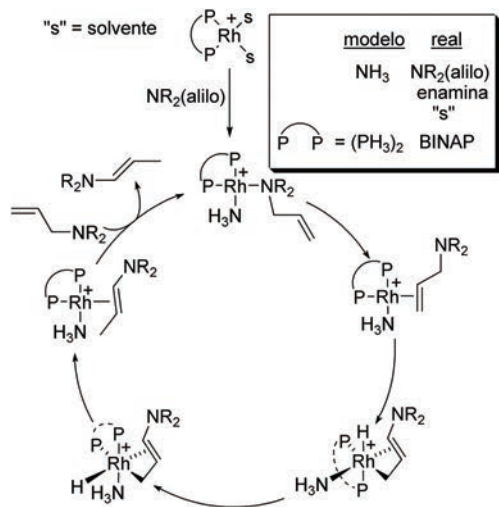


Figura 7. Ciclo catalítico propuesto para la isomerización de alilaminas a enaminas catalizadas por Rh.

En resumen, la utilización de modelos del sistema químico es la alternativa más común en modelización molecular ya que proporciona información relativa al mecanismo de reacción de otra forma difícilmente accesible. Así, permite identificar etapas que son esquivas a los métodos experimentales o una mejor interpretación de los propios datos experimentales como sucede con el segundo ejemplo expuesto. También le confiere un gran carácter predictivo en aquellas situaciones en las que los cálculos teóricos preceden y guían los progresos experimentales.

4. Sistemas "Reales" (Catálisis Asimétrica)

En el apartado anterior se han comentado ejemplos donde los sistemas modelo son suficientes para conseguir una explicación satisfactoria de los mecanismos de reacción. Sin embargo, hay casos en los que dichos sistemas modelo no son suficientes como suele suceder en la mayoría de casos relacionados con la catálisis asimétrica. En estos casos, se ha de considerar el sistema completo (sistema "real") y su tamaño suele ser demasiado grande para ser tratado por los métodos de la química cuántica únicamente. Una solución elegante a este problema es la aplicación de métodos híbridos QM/MM.

Por ejemplo, en el apartado anterior se ha descrito cómo el estudio computacional sobre un sistema modelo permitió esclarecer el mecanismo de reacción para la dihidroxilación de olefinas catalizadas por OsO₄·(DHQD)₂·PYDZ. En este apartado se muestra el estudio del origen de la enantioselectividad utilizando un método QM/MM sobre el sistema "real".

La partición del sistema en las regiones QM y MM se reali-

zó siguiendo la que se muestran en la Figura 3. La región QM es análoga a la utilizada en el sistema modelo mientras que el resto del catalizador se incluye en la región MM. Para el estudio de la dihidroxilación de olefinas con sustituyentes aromáticos se seleccionó estireno como sustrato representativo: el doble enlace se incluyó en la parte QM y el anillo aromático en la parte MM. En las investigaciones se asumió el mecanismo [3+2] previamente determinado y se examinaron todos los caminos distintos que conducían a la formación de los enantiómeros R y S. Estos caminos fueron analizados mediante el método QM/MM (B3LYP:MM3).^[28]

El análisis de todos estos caminos (12 en total) permitió por un lado explicar que la formación del isómero R está favorecida (lo cual validó el método), además de obtener un exceso enantiomérico teórico del 99 %, en muy buena concordancia con el resultado experimental, 96 %. El análisis de las estructuras de los estados de transición permitió determinar el origen de la enantioselectividad, poniendo de manifiesto que la región MM es la determinante a la hora de decidir la enantioselectividad. También permitió identificar las zonas del catalizador con una influencia mayor en la enantioselectividad: resultó ser la quinolina más alejada del centro metálico (Quinolina A) con más del 50 % de la energía de interacción con el estireno (Figura 8).

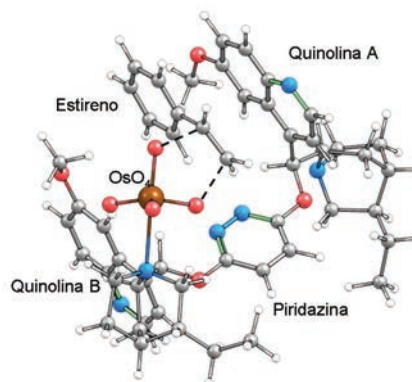


Figura 8. Estructura del estado de transición más estable para la dihidroxilación asimétrica de estireno mediante OsO₄·(DHQD)₂·PYDZ determinado a nivel QM/MM(B3LYP:MM3).

Este estudio se amplió a la determinación del origen de la enantioselectividad en alquenos terminales lineales. Se estudió la serie que comprende desde el propeno al 1-deceno. Los estudios experimentales muestran cómo al aumentar la longitud de la cadena la enantioselectividad aumenta pronunciadamente al principio, pero después la enantioselectividad permanece constante desde 1-hexeno hasta 1-deceno (Figura 9). La explicación para este hecho no era en absoluto evidente.

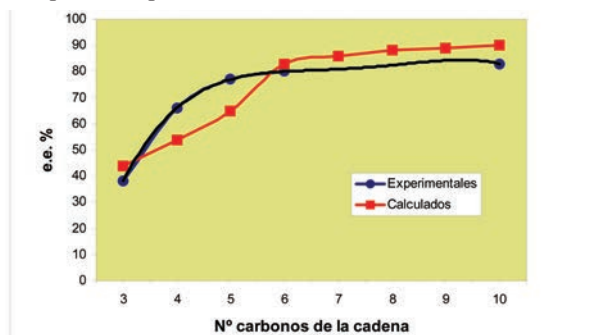


Figura 9. Excesos enantioméricos experimentales y calculados en función de la longitud de la cadena del n-alqueno terminal.

El estudio computacional para esta familia de alquenos es mucho más complejo que el realizado para el caso del estireno debido al gran número de conformaciones que puede adoptar el sustrato; para el catalizador se consideró la proveniente del cristal ya que se había comprobado que era la más estable. Para superar esta dificultad se llevó a cabo un estudio conformacional sistemático de todas las conformaciones que podía adoptar el alqueno en presencia del catalizador. Este estudio comportó el análisis de cerca de 40.000 conformaciones para el sistema "catalizador + alqueno lineal". De éstas, las más estables fueron seleccionadas (cerca de 1700) y los estados de transición correspondientes fueron optimizados utilizando el método QM/MM(B3LYP:MM3).^[29] Los resultados de los excesos enantioméricos calculados fueron capaces de reproducir razonablemente los experimentales tanto cualitativa como cuantitativamente (Figura 9).

El análisis de las estructuras más estables permitió dar una explicación cualitativa del comportamiento de la enantioselectividad en función de la longitud de la cadena. En la Figura 10 puede verse que a medida que aumenta la longitud de la cadena alifática las interacciones con el catalizador también aumentan, pero a partir del 1-hexeno la cadena alifática queda fuera de la cavidad del catalizador, lo que ocasiona que un aumento de la longitud de la cadena no se traduzca en un aumento de la enantioselectividad.

La utilización de esta metodología para el estudio de la catálisis asimétrica se encuentra en muchos otros ejemplos en la bibliografía.^[17,30]

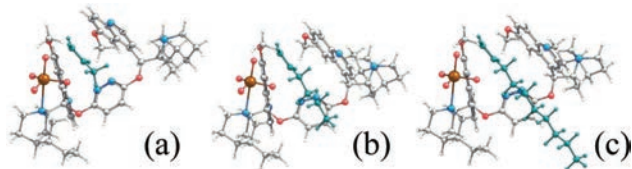


Figura 10. Una visión de los estados de transición seleccionados que dan el producto R para: (a) propeno, (b) 1-hexeno, (c) 1-deceno (marcados en verde).

5. Ampliación de los modelos

En varios de los ejemplos que se han comentado anteriormente el sistema de reacción considerado se ha ceñido generalmente a los reactivos y la especie activa del catalizador. Sin embargo, hay sistemas para los cuales este modelo no es suficiente ya que existen otros factores cuya participación puede ser indispensable para reproducir la reactividad, como pueden ser el disolvente, los contraiones del propio catalizador, etc., siendo necesario tenerlos en cuenta en el modelo químico que se utiliza. En los apartados siguientes se comentan muy brevemente algunos de estos factores.

5.1. Efectos del disolvente

Los modelos para el tratamiento computacional del disolvente se pueden dividir en dos grandes categorías: modelos implícitos y modelos explícitos. De forma muy general puede decirse que los primeros tratan al disolvente como un medio homogéneo caracterizado principalmente por una constante dieléctrica (de aquí que se denominen también modelos continuos), mientras que los segundos incluyen una descripción explícita de las moléculas de disolvente.

En los modelos continuos el efecto del disolvente es representado por una acumulación de cargas en la superficie de la

cavidad que contiene el soluto, la cual provoca una polarización de la función de onda de dicho soluto.^[31] La acumulación de cargas, y por tanto la polarización del soluto está directamente relacionada con la constante dieléctrica del disolvente. Estos modelos son los más comúnmente utilizados a la hora de estudiar la reactividad química en general ya que a pesar de su sencillez suelen generar muy buenos resultados. Entre los métodos más populares hay que citar el PCM (*Polarizable Continuum Method*) y el COSMO (*Conductor-like Screening Model*).^[31] El principal inconveniente se presenta cuando las interacciones específicas del disolvente juegan un papel importante en la reactividad.

Una forma de solventar este problema es la utilización de modelos continuos incluyendo explícitamente algunas moléculas de disolvente en el modelo. Dicha representación ha generado también resultados satisfactorios. El mayor inconveniente de este método es seleccionar el número de moléculas de disolvente que han de ser incluidas en el modelo.

Como ejemplo, este método se utilizó para estudiar el mecanismo de reacción mediante el cual el compuesto de $\text{RuH}_2(\text{mtppms})_x$ es capaz de hidrogenar selectivamente grupos aldehídos frente a grupos alquenos en disolución acuosa en medio básico.^[32,33] En este caso para representar el disolvente además de un método continuo se incluyeron moléculas de disolvente (agua). Estudios preliminares demostraron que un *cluster* de tres moléculas de agua es suficiente en estos casos.^[34] En la Figura 11 se representa uno de los pasos de la reacción en el que se produce una activación heterolítica de la molécula de hidrógeno coordinada al centro metálico. Este estudio, también permitió identificar un nuevo mecanismo de reacción para las hidrogenaciones donde el disolvente juega un papel fundamental, ya que una de las etapas del proceso corresponde con una transferencia de H^+ desde el disolvente al sustrato.

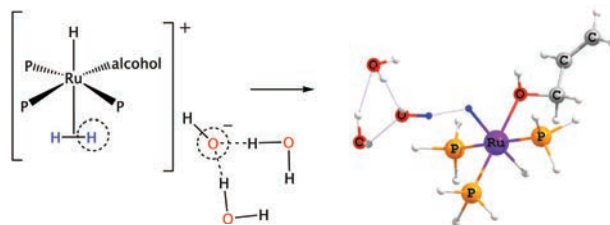


Figura 11. Etapa de rotura heterolítica de H_2 coordinada a Ru utilizando un modelo "explícito + implícito" del disolvente (agua).

La otra gran categoría, los modelos explícitos, consisten en la descripción del disolvente mediante la introducción de forma explícita de moléculas de disolvente. Con los métodos convencionales para el cálculo de estructura electrónica (apartado 2) sólo es posible introducir unas cuantas moléculas de disolvente en el modelo, debido a su elevado coste computacional. Una forma de solucionar este problema consiste en utilizar métodos QM/MM introduciendo las moléculas de disolvente en la región MM. La implementación de esta metodología ha sido desarrollada y es generalmente utilizada para abordar estudios de catálisis enzimática,^[11] pero su utilización en catálisis homogénea es escasa.

En resumen, los métodos continuos siguen siendo los métodos más utilizados para la descripción del disolvente en el estudio de mecanismos de reacción catalíticos. Por otro lado, la aplicación de métodos de dinámica molecular basados en DFT (como el método Carr-Parrinello) parece adecuada para

incluir de forma explícita el disolvente en el modelo teórico, además de permitir también la descripción de los efectos dinámicos en el estudio.^[35] Estos métodos, por tanto, son muy prometedores para el estudio de la reactividad en disolución en el futuro próximo.

5.2 Efecto de los contraiones y otros aditivos

Los complejos de metales de transición que actúan como catalizadores requieren en muchos casos que se cree una vacante de coordinación para coordinar el sustrato y poder empezar la reacción. Si dicho ligando está cargado, se denomina contraión. Generalmente, estos ligandos se consideran espectadores de la reactividad, pero cada vez más se advierte que su presencia puede jugar un papel activo en el mecanismo de la reacción.

Este es el caso, por ejemplo, en la reacción de hidroaminación de alquenos catalizada por complejos de Au.^[36] La especie activa del catalizador es $R_3PAuOTf$ que se forma después de añadir $AgOTf$ al medio y reaccionar con el compuesto de partida R_3PAuCl . El estudio teórico del mecanismo de reacción permitió identificar las etapas del mismo:^[37] (i) coordinación de la olefina al complejo de Au, (ii) ataque nucleófilo de la amina al doble enlace coordinado, (iii) transferencia de H^+ desde la amina al doble enlace. La última etapa era desconocida y el estudio computacional puso de manifiesto dos aspectos relevantes: (a) la amina necesita un grupo funcional contiguo ($C=O$) susceptible de tautomerizarse, (b) para que dicha tautomerización tenga lugar la presencia del contraión OTf^- es fundamental (Figura 12).

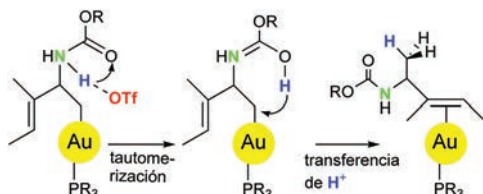


Figura 12. Representación esquemática de la transferencia de H^+ que tiene lugar en la reacción de hidroaminación de alquenos catalizada por $R_3PAuOTf$.

La presencia del contraión se revela como fundamental para que transcurra la reacción. Un comportamiento similar se ha descrito recientemente en otras transferencias protónicas, las cuales también se ven muy favorecidas por la presencia de iones o de bases en el medio de reacción.^[38] Por tanto, la inclusión de estos contraiones y otras especies en los modelos es imprescindible para una apropiada representación de la realidad.

6. Otros aspectos de la modelización

El análisis de la SEP y la localización de los puntos estacionarios permiten determinar no únicamente la geometría (distancias de enlace, ángulos y diedros) y energía, sino también la estructura electrónica (cargas, momentos dipolares, etc.) y propiedades espectroscópicas de interés (frecuencias de IR, desplazamientos químicos de RMN, EPR, etc.). El desarrollo y utilización de todos estos métodos no se aborda en este artículo, a pesar de su gran utilidad tanto para asistir y facilitar la interpretación de espectros experimentales, como para caracterizar especies inaccesibles desde el punto de vista experimental.

Cabe señalar también que la mayoría de los estudios de reactividad en catálisis se realizan en el estado fundamental,

aunque también es posible realizar el análisis de la SEP para estados excitados. Por otro lado, estos resultados no consideraran explícitamente los efectos dinámicos en los procesos, cuya importancia puede ser relevante en algunos casos. A pesar de esto el análisis de la SEP permite determinar con fiabilidad mecanismos de reacción y su utilidad se ha puesto ampliamente de manifiesto.

7. Conclusiones y perspectivas

La Química Computacional se ha convertido sin duda en una herramienta de gran utilidad para la determinación de mecanismos de reacción y ciclos catalíticos. Su gran aportación radica en su interpretación a nivel molecular de la reactividad química, siendo de gran ayuda para el diseño racional de catalizadores.

En la actualidad la Química Computacional todavía la llevan a cabo principalmente químicos computacionales, aunque a medida que evolucionen los programas y que el tiempo de cálculo sea cada vez más accesible, los análisis de las superficies de potencial se van a convertir en rutinarios en cualquier laboratorio de investigación; como ocurrió, por ejemplo, con las técnicas de RMN donde al principio únicamente las utilizaban especialistas y hoy en día son de uso común en cualquier laboratorio.

Sin embargo, son muchos los ámbitos en los que las aportaciones de los químicos computacionales seguirá siendo indispensable, ya que queda mucha metodología por desarrollar, como por ejemplo mejores y más eficaces métodos de solvatación, métodos para la introducción de efectos dinámicos mediante dinámicas moleculares basadas en primeros principios, etc., donde el papel del modelizador molecular será fundamental para conseguir que estas nuevas técnicas sean también accesibles a los químicos en general como ya se está consiguiendo con los métodos expuestos en este artículo.

Agradecimientos

A mis mentores Agustí Lledós y Feliu Maseras por mostrarme el "camino". A todas las personas con las que he tenido el placer de colaborar. A todas las entidades que proporcionan subvención económica. A M^a Angeles Herranz por su invitación y "paciencia". A Erika Constantino por el diseño de la portada. A mi familia, Sonia, Àlex y Víctor por el tiempo que *no* les he dedicado.

Bibliografía

- [1] P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer, P. R. Schreiner (Eds) *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley, New York, **1998**.
- [2] C. J. Cramer, *Computational Chemistry: Theories and Models*, 2^a Ed, John Wiley & Sons, West Sussex, **2004**. En este texto se considera "químicos teóricos" a los que desarrollan las teorías, "modelizadores moleculares" a los que se centran más en problemas de relevancia química a pesar de sacrificar cierto rigor teórico, y "químicos computacionales" a los que se interesan más por los aspectos relacionados con el desarrollo de la programación y la computación.
- [3] (a) A. G. Leach, *Molecular Modelling. Principles and Applications*; 2^a Ed, Prentice Hall, **2001**. (b) F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, **2006**.

- [4] (a) L. A. Oro, E. Sola (Eds), *Fundamentos y aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, Universidad de Zaragoza, **2000**. (b) B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, **2002**. (c) P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*, Kluwer, Dordrecht **2004**.
- [5] F. Maseras, A. Lledós (Eds) *Computational Modeling of Homogeneous Catalysis*, Kluwer, Dordrecht, **2002**.
- [6] *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 351–352. Volumen especial dedicado al tratamiento computacional de la química de los metales de transición.
- [7] T. Ziegler, J. Autschbach, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2695–2722.
- [8] I. N. Levine *Química Cuántica*, Pearson, **2001**.
- [9] J. P. Bowen, N. L. Allinger "Molecular Mechanics: The Art and Science of Parametrization", in *Reviews in Computational Chemistry*, vol. 2, K.B. Lipkowitz, D.B Boyd (Eds) VCH, **1991**, 81–97.
- [10] Hay métodos MM especialmente desarrollados para compuestos de metales de transición: (a) R.J. Deeth, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *212*, 11–34. (b) P. Comba, R. Remenyi, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*, 9–20.
- [11] J. Gao, "Methods and applications of combined quantum mechanical and molecular mechanical potentials" in *Reviews in Computational Chemistry*, vol. 7, K. B. Lipkowitz, D. B Boyd (Eds) VCH, **1995**, 119–185.
- [12] R. Hoffmann *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711–724.
- [13] W. Koch, M. C. Holthausen *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2^a Ed, Wiley, **2001**.
- [14] S. F. Sousa, P. A. Fernandes, M. J. Ramos *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10439–10452. En este artículo se hace una revisión del rendimiento de un gran número de funcionales de todos los tipos comentados en el artículo.
- [15] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652. (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [16] La validez de las energías obtenidas con el funcional B3LYP es cuestionada: Y. Zhao, D.G. Truhlar *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167.
- [17] (a) F. Maseras, *Chem. Commun.* **2000**, 1821–1827. (b) G. Ujaque, F. Maseras *Struct. Bonding* **2004**, *112*, 117–149.
- [18] (a) M. C. Strain, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *Science* **1996**, *271*, 51–53. (b) Y. Jung, A. Sodt, P.M.W. Gill, M. Head-Gordon *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 6692–6697.
- [19] F. Maseras, K. Morokuma *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1170–1179.
- [20] (a) M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma *J. Phys. Chem.* **1996**, *114*, 19357–19363. (b) S. Dapprich, I. Komáromi, K.S. Byun, K. Morokuma, M.J. Frisch *J. Mol. Struct.–THEOCHEM* **1999**, 461–462, 1–21.
- [21] (a) H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483–2547. (b) P. -O. Norrby, H. Becker, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 35–42.
- [22] (a) E. J. Corey, M. C. Noe, S. Sarshar, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3828–3829. (b) E. J. Corey, M. C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 319–329.
- [23] (a) S. Dapprich, G. Ujaque, F. Maseras, A. Lledós, D. G. Musaev, K. Morokuma *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11660–11661. (b) U. Pidun, C. Boehme, G. Frenking *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2817–2820. (c) M. Torrent, L. Deng, M. Duran, M. Solà, T. Ziegler *Organometallics* **1997**, *16*, 13–19. (d) A. J. Del Monte, J. Haller, K. N. Houk, K. B. Sharpless, D. A. Singleton, T. Strassner, A. A. Thomas *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9907–9908. (e) D. V. Deubel, G. Frenking *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 645–651.
- [24] R. H. Crabtree *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons, New York, **2005**.
- [25] (a) R. Noyori *Science* **1990**, *248*, 1194–1199. (b) S. -I. Inoue, H. Takaya, K. Tani, S. Otsuka, T. Sato, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4897–4905.
- [26] M. Yamakawa, R. Noyori *Organometallics* **1992**, *11*, 3167–3169.
- [27] A. Nova, G. Ujaque, A. C. Albéniz, P. Espinet *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3323–3329.
- [28] (a) G. Ujaque, F. Maseras, A. Lledós *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1317–1323. (b) G. Ujaque, F. Maseras, A. Lledós *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7892–7894.
- [29] G. Drudis-Solé, G. Ujaque, F. Maseras, A. Lledós *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1017–1029.
- [30] D. Balcells, F. Maseras *New J. Chem.* **2007**, *31*, 333–343.
- [31] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093.
- [32] A. Rossin, G. Kovács, G. Ujaque, A. Lledós, F. Joó *Organometallics* **2006**, *25*, 5010–5023.
- [33] G. Kovács, G. Ujaque, A. Lledós, F. Joó *Organometallics* **2006**, *25*, 862–872.
- [34] G. Kovács, G. Schubert, F. Joó, I. Pápai *Organometallics* **2005**, *24*, 3059–3065.
- [35] (a) F. Angelis, S. Fantacci, A. Sgamellotti *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1497–1513. (b) J. -W. Handgraaf, E. J. Meijer *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3099–3103. (c) C. Michel, A. Laio, F. Mohamed, M. Krack, M. Parrinello, A. Milet, *Organometallics* **2007**, *26*, 1241–1249.
- [36] C. Brouwer, C. He, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1744–1747.
- [37] G. Kovács, G. Ujaque, A. Lledós *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 853–864.
- [38] (a) D. Balcells, G. Ujaque, I. Fernandez, N. Khair, F. Maseras, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6388–6396. (b) D. García-Cuadrado, P. de Mendoza, A. A. C. Braga, F. Maseras, A. M. Echavarren *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6880–6886. (c) M. G. Basallote, M. Besora, C. E. Castillo, M. J. Fernández-Trujillo, A. Lledós, F. Maseras, M. A. Máñez, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6608–6618.

Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos ordenados y su aplicación como soportes en la inmovilización de lipasa

Elías Serra, Rosa M. Blanco e Isabel Díaz

Resumen: Los materiales mesoporosos ordenados se aplican en catálisis, como fase activa y como soportes. En el presente trabajo se estudia la influencia de varios parámetros estructurales y químicos en la capacidad de inmovilización de Lipasa de *Candida antarctica* B (CaLB) en materiales mesoporosos ordenados (MMO). Se han preparado estructuras con poros tipo cilíndrico (SBA-15, KIT-6) así como tipo caja (SBA-16, FDU-12). Además, cada material se prepara en dos composiciones: puramente silíceos y funcionalizados con un pequeño porcentaje (5-10%) de grupos metilo. Los biocatalizadores finales se evaluaron en la reacción catalítica de hidrólisis de tributirina, y se analizó el lixiviado de la enzima en medio acuoso.

Palabras clave: Materiales mesoporosos ordenados, Materiales mesoporosos funcionalizados, inmovilización, enzimas soportadas, biocatalizadores.

Abstract: Ordered mesoporous materials are widely used both as catalyst or support. In the present work, the role of various structural and chemical parameters in the immobilization capacity of *Candida antarctica* B (CaLB) enzyme on OMM (Ordered Mesoporous Materials) was studied. Two types of porous structures were prepared: cylinder (SBA-15, KIT-6) and cage (SBA-16, FDU-12) type. Additionally, each material was synthesized in pure silica and methyl functionalized forms. Finally, the resulting catalysts were evaluated for the tributyrin hydrolysis reaction, and the leaching of enzyme in aqueous media was tested.

Keywords: Ordered mesoporous materials, Functionalized mesoporous materials, immobilization, supported enzymes, biocatalysts.

Introducción

Sin duda una de las familias de materiales porosos más importantes académica e industrialmente son las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos microporosos de amplia aplicación en campos tan diversos como la petroquímica, procesos de intercambio iónico, separación de gases, etc.^[1] Sin embargo, el reducido tamaño de poro de estos materiales (generalmente inferior a 1,2 nm) supone una importante limitación en la difusión de moléculas voluminosas, involucradas en procesos tan importantes como el craqueo de gasoil de vacío u otros en química fina o industria farmacéutica, donde necesariamente se requiere porosidad en el rango del mesoporo.^[1] Hasta 1992 la mayoría de los materiales mesoporosos inorgánicos de que se disponía eran sólidos amorfos con distribución de diámetros relativamente ancha, y por tanto dudosa aplicabilidad en procesos en los que se requiera elevada selectividad por tamaños.

Materiales Mesoporosos Ordenados

Es en ese año cuando un grupo de investigadores de la empresa Mobil Oil patenta y publica una familia de materiales bautizada como M41S.^[2] Estos silicatos y aluminosilicatos se caracterizan por poseer un sistema poroso ordenado con una estrecha distribución de diámetros, acompañados de elevada área superficial y volumen de poro. Aunque dos años antes ya se había descrito la síntesis de un MMO, el FSM-16, a partir de un silicato laminar (kanemita),^[3,4] el mayor impacto posterior tanto de los materiales de la familia M41S como de su ruta de síntesis hacen que generalmente se los considere erróneamente los primeros de su clase.



E. Serra

R. M. Blanco

I. Díaz

Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, 28049 Madrid.

C-e: idadiaz@icp.csic.es

Recibido: 29/06/2007. Aceptado: 19/10/2007.

La estrategia de síntesis supone un importante salto en el concepto de agente director de estructura (ADE), que pasa de ser una molécula orgánica (zeolitas y zeotipos) a un agregado de moléculas anfífilas en los MMO. Estas moléculas, también llamadas surfactantes o agentes tensioactivos, se caracterizan por agregarse formando micelas esféricas cuando en disolución acuosa se supera una concentración denominada concentración micelar crítica (*cmc*) y siempre que se esté por encima de la temperatura de Kraft. Así se minimiza el contacto de las colas apolares, que están protegidas en el núcleo de la micela, con el medio exterior acuoso, hacia el que se orientan las cabezas polares. A concentraciones más elevadas, algunos tensioactivos evolucionan hacia un grado superior de ordenación, en el que a su vez las micelas se deforman y asocian generando supraestructuras a las que se denomina cristales líquidos. Éstos pueden adquirir muy diversas simetrías en función de factores como concentración, temperatura y la naturaleza específica de la molécula anfífila.

En el caso de la familia M41S, se utilizan surfactantes catiónicos de tipo alquiltrimetilamonio. Dentro del grupo, el material más estudiado y utilizado es el MCM-41 (siglas derivadas del acrónimo *Mobile Composition of Matter*), formado por un empaquetamiento de canales unidireccionales en geometría hexagonal que satisfacen la simetría impuesta por el grupo plano *p6mm*. Posee áreas superficiales próximas a los 1000 m²/g, volúmenes de poro mayores a 0,8 cm³/g y un diámetro muy uniforme y fácilmente ajustable entre 1,5-10 nm, aunque típicamente en torno a 4 nm. Pese a la preponderancia del material MCM-41, distintas condiciones de síntesis permiten obtener otras simetrías, como es el caso de la red tridimensional cubica bicontinua *Ia3d* (MCM-48) o la fase laminar MCM-50.

En 1998, un grupo de investigadores de la Universidad de Santa Bárbara liderado por el profesor G. D. Stucky logró sintetizar MMO en medio fuertemente ácido utilizando, entre otros, surfactantes del grupo de los copolímeros de tres bloques, generalmente conocidos por su nombre comercial Pluronic.^[5] Se trata, al contrario de las sales de amonio cuaternarias usadas para el grupo M41S, de tensioactivos no iónicos, formados generalmente por un fragmento central de óxido de polipropileno (OPP), que actúa como cola apolar, y

dos cadenas laterales de óxido de polietileno (OPE), que actúan como cabezas polares. De entre ellos, el más utilizado es el de nombre comercial P123, que responde a la fórmula genérica $(\text{OPE})_{20}(\text{OPP})_{70}(\text{OPE})_{20}$.

Dentro de los materiales denominados SBA (siglas derivadas de la universidad de procedencia, *Santa Barbara University*), el caso más representativo es el SBA-15, análogo del MCM-41 sintetizado con el pluronic P123.^[6] En general, se trata de materiales con paredes de óxido de silicio más gruesas que los del grupo M41S (de hasta 60 Å), lo que les confiere mayor estabilidad hidrotermal. Además, y lo que es más importante en nuestro caso, presentan mayores tamaños de poro, típicamente en torno a 9 nm en el caso de la SBA-15, aunque en teoría puede ampliarse hasta 30 nm. Otro ejemplo importante de esta serie es el SBA-16, preparado con el Pluronic F127 $((\text{OPE})_{106}(\text{OPP})_{70}(\text{OPE})_{106})$. Se trata de un material cúbico de simetría *Im3m* que tiene la particularidad de presentar un sistema de poros del tipo caja y ventana, con grandes cavidades conectadas entre sí por aberturas de menor tamaño, que se disponen en estructura cúbica centrada en el cuerpo.^[5]

Estos dos grupos de materiales son sin duda los más importantes dentro del mundo de los MMO y constituyen el punto de partida de la mayoría de los desarrollos posteriores. Con el tiempo, la investigación en este campo se ha desarrollado y ramificado siguiendo diversos caminos, alcanzándose un considerable grado de refinamiento que continuamente lleva al hallazgo de nuevas estructuras y a un mejor control de las propiedades de los materiales. Sería imposible hacer aquí un análisis exhaustivo de todos los hitos en este campo, por lo que simplemente se señalan los hallazgos más relevantes para el presente estudio.

Desarrollos posteriores

La muestra SBA-16 sintetizada originalmente presentaba un tamaño de caja relativamente reducido (5,4 nm), lo que unido a la dimensión bastante menor de las ventanas que las interconectan entre sí, hace difícil su aplicación como soportes enzimáticos, para lo que requerirían tamaños algo mayores. Con el tiempo, sin embargo, se han desarrollado estrategias que permiten expandir y controlar de forma precisa ambos parámetros de forma independiente. Primero, varios grupos demostraron que tanto el aumento de la temperatura durante el tratamiento hidrotermal (hasta unos 150°C) como su prolongación en el tiempo conducían, en diversos materiales con poros del tipo caja, a mayores diámetros de ventana.^[7-9] En el caso extremo, ambos diámetros llegan a igualarse, produciéndose una transición a estructuras de poro cilíndrico. Algo más tarde, el grupo de Ryoo combinó estas técnicas con el empleo de mezclas de surfactantes, añadiendo al F127 empleado en la síntesis tradicional de SBA-16 proporciones crecientes de P123, lo que provoca el hinchado de las cajas hasta tamaños que pueden llegar a los 9 nm.^[10] De este modo, combinando ambas técnicas se pueden modular ambas dimensiones de forma muy precisa e independiente.

Casi todos los nuevos grupos de materiales que han ido apareciendo se basan en variaciones sobre las síntesis ya descritas, introduciendo aditivos o manipulando las condiciones sobre la base de los surfactantes co-poliméricos en medio ácido. Por ejemplo, el grupo del profesor D. Zhao, de la *Fudan University*, ha desarrollado una nueva batería de materiales bajo las siglas FDU, generalmente sintetizados con

copolímeros de tres bloques como agentes directores. Así se llega, por ejemplo, al material FDU-12, sintetizado empleando el pluronic F127, mediante la adición de sales y de una molécula fuertemente hidrofóbica como trimetilbenceno (TMB), que se inserta en el núcleo de las micelas propiciando su hinchado y provocando una transformación de fase de *Im3m* a *Fm3m*.^[9] Se trata, al igual que la SBA-16, de una estructura formada por cajas, pero esta vez en disposición cúbica centrada en las caras en lugar en el cuerpo, es decir, una red con un empaquetamiento más compacto y mejor conectividad. Además, tanto el tamaño de las cajas como el de las ventanas es mayor que en la SBA-16. Estas características llevaron a que, ya en el propio artículo en que se describía su síntesis, se remarcara su enorme potencial como soporte de enzimas inmovilizadas, mostrando un comportamiento mucho más ventajoso en la adsorción de lisozima que la SBA-16. Además, como en el caso de la SBA-16, la modificación de las condiciones en el tratamiento hidrotermal (temperatura y tiempo) permiten variar las propiedades texturales del sólido.

Otro grupo de MMO con propiedades interesante es el de la serie KIT, desarrollada por el grupo del profesor R. Ryoo en el *Korean Institute of Technology*. La síntesis de este tipo de materiales se basa en el empleo de concentraciones de ácido menores a las habituales (generalmente en torno a 0,5 M, aunque puede reducirse en algunos casos hasta 0,1 M). Esto ralentiza la cinética de formación de la mesofase, permitiendo un mejor control del proceso. De especial interés en nuestro caso es la KIT-6, preparada con el surfactante P123.^[11] Gracias al empleo de butanol y KCl se obtiene una fase cúbica bicontinua *Ia3d*, análoga del MCM-48 pero con tamaños de poro mayores y un rango de condiciones de síntesis mucho más amplio. La obtención de este tipo de fases es especialmente problemática y suele conducir a materiales de pequeño tamaño de poro, como es el caso del MCM-48, o bien presentan distorsiones estructurales, como en el FDU-5.^[12] El KIT-6, sin embargo, es un MMO de síntesis reproducible en un amplio rango de condiciones, y presenta elevados tamaños de poro que pueden llegar hasta los 12 nm (aunque se mantienen generalmente en torno a 8) y que se pueden controlar mediante simples variaciones en el proceso. Las ventajosas características de conectividad de este material, con una red tridimensional muy abierta y la presencia simultánea de dos sistemas de canales no conectados entre sí, lo hacen un candidato idóneo para la inmovilización de enzimas.

Inmovilización de lipasa en MMO

Los MMO suponen una mejora sobre las sílices amorfas preparadas por métodos sol-gel gracias a sus propiedades texturales. Además, la funcionalización de las paredes internas se puede realizar de forma sencilla con una amplia variedad de grupos funcionales, incluyendo cadenas hidrofóbicas. Desde su descubrimiento, los MMO se han postulado como excelentes soportes de inmovilización de biomoléculas, y desde los pioneros trabajos de Balkus y Díaz en 1996^[13] se han probado con una gran variedad de enzimas.^[14,15]

En el caso concreto de las lipasas, aunque se han logrado algunos resultados prometedores, aún queda mucho camino por recorrer. El tamaño habitual de este tipo de enzimas (con diámetros en torno a los 4 nm) les permite entrar en los canales de los MMO más comunes, aunque la difusión en un medio de espacio tan restringido puede ser problemática y

reducir la eficiencia del proceso.^[16] Esta restricción hace especialmente difícil la aplicación de las uniones covalentes, pues el anclaje irreversible de una enzima en canales poco mayores que su propio diámetro bloquearía los poros, provocando que la mayor parte de la superficie interna del material sea inaccesible. Además, en el único ejemplo de inmovilización covalente de lipasas en MMO, (realizada mediante la activación de SBA-15 con glutaraldehído), aunque no se ofrecen datos sobre la cantidad de enzima retenida, sí se describe una baja actividad hacia sustratos voluminosos (trioleína) en comparación con el derivado preparado mediante adsorción, lo que indica un bloqueo de los poros en el primer caso.^[17] Como señaló P. A. Wright en una reciente revisión, se necesitan poros al menos tres veces mayores que el diámetro de la enzima para poder aplicar este tipo de anclaje.^[14] Es decir, suponiendo un tamaño de la enzima de unos 4-5 nm, se requerirían canales de 12 a 15 nm para afrontar la unión por enlaces covalentes con garantías. A día de hoy estos tamaños, aunque alcanzables, siguen siendo poco habituales, especialmente en materiales con poros cilíndricos.

El anclaje de lipasas mediante interacciones más débiles, como atracción electrostática o enlaces de hidrógeno se ha probado con buenos resultados de carga enzimática, mostrando el esperado efecto estabilizador frente a la temperatura consustancial al confinamiento en espacios reducidos.^[18] Sin embargo, el lixiviado y la consiguiente pérdida de actividad en sucesivos ciclos de reacción parecen difíciles de evitar.^[19] Algunas estrategias como bloquear la entrada de los poros mediante sililación muestran cierto éxito en evitar la salida de la enzima, pero también reducen drásticamente su actividad, debido a la severidad de las condiciones del proceso de sililación.^[20,21] En todos los casos, el mecanismo de atracción postulado es una combinación de interacciones de van der Waals y atracciones electrostáticas. Esto provoca que, generalmente, la eficiencia del proceso disminuya al aumentar el pH,^[17] debido a que la sílice, por encima de pH 2, presenta una carga global negativa, mientras que el punto isoeléctrico de las lipasas suele ser bastante mayor (habitualmente se encuentra en torno a 6-8).

Como era de esperar, los mejores resultados hasta la fecha se han logrado mediante el empleo de fuerzas hidrofóbicas. La funcionalización con grupos octilos de muestras de FDU-12, sumada a la aplicación de altas presiones, permite obtener cargas enzimáticas elevadas y muy buenos resultados de actividad catalítica.^[22] El mantenimiento de esta actividad a lo largo de sucesivos ciclos de reacción indica ausencia de lixiviado debido al confinamiento de las biomoléculas en el interior de las cajas. Sin embargo, el proceso es en sí demasiado complejo (implica la compactación del MMO en forma de columna cromatográfica) y parece difícilmente generalizable, además de que sólo resulta eficiente en materiales con poros del tipo caja. Además, el material FDU-12 resulta difícil de reproducir y da lugar a muchos defectos estructurales que hacen difícil controlar su conectividad. Es más, su estructura ni siquiera está unívocamente resuelta.

El anclaje con grupos butilo, sin embargo, resultó menos efectivo y conduce a cargas aún menores que su análogo silíceo, aunque probablemente se deba al hecho de haberse realizado en muestras de MCM-41 con tamaño de poro bastante pequeño (menor de 4 nm) con lo que la reducción adicional por la presencia de la cadena hidrocarbonada resulta más importante que el aumento del carácter hidrofóbico del material.^[23]

En el presente trabajo se ha elegido el método de funcionalización *in-situ* para, mediante la co-condensación de TEOS y metil-trietoxisilano (MTEOS) generar MMO tapizados con pequeños porcentajes de grupos metilo, que confieran a las paredes una cierta naturaleza hidrofóbica. Seguidamente, se inmoviliza la lipasa de *Candida antarctica* B, procedente de un extracto crudo suministrado por Novozymes. Como todas las lipasas posee el dominio hidrofóbico en su superficie y su inmovilización por este tipo de interacciones está bien documentada.^[24]

Discusión de resultados

MMO silíceos y metilados

Se han sintetizado cuatro tipos de materiales distintos, dos con poros de forma cilíndrica (SBA-15 y KIT-6) y dos con poros del tipo caja (SBA-16 y FDU-12). En la figura 1 se muestran reconstrucciones tridimensionales de las cuatro estructuras.

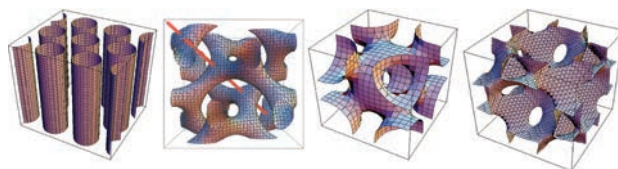


Figura 1. Estructura de los materiales mesoporosos sintetizados. De izquierda a derecha: SBA-15 ($p6mm$), KIT-6 ($Ia3d$), SBA-16 ($Im3m$), FDU-12 ($Fm3m$).

De los dos materiales con poros cilíndricos, el SBA-15 presenta una estructura plana hexagonal de canales mesoporosos unidireccionales (grupo espacial $p6mm$), que están a su vez conectados por microporos de mucho menor tamaño. Estos microporos no son útiles para la difusión de lipasa debido a sus reducidas dimensiones, pero pueden jugar un papel en la difusión de sustratos y productos a la hora de realizar las pruebas catalíticas. El material KIT-6, por su parte, posee una estructura cúbica (grupo espacial $Ia3d$) formada por dos sistemas de canales independientes, disponiendo cada uno de ellos de codos o interconexiones en los que conectan tres canales. En cuanto a los materiales con poros del tipo caja, ambos poseen estructura cúbica. En el SBA-16 las cajas están ordenadas en disposición cúbica centrada en el cuerpo, mientras que en el caso del FDU-12 la estructura cúbica está centrada en las caras.

Todas las estructuras se han preparado puramente silíceas y con un 5% de grupos metilo. Para demostrar la incorporación de los grupos metilo a la estructura de la mesofase, recurrimos a resonancia magnética nuclear de ^{29}Si . De acuerdo con esta técnica, podemos identificar y cuantificar las distintas especies de silicio: Q^4 (átomos de silicio enlazados a cuatro grupos $-\text{OSi}$), Q^3 (átomos de silicio enlazados a tres grupos $-\text{OSi}$ y un grupo $-\text{OH}$ u $-\text{O}^-$, resultando en una condensación parcial que genera un defecto) y T^3 (átomos de silicio enlazados a tres grupos $-\text{OSi}$ y a un grupo orgánico mediante un enlace Si-C). La existencia de especies de esta clase en los materiales funcionalizados denota la presencia de los grupos metilo.^[25]

La caracterización estructural de esta batería de materiales mesoporosos ordenados se realiza por difracción de rayos X de polvo y microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).^[26] En la Figura 2 se muestran, a modo de

ejemplo, las imágenes de microscopía electrónica y los difractogramas de rayos X de algunos materiales preparados para este estudio.

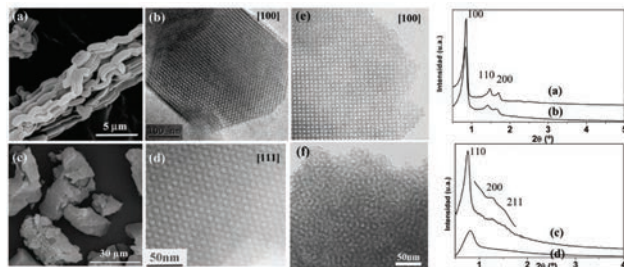


Figura 2. Imágenes de SEM (a y c) y de TEM (b y d) de las muestras Me-SBA-15 (a y b) y Me-KIT-6 (c y d). Imágenes de TEM de las muestras (e) Me-SBA-16, y (f) Me-FDU-12. Difractogramas de rayos X de las muestras SBA-15 (a), Me-SBA-15 (b), SBA-16 (c), Me-SBA-16 (d)

Por otra parte, el estudio de la porosidad de los materiales finales se realiza mediante isothermas de adsorción/desorción de N_2 . Usando el método BET se obtienen los valores de área superficial y volumen de poro. Las elevadas áreas superficiales y volúmenes de poro son típicas de este tipo de MMO, y confirman la buena relación pared/sólido y la alta porosidad de la red (Tabla 1).

Para calcular el diámetro de los poros y su distribución de tamaños, el modelo tradicionalmente empleado es el BJH aplicado a la rama de adsorción. Está ampliamente demostrado que este método infraestima el tamaño de poro, debido a que la ecuación de Kelvin, en la que se basa el modelo, no tiene en cuenta las interacciones adsorbente-adsorbato. Los desarrollos más recientes para corregir esta desviación se basan en la teoría funcional de la densidad no local (NLDFT).^[27,28] Si bien, en el presente estudio, nos hemos limitado a aplicar la metodología tradicional mediante el método BJH, que pese a dar tamaños algo inferiores a los reales, permite tener una idea aproximada para los diferentes materiales.

Además, aunque en el caso de las estructuras formadas por cajas el método BJH produce resultados aún menos satisfactorios que para los sistemas de poros cilíndricos, con errores que pueden ser de hasta el 100%, se sigue empleando con fines comparativos. Por otra parte, la correcta evaluación de ambas dimensiones es necesaria para poder desarrollar una discusión rigurosa sobre la influencia del tamaño de las ventanas/cavidades en la inmovilización de lipasa. Es por ello que, en colaboración con el doctor Yasuhiro Sakamoto, de la Universidad de Estocolmo, se ha aplicado el método de reconstrucción tridimensional desarrollado en su grupo a las muestras SBA-16 y Me-SBA-16.^[29] Mediante este método se extraen las fases y amplitudes de las ondas a partir de las imágenes de TEM, que junto con algunos datos adicionales como el volumen de poro o el tamaño de la celda unidad llevan a un modelo matemático que representa las cavidades del material. Las reconstrucciones así obtenidas de las dos muestras se presentan en la Figura 3.

El método de reconstrucción tridimensional facilita los tamaños de las cavidades y de las conexiones entre ellas, tamaños que esta vez sí que se pueden considerar "reales", y no tan sólo útiles a efectos comparativos. Estas dimensiones se indican en las reconstrucciones de ambas muestras. Los tamaños de poro medidos por el método BJH de todas las muestras son grandes, por encima de 8,8 nm (Tabla 1). En las

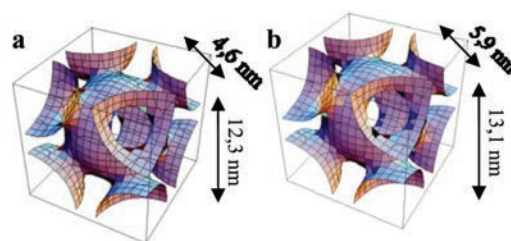


Figura 3. Reconstrucciones tridimensionales de las muestras SBA-16 (a) y Me-SBA-16 (b).

muestras en las que se dispone de las reconstrucciones tridimensionales, se observa una considerable discrepancia entre ambos valores. No sólo se obtienen valores casi un 50% mayor mediante la reconstrucción (confirmando la infravaloración de tamaños del método clásico), sino que el orden se invierte, resultando finalmente la muestra Me-SBA-16 mayor que la SBA-16. Gracias a este método podemos también apreciar que la técnica de ensanchamiento de las ventanas mediante tratamiento hidrotermal prolongado ha sido un éxito, resultando en tamaños de hasta casi 6 nm en la muestra metilada.

Resultados de inmovilización y actividad enzimática

Una vez sintetizados y caracterizados, todos estos materiales han sido probados como soportes para la inmovilización de la lipasa (CaLB). Se han utilizado además otros dos materiales: MCM-41 con tamaño de poro 4,7 nm,^[30] y una muestra de sílice mesoporosa de tamaño de poro grande (27,9 nm) y estructura desordenada, donada por la empresa Silica PQ Corporation. La caracterización de esta sílice amorfa (denominada a partir de ahora SA) se describe en la referencia 24.

Una serie de experimentos preliminares indicaron que el pH óptimo para la inmovilización, tanto en los materiales síliceos como en los metilados, era de 5. En esas condiciones, la sílice, que tiene un punto isoeléctrico (pI) de alrededor de 2,^[31] se encuentra cargada negativamente, mientras que la enzima, con un pI de 6,^[32] tiene carga neta positiva. De este modo se puede visualizar la interacción soporte-enzima como una atracción electrostática deslocalizada. Este mecanismo ya ha sido descrito y utilizado con éxito en el caso de otras enzimas, como citocromo c, papaína o tripsina^[13] o cloroperoxidasa,^[33] y a él se unen, en el caso de las muestras metiladas, las posibles fuerzas hidrofóbicas.

La enzima se caracteriza, como todas las lipasas, por poseer en su superficie un dominio fuertemente hidrofóbico capaz de interactuar con interfaces. En presencia de residuos muy hidrofóbicos, como por ejemplo cadenas alifáticas largas, se pueden llegar a formar uniones intensas. En el caso de cadenas cortas como metilos, se espera tan sólo una mayor afinidad de la enzima por las paredes del material tapizado.

Teniendo todo esto en cuenta, se estudiaron varios tipos de efectos sobre los resultados de inmovilización de la enzima, de su lixiviado en medio acuoso una vez incluida en el interior de los materiales y de la actividad catalítica final de los biocatalizadores soportados.

Lo primero que se observa es que la máxima carga, 45 mg/g, se obtiene en la muestra de sílice amorfa (SA). Se pone así de manifiesto la crucial importancia del tamaño de los poros en el comportamiento de los soportes, algo que ya se había observado en los primeros estudios realizados sobre inmovilización de enzimas en MMO.^[13] Según los estudios

Tabla 1.

Material	Diámetro de poro (nm)	S _{BET} (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tiempo de contacto (min)	Carga (mg/g)
MCM-41	4,7	595	0,82	1440	10
SA	27,9	305	2,70	120	45
SBA-15	8,8	890,3	1,31	120	44
Me-SBA-15	7,9	793,7	1,01	200	23
KIT-6	8,4	917,2	1,20	280	37
Me-KIT-6	7,7	983,6	1,29	50	35
SBA-16	10,2	658,5	0,73	1440	5
Me-SBA-16	8,8	507,8	0,85	1440	30
FDU-12	10,4	261,2	0,38	1440	28
Me-FDU-12	9,7	627,6	0,98	10	37

realizados con vidrios de tamaño de poro controlado, las restricciones al acceso de la enzima al interior de los canales sólo desaparecen completamente cuando el tamaño de poro es al menos 4 ó 5 veces superior al diámetro de la enzima.^[16] Como la dimensión mayor de la CaLB es de unos 5 nm, el material SA representa la inmovilización en ausencia de restricciones por tamaños de poro, mientras que en el resto de MMO este factor limita la eficiencia. Al aumentar el tamaño de poro, la difusión de la lipasa por el interior de los canales se ve facilitada, lo que acelera el proceso y se manifiesta en menores tiempos de contacto. A la vez, un poro mayor se bloquea con más dificultad, permitiendo entrar mayor cantidad de lipasa, de modo que la carga final aumenta. Esto sucede hasta que se alcanza un determinado tamaño crítico. Mientras que ambas tendencias se manifiestan en los materiales de poro creciente MCM-41 (4,7 nm), KIT-6 (8,4 nm) y SBA-15 (8,8 nm), apenas hay diferencia entre esta última muestra y SA (27,9 nm) pese a poseer poros más de tres veces mayores. Sorprende, además, la independencia de estos resultados respecto a la estructura de los sistemas porosos. El único factor que parece afectar es el diámetro, mientras que la mejor conectividad ofrecida por el sistema cúbico tridimensional de la muestra KIT-6 no supone una mejora respecto a los canales monodimensionales de la SBA-15. Los microporos que comunican los canales principales son en general demasiado pequeños, por lo que no influyen en la inmovilización.

Vemos por tanto que, en ausencia de interacciones específicas, la restricción del tamaño de poro en sistemas cilíndricos desaparece en torno a los 9 nanómetros, aproximadamente el doble del tamaño de la enzima, no siendo necesario contar con esos diámetros 4 ó 5 veces superiores. La explicación a esta diferencia con el dato bibliográfico está en los tamaños de partícula. Mientras que en su artículo Bosley y Clayton trabajan con partículas de entre unos 50 y 500 µm de diámetro, el análisis por SEM reveló que las de los MMO son de entre 1 y 10 µm. Esto prácticamente elimina el problema de la difusión interna, que ahora sólo se hace patente cuando los poros son tan pequeños que la enzima apenas cabe. Por tanto, en ausencia de funcionalización y de uniones intensas, ni aumentar el tamaño por encima de dos veces el diámetro de la enzima ni tratar de mejorar la conectividad logrará una inmovilización más eficiente.

Los dos materiales metilados de este tipo (Me-SBA-15 y Me-KIT-6) muestran una carga menor que sus análogos

silíceos. Entre los factores que pueden contribuir a la reducción en la carga de enzima destacamos el menor carácter hidrofóbico de los grupos metilo comparado con otros tales como octilo^[22, 24] o butilo^[23] utilizados por otros autores y la reducción en el volumen y tamaño de poro debido a la funcionalización de la superficie con grupos metilos.

Respecto a las dos estructuras formadas por cajas (SBA-16 y FDU-12), lo primero que se observa es un salto cualitativo en los tiempos de contacto: mientras que casi todas las muestras de poro cilíndrico alcanzaban su carga máxima en un tiempo de en torno a dos horas, ahora se precisan 24 para llegar al equilibrio en la mayoría de los casos. La razón está en el reducido tamaño de las ventanas que dan acceso a las cajas, con dimensiones muy parecidas al diámetro medio de la lipasa. De hecho, y aunque sólo disponemos de datos fiables del diámetro de la ventana para dos de las muestras, es muy probable que en muchas ese tamaño sea inferior a una o varias de las dimensiones de la enzima (3 x 4 x 5 nm), pues ventanas de más de 5 nm de diámetro son inusuales. Debido a esto, la enzima debe orientarse en la dirección adecuada para poder difundir a través de la estructura y avanzar de una caja a otra, lo que provoca la ralentización del proceso.

En cuanto a las muestras metiladas, la Me-SBA-16 presenta un comportamiento mucho mejor que su análogo silíceo. Sin embargo, esta mejora puede ser más debida al ensanchamiento de sus dimensiones que al agente funcionalizante en sí, que ya mostró tener poco efecto en la inmovilización en materiales cilíndricos. Además, los espectros de RMN de ²⁹Si revelaron que la incorporación de metilos en esa muestra concreta no había sido completa, con lo que su influencia es aún menos probable.

La muestra Me-FDU-12, por su parte, ofrece resultados sorprendentes. Sufre una inmovilización rapidísima, en unos pocos minutos, hasta valores próximos a 40 mg/g, bastante por encima del resto de MMO con poros del tipo caja. Este fenómeno aún no ha podido ser explicado completamente. Es posible que el tamaño de las ventanas sea mucho mayor que en el resto de las muestras, aunque en este caso no es posible aplicar el método de reconstrucción dada la naturaleza no ordenada de la red porosa (Figura 2f). Además, la isoterma de este material presentaba un gran volumen adsorbido en la región del macroporo, lo que podría estar indicando la presencia de algunas cavidades de gran tamaño, aunque es más probable que se deba a la porosidad entre partículas.

Al poner en contacto de nuevo los biocatalizadores con un medio acuoso para estudiar el lixiviado, nos encontramos de forma general que ciertos factores que no influían en la inmovilización, como la tortuosidad, la presencia de grupos metilo o el tamaño de poro por encima de 9 nm, sí que lo hacen en el lixiviado. El motivo de este comportamiento no está claro, aunque podría estar relacionado con la estabilización de la enzima en el interior de los canales. Dentro del sólido seco puede que la enzima, con el tiempo, pueda ir aumentando la intensidad de su interacción con la pared de la sílice, volviendo el proceso más sensible a variaciones en esos factores.

La actividad de los biocatalizadores preparados fue probada en la reacción de hidrólisis de la tributirina. Se trata de comprobar si la enzima mejora o al menos mantiene su actividad cuando se encuentra confinada en espacios apenas mayores que sus propias dimensiones. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 4. Hablamos de actividad en términos de eficiencia catalítica, que es la relación entre la actividad del catalizador (μ moles de tributirina hidrolizados por minuto y por gramo de catalizador) y la carga enzimática que contiene. La eficiencia catalítica se expresa por tanto en unidades de actividad por miligramo de enzima que contiene el biocatalizador. Para cada tipo de material (SBA-15 y KIT-6) se muestran los datos de la muestra silícea y de la metilada, además de la muestra de SA en todos los casos, para facilitar la comparación.

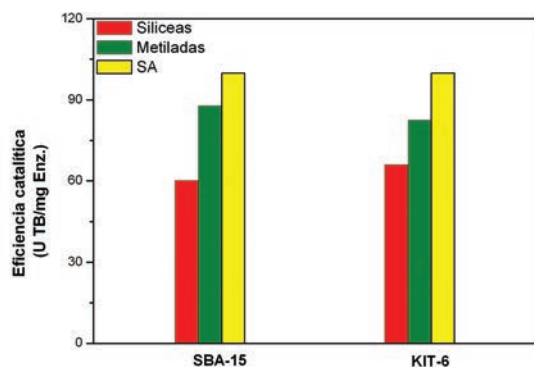


Figura 4. Eficiencia catalítica de los materiales de poro cilíndrico en la reacción de hidrólisis de tributirina.

Las dos muestras de MMO silíceas (KIT-6 y SBA-15) presentan actividades alrededor de un 40% menores que la SA, siendo algo mayores (un 10%) en el caso de la KIT-6. Efectivamente, es de esperar que el menor tamaño de poro de las muestras KIT-6 no influya en la difusión del sustrato, mucho menor que la enzima, mientras que la mayor conectividad que ofrece sí que supone una ventaja. En comparación con la SA, sin embargo, el espacio en ambos MMO es mucho más reducido, y la flexibilidad de la enzima menor, lo que causa esa considerable reducción de actividad. En el artículo de Bosley y Clayton con vidrio de tamaño de poro controlado,^[16] además de lo ya expuesto, se concluía que, para que la difusión interna no influyera en la velocidad de reacción ni por tanto en la actividad catalítica, los poros debían tener al menos 100 nm de diámetro. Para explicar la diferencia con respecto a la difusión de la enzima (siendo, sin embargo, los sustratos de reacción mucho menores) alegaban el menor tiempo de contacto con la lipasa en los experimentos de inmovilización. Esto también podría explicar la actividad inferior de los MMO con respecto a la SA, cuando, sin embargo, los

tamaños de partícula son mucho menores. Por otro lado, los derivados obtenidos a partir de los MMO metilados exhiben una actividad mayor que las muestras sin funcionalizar. Probablemente, este efecto viene provocado por dos motivos. Por un lado, la naturaleza hidrofóbica de las paredes metiladas del material hace que la enzima se acomode con el bolsillo hidrofóbico orientado hacia ellas. Esto dificulta que las lipasas se agreguen a través de sus respectivos bolsillos hidrofóbicos, un fenómeno muy típico en disoluciones concentradas y que conduce a pérdida de actividad. Además, el sustrato de la reacción (tributirina) es una molécula muy hidrofóbica, lo que favorece su entrada y difusión en los poros por la presencia de los grupos metilo, y permite también que se alcancen altas concentraciones locales de sustrato en el microentorno del enzima, mientras que el glicerol resultante es muy hidrofílico, lo que facilita su salida. Todo ello resulta en un aumento de la velocidad de reacción global.

En la Figura 5 se resumen los resultados de actividad hacia la hidrólisis de tributirina de los materiales del tipo caja SBA-16 y FDU-12 silíceos y metilados, junto con los datos de SA en ambos casos.

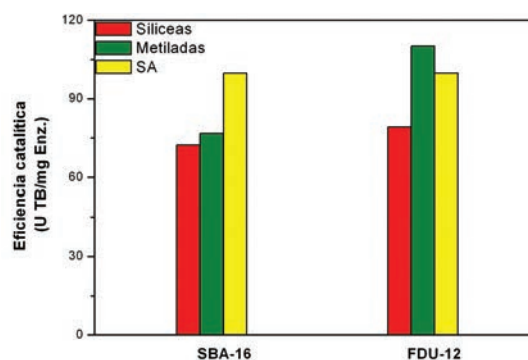


Figura 5. Eficiencia catalítica de los materiales de poro tipo caja en la reacción de hidrólisis de tributirina.

En el caso de las muestras con simetría $Im\bar{3}m$ (SBA-16), el material metilado presenta de nuevo una actividad mayor a la del material sin funcionalizar, probablemente por los mismos motivos que en los MMO de poro cilíndrico: la reducción de la agregación enzimática, aumento local de concentración de sustrato y la mejora en la difusión de sustratos y productos. Sin embargo, esta mejora es menor que la que mostraban los materiales metilados cilíndricos respecto a sus análogos silíceos. La razón está, probablemente, en la incorporación incompleta de la función orgánica, que hace que su hidrofobicidad sea aún menor que en las demás muestras metiladas.

La muestra Me-FDU-12 tiene de nuevo un comportamiento diferente al resto. Su actividad es mucho mayor que la de su análogo FDU-12, e incluso superior a la de la sílice amorfa SA. Esto es una nueva prueba de que el tamaño tanto de sus cavidades como de sus ventanas es, probablemente, mayor que el del resto de materiales, lo que unido a un porcentaje mayor de grupos metilo (10%) provocaría esta notable mejora.

Resumen y Conclusiones

En muestras mesoporosas silíceas de poro cilíndrico y pequeño tamaño de partícula, las restricciones a la difusión interna desaparecen cuando el diámetro de los canales es aproximadamente el doble que el de la enzima. Diámetros mayores no suponen una mejora del proceso, ni en cantidad

de enzima retenida ni en tiempo de contacto. El pequeño tamaño de partícula de estos MMO (por debajo de las 10 μm) explica que las limitaciones por tamaño desaparezcan tan pronto, al contrario de lo publicado en estudios anteriores. Por otro lado, para aprovechar la hidrofobicidad de la lipasa habría que usar residuos más hidrofóbicos. La mayor tortuosidad o conectividad de la red porosa tampoco conlleva diferencias importantes. Sin embargo, ambos factores (presencia de metilos y conectividad de la red) sí que parecen influir positivamente en evitar el lixiviado de la enzima cuando el soporte se suspende en medio acuoso, quizá debido a una cierta estabilización de la lipasa dentro del canal.

Como era de esperar, el acceso de la enzima está más dificultado en los materiales con poros del tipo caja, debido al reducido tamaño de las ventanas que dan acceso a las cavidades. Es más, se ha podido comprobar cómo materiales con un poro cilíndrico del mismo tamaño que la ventana de un material de tipo caja logran mayores cargas enzimáticas en el mismo tiempo. Sin embargo, una vez en su interior (gracias a la prolongación del tiempo de contacto), la enzima está atrapada mucho más eficazmente, y como consecuencia el lixiviado en medio acuoso es mucho menor. La muestra Me-FDU-12, por el contrario, presenta un comportamiento más parecido al de una sílice amorfa, probablemente debido a la naturaleza desordenada de la red porosa. Las muestras metiladas presentan actividades algo superiores a las síliceas.

Todos los criterios generales establecidos en este trabajo pueden ser aplicados en el futuro en cualquier estudio sobre inmovilización de enzimas en MMO, y se espera que sean una herramienta útil para dirigir y explicar una gran variedad de resultados.

Este trabajo supone tan sólo una aproximación genérica a un tema tan amplio como la encapsulación de lipasas en MMO. A partir de aquí, la investigación se puede ramificar siguiendo diversos caminos.

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración de A. Mayoral y Dr. Y. Sakamoto, de la Universidad de Estocolmo, y de la Dra. T. Blasco, del Instituto de Tecnología Química. También la financiación a través de los proyectos del Ministerio de Educación y Ciencia MAT2006-04107 y de la Comunidad de Madrid GR/MAT/0694/2004. E. Serra agradece a la CAM por su beca predoctoral.

Bibliografía

- [1] F. Rey, J. L. Jordá, *Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones* (García Martínez, J.; Pérez-Pariente, J. eds.); **2002**; Publicaciones Universidad de Alicante; pp. 42.
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-X. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [3] T. S. Yanagisama, T. Shimizu, K. Kuroda, Ch. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988–992.
- [4] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Chem. Común.* **1993**, 680–682.
- [5] D. Y. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6024–6036.
- [6] D. Y. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [7] F. Kleitz, D. Liu, G. M. Anilkumar, I. S. Park, L. A. Solovyov, A. N. Shmakov, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1429–14300.
- [8] J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, L. Zhao, T. Kamiyama, O. Terasaki, T. J. Pinnavaia, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 821–829.
- [9] J. Fan, C.Z. Yu, T. Gao, J. Lei, B.Z. Tian, L.M. Wang, Q. Luo, B. Tu, W.Z. Zhou, D.Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3146–3150.
- [10] T.W. Kim, R.Ryoo, M. Kruk, K. P. Gierszal, M. Jaroniec, S. Kamiya, O. Terasaki *J. Phys. Chem. B* **108** **2004**, 11480–11489.
- [11] T. W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7601–7610.
- [12] X. Liu, B. Tian, C. Yu, F. Gao, S. Xie, B. Tu, R. Che, L. M. Peng, D. Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3876–3878.
- [13] J. F. Díaz, K. J. Balkus Jr., *J. Mol. Catal. B: Enzymatic* **1996**, *2*, 115–126.
- [14] H. P. Yiu, P. A. Wright, *J. Mat. Chem.* **2005**, *15*, 3690–3700.
- [15] M. Hartmann, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4577–4593.
- [16] J. A. Bosley, J. C. Clayton, *Biotech. Bioeng.* **1994**, *43*, 934–938.
- [17] A. Salis, D. Meloni, S. Ligas, M.F. Casula, M. Monduzzi, V. Solinas, E. Dumitriu, *Langmuir* **2005**, *21*, 5511–5516.
- [18] K. Kato, R. Irimescu, T. Saito, Y. Yokogawa, H. Takahashi, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2003**, *67*, 203–206.
- [19] A. Macario, V. Calabrò, S. Curcio, M. De Paola, G. Giordano, G. Iorio, A. Katovic, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *142*, 1561–1568.
- [20] H. Ma, J. He, D. G. Evans, X. Duan, *J. Mol. Catal. B: Enzymatic* **2004**, *30*, 209–217.
- [21] J. He, Y. Xu, H. Ma, D. G. Evans, Z. Wang, X. Duan, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *94*, 29–33.
- [22] Y. Han, S. S. Lee, J. Y. Ying, *Chem Mater* **2006**, *18*, 643–649.
- [23] A. Galarneau, M. Mureseanu, S. Atger, G. Renard, F. Fajula, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 562–571.
- [24] R. M. Blanco, P. Terreros, M. Fernandez-Perez, C. Otero, G. Diaz-Gonzalez, *J. Mol. Catal. B: Enzymatic* **2004**, *30*, 83–93.
- [25] I. Díaz, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4641–4646.
- [26] E. Serra, A. Mayoral, Y. Sakamoto, R. M. Blanco, I. Diaz, *Chem. Mater.* enviado
- [27] P. I. Ravikovitch, D. Wei, W. T. Chueh, G. L. Haller, A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3671–3679.
- [28] P. I. Ravikovitch, G. L. Haller, A. V. Neimark, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *76–77*, 203–226.
- [29] Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, H. J. Shin, R. Ryoo, *Nature* **2000**, *408*, 449–453.
- [30] M. Boveri, J. Agúndez, I. Díaz, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1914–1926.
- [31] C. J. Brinker., *Sol-gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing* (C. J. Brinker, G. W. Scherer; **1990**; Academic Press, London; pp. 103.
- [32] J. Uppenberg, M. T. Hansen, S. Patkar, T. A. Jones, *Structure* **1994**, *2*, 293–308.
- [33] Y. J. Han, J. T. Watson, G. D. Stucky, A. Butler, *J. Mol. Catal. B: Enzymatic* **2002**, *17*, 1–8.

Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos ordenados y su aplicación como soportes en la inmovilización de lipasa

Elías Serra, Rosa M. Blanco e Isabel Díaz

Resumen: Los materiales mesoporosos ordenados se aplican en catálisis, como fase activa y como soportes. En el presente trabajo se estudia la influencia de varios parámetros estructurales y químicos en la capacidad de inmovilización de Lipasa de *Candida antarctica* B (CaLB) en materiales mesoporosos ordenados (MMO). Se han preparado estructuras con poros tipo cilíndrico (SBA-15, KIT-6) así como tipo caja (SBA-16, FDU-12). Además, cada material se prepara en dos composiciones: puramente silíceos y funcionalizados con un pequeño porcentaje (5-10%) de grupos metilo. Los biocatalizadores finales se evaluaron en la reacción catalítica de hidrólisis de tributirina, y se analizó el lixiviado de la enzima en medio acuoso.

Palabras clave: Materiales mesoporosos ordenados, Materiales mesoporosos funcionalizados, inmovilización, enzimas soportadas, biocatalizadores.

Abstract: Ordered mesoporous materials are widely used both as catalyst or support. In the present work, the role of various structural and chemical parameters in the immobilization capacity of *Candida antarctica* B (CaLB) enzyme on OMM (Ordered Mesoporous Materials) was studied. Two types of porous structures were prepared: cylinder (SBA-15, KIT-6) and cage (SBA-16, FDU-12) type. Additionally, each material was synthesized in pure silica and methyl functionalized forms. Finally, the resulting catalysts were evaluated for the tributyrin hydrolysis reaction, and the leaching of enzyme in aqueous media was tested.

Keywords: Ordered mesoporous materials, Functionalized mesoporous materials, immobilization, supported enzymes, biocatalysts.

Introducción

Sin duda una de las familias de materiales porosos más importantes académica e industrialmente son las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos microporosos de amplia aplicación en campos tan diversos como la petroquímica, procesos de intercambio iónico, separación de gases, etc.^[1] Sin embargo, el reducido tamaño de poro de estos materiales (generalmente inferior a 1,2 nm) supone una importante limitación en la difusión de moléculas voluminosas, involucradas en procesos tan importantes como el craqueo de gasoil de vacío u otros en química fina o industria farmacéutica, donde necesariamente se requiere porosidad en el rango del mesoporo.^[1] Hasta 1992 la mayoría de los materiales mesoporosos inorgánicos de que se disponía eran sólidos amorfos con distribución de diámetros relativamente ancha, y por tanto dudosa aplicabilidad en procesos en los que se requiera elevada selectividad por tamaños.

Materiales Mesoporosos Ordenados

Es en ese año cuando un grupo de investigadores de la empresa Mobil Oil patenta y publica una familia de materiales bautizada como M41S.^[2] Estos silicatos y aluminosilicatos se caracterizan por poseer un sistema poroso ordenado con una estrecha distribución de diámetros, acompañados de elevada área superficial y volumen de poro. Aunque dos años antes ya se había descrito la síntesis de un MMO, el FSM-16, a partir de un silicato laminar (kanemita),^[3,4] el mayor impacto posterior tanto de los materiales de la familia M41S como de su ruta de síntesis hacen que generalmente se los considere erróneamente los primeros de su clase.



E. Serra

R. M. Blanco

I. Díaz

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC,
C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid.

C-e: idadiaz@icp.csic.es

Recibido: 29/06/2007. Aceptado: 19/10/2007.

La estrategia de síntesis supone un importante salto en el concepto de agente director de estructura (ADE), que pasa de ser una molécula orgánica (zeolitas y zeotipos) a un agregado de moléculas anfífilas en los MMO. Estas moléculas, también llamadas surfactantes o agentes tensioactivos, se caracterizan por agregarse formando micelas esféricas cuando en disolución acuosa se supera una concentración denominada concentración micelar crítica (*cmc*) y siempre que se esté por encima de la temperatura de Kraft. Así se minimiza el contacto de las colas apolares, que están protegidas en el núcleo de la micela, con el medio exterior acuoso, hacia el que se orientan las cabezas polares. A concentraciones más elevadas, algunos tensioactivos evolucionan hacia un grado superior de ordenación, en el que a su vez las micelas se deforman y asocian generando supraestructuras a las que se denomina cristales líquidos. Éstos pueden adquirir muy diversas simetrías en función de factores como concentración, temperatura y la naturaleza específica de la molécula anfífila.

En el caso de la familia M41S, se utilizan surfactantes catiónicos de tipo alquiltrimetilamonio. Dentro del grupo, el material más estudiado y utilizado es el MCM-41 (siglas derivadas del acrónimo *Mobile Composition of Matter*), formado por un empaquetamiento de canales unidireccionales en geometría hexagonal que satisfacen la simetría impuesta por el grupo plano *p6mm*. Posee áreas superficiales próximas a los 1000 m²/g, volúmenes de poro mayores a 0,8 cm³/g y un diámetro muy uniforme y fácilmente ajustable entre 1,5-10 nm, aunque típicamente en torno a 4 nm. Pese a la preponderancia del material MCM-41, distintas condiciones de síntesis permiten obtener otras simetrías, como es el caso de la red tridimensional cubica bicontinua *Ia3d* (MCM-48) o la fase laminar MCM-50.

En 1998, un grupo de investigadores de la Universidad de Santa Bárbara liderado por el profesor G. D. Stucky logró sintetizar MMO en medio fuertemente ácido utilizando, entre otros, surfactantes del grupo de los copolímeros de tres bloques, generalmente conocidos por su nombre comercial Pluronic.^[5] Se trata, al contrario de las sales de amonio cuaternarias usadas para el grupo M41S, de tensioactivos no iónicos, formados generalmente por un fragmento central de óxido de polipropileno (OPP), que actúa como cola apolar, y

dos cadenas laterales de óxido de polietileno (OPE), que actúan como cabezas polares. De entre ellos, el más utilizado es el de nombre comercial P123, que responde a la fórmula genérica $(\text{OPE})_{20}(\text{OPP})_{70}(\text{OPE})_{20}$.

Dentro de los materiales denominados SBA (siglas derivadas de la universidad de procedencia, *Santa Barbara University*), el caso más representativo es el SBA-15, análogo del MCM-41 sintetizado con el pluronic P123.^[6] En general, se trata de materiales con paredes de óxido de silicio más gruesas que los del grupo M41S (de hasta 60 Å), lo que les confiere mayor estabilidad hidrotermal. Además, y lo que es más importante en nuestro caso, presentan mayores tamaños de poro, típicamente en torno a 9 nm en el caso de la SBA-15, aunque en teoría puede ampliarse hasta 30 nm. Otro ejemplo importante de esta serie es el SBA-16, preparado con el Pluronic F127 $((\text{OPE})_{106}(\text{OPP})_{70}(\text{OPE})_{106})$. Se trata de un material cúbico de simetría *Im3m* que tiene la particularidad de presentar un sistema de poros del tipo caja y ventana, con grandes cavidades conectadas entre sí por aberturas de menor tamaño, que se disponen en estructura cúbica centrada en el cuerpo.^[5]

Estos dos grupos de materiales son sin duda los más importantes dentro del mundo de los MMO y constituyen el punto de partida de la mayoría de los desarrollos posteriores. Con el tiempo, la investigación en este campo se ha desarrollado y ramificado siguiendo diversos caminos, alcanzándose un considerable grado de refinamiento que continuamente lleva al hallazgo de nuevas estructuras y a un mejor control de las propiedades de los materiales. Sería imposible hacer aquí un análisis exhaustivo de todos los hitos en este campo, por lo que simplemente se señalan los hallazgos más relevantes para el presente estudio.

Desarrollos posteriores

La muestra SBA-16 sintetizada originalmente presentaba un tamaño de caja relativamente reducido (5,4 nm), lo que unido a la dimensión bastante menor de las ventanas que las interconectan entre sí, hace difícil su aplicación como soportes enzimáticos, para lo que requerirían tamaños algo mayores. Con el tiempo, sin embargo, se han desarrollado estrategias que permiten expandir y controlar de forma precisa ambos parámetros de forma independiente. Primero, varios grupos demostraron que tanto el aumento de la temperatura durante el tratamiento hidrotermal (hasta unos 150°C) como su prolongación en el tiempo conducían, en diversos materiales con poros del tipo caja, a mayores diámetros de ventana.^[7-9] En el caso extremo, ambos diámetros llegan a igualarse, produciéndose una transición a estructuras de poro cilíndrico. Algo más tarde, el grupo de Ryoo combinó estas técnicas con el empleo de mezclas de surfactantes, añadiendo al F127 empleado en la síntesis tradicional de SBA-16 proporciones crecientes de P123, lo que provoca el hinchado de las cajas hasta tamaños que pueden llegar a los 9 nm.^[10] De este modo, combinando ambas técnicas se pueden modular ambas dimensiones de forma muy precisa e independiente.

Casi todos los nuevos grupos de materiales que han ido apareciendo se basan en variaciones sobre las síntesis ya descritas, introduciendo aditivos o manipulando las condiciones sobre la base de los surfactantes co-poliméricos en medio ácido. Por ejemplo, el grupo del profesor D. Zhao, de la *Fudan University*, ha desarrollado una nueva batería de materiales bajo las siglas FDU, generalmente sintetizados con

copolímeros de tres bloques como agentes directores. Así se llega, por ejemplo, al material FDU-12, sintetizado empleando el pluronic F127, mediante la adición de sales y de una molécula fuertemente hidrofóbica como trimetilbenceno (TMB), que se inserta en el núcleo de las micelas propiciando su hinchado y provocando una transformación de fase de *Im3m* a *Fm3m*.^[9] Se trata, al igual que la SBA-16, de una estructura formada por cajas, pero esta vez en disposición cúbica centrada en las caras en lugar en el cuerpo, es decir, una red con un empaquetamiento más compacto y mejor conectividad. Además, tanto el tamaño de las cajas como el de las ventanas es mayor que en la SBA-16. Estas características llevaron a que, ya en el propio artículo en que se describía su síntesis, se remarcara su enorme potencial como soporte de enzimas inmovilizadas, mostrando un comportamiento mucho más ventajoso en la adsorción de lisozima que la SBA-16. Además, como en el caso de la SBA-16, la modificación de las condiciones en el tratamiento hidrotermal (temperatura y tiempo) permiten variar las propiedades texturales del sólido.

Otro grupo de MMO con propiedades interesante es el de la serie KIT, desarrollada por el grupo del profesor R. Ryoo en el *Korean Institute of Technology*. La síntesis de este tipo de materiales se basa en el empleo de concentraciones de ácido menores a las habituales (generalmente en torno a 0,5 M, aunque puede reducirse en algunos casos hasta 0,1 M). Esto ralentiza la cinética de formación de la mesofase, permitiendo un mejor control del proceso. De especial interés en nuestro caso es la KIT-6, preparada con el surfactante P123.^[11] Gracias al empleo de butanol y KCl se obtiene una fase cúbica bicontinua *Ia3d*, análoga del MCM-48 pero con tamaños de poro mayores y un rango de condiciones de síntesis mucho más amplio. La obtención de este tipo de fases es especialmente problemática y suele conducir a materiales de pequeño tamaño de poro, como es el caso del MCM-48, o bien presentan distorsiones estructurales, como en el FDU-5.^[12] El KIT-6, sin embargo, es un MMO de síntesis reproducible en un amplio rango de condiciones, y presenta elevados tamaños de poro que pueden llegar hasta los 12 nm (aunque se mantienen generalmente en torno a 8) y que se pueden controlar mediante simples variaciones en el proceso. Las ventajosas características de conectividad de este material, con una red tridimensional muy abierta y la presencia simultánea de dos sistemas de canales no conectados entre sí, lo hacen un candidato idóneo para la inmovilización de enzimas.

Inmovilización de lipasa en MMO

Los MMO suponen una mejora sobre las sílices amorfas preparadas por métodos sol-gel gracias a sus propiedades texturales. Además, la funcionalización de las paredes internas se puede realizar de forma sencilla con una amplia variedad de grupos funcionales, incluyendo cadenas hidrofóbicas. Desde su descubrimiento, los MMO se han postulado como excelentes soportes de inmovilización de biomoléculas, y desde los pioneros trabajos de Balkus y Díaz en 1996^[13] se han probado con una gran variedad de enzimas.^[14,15]

En el caso concreto de las lipasas, aunque se han logrado algunos resultados prometedores, aún queda mucho camino por recorrer. El tamaño habitual de este tipo de enzimas (con diámetros en torno a los 4 nm) les permite entrar en los canales de los MMO más comunes, aunque la difusión en un medio de espacio tan restringido puede ser problemática y

reducir la eficiencia del proceso.^[16] Esta restricción hace especialmente difícil la aplicación de las uniones covalentes, pues el anclaje irreversible de una enzima en canales poco mayores que su propio diámetro bloquearía los poros, provocando que la mayor parte de la superficie interna del material sea inaccesible. Además, en el único ejemplo de inmovilización covalente de lipasas en MMO, (realizada mediante la activación de SBA-15 con glutaraldehído), aunque no se ofrecen datos sobre la cantidad de enzima retenida, sí se describe una baja actividad hacia sustratos voluminosos (trioleína) en comparación con el derivado preparado mediante adsorción, lo que indica un bloqueo de los poros en el primer caso.^[17] Como señaló P. A. Wright en una reciente revisión, se necesitan poros al menos tres veces mayores que el diámetro de la enzima para poder aplicar este tipo de anclaje.^[14] Es decir, suponiendo un tamaño de la enzima de unos 4-5 nm, se requerirían canales de 12 a 15 nm para afrontar la unión por enlaces covalentes con garantías. A día de hoy estos tamaños, aunque alcanzables, siguen siendo poco habituales, especialmente en materiales con poros cilíndricos.

El anclaje de lipasas mediante interacciones más débiles, como atracción electrostática o enlaces de hidrógeno se ha probado con buenos resultados de carga enzimática, mostrando el esperado efecto estabilizador frente a la temperatura consustancial al confinamiento en espacios reducidos.^[18] Sin embargo, el lixiviado y la consiguiente pérdida de actividad en sucesivos ciclos de reacción parecen difíciles de evitar.^[19] Algunas estrategias como bloquear la entrada de los poros mediante sililación muestran cierto éxito en evitar la salida de la enzima, pero también reducen drásticamente su actividad, debido a la severidad de las condiciones del proceso de sililación.^[20,21] En todos los casos, el mecanismo de atracción postulado es una combinación de interacciones de van der Waals y atracciones electrostáticas. Esto provoca que, generalmente, la eficiencia del proceso disminuya al aumentar el pH,^[17] debido a que la sílice, por encima de pH 2, presenta una carga global negativa, mientras que el punto isoeléctrico de las lipasas suele ser bastante mayor (habitualmente se encuentra en torno a 6-8).

Como era de esperar, los mejores resultados hasta la fecha se han logrado mediante el empleo de fuerzas hidrofóbicas. La funcionalización con grupos octilos de muestras de FDU-12, sumada a la aplicación de altas presiones, permite obtener cargas enzimáticas elevadas y muy buenos resultados de actividad catalítica.^[22] El mantenimiento de esta actividad a lo largo de sucesivos ciclos de reacción indica ausencia de lixiviado debido al confinamiento de las biomoléculas en el interior de las cajas. Sin embargo, el proceso es en sí demasiado complejo (implica la compactación del MMO en forma de columna cromatográfica) y parece difícilmente generalizable, además de que sólo resulta eficiente en materiales con poros del tipo caja. Además, el material FDU-12 resulta difícil de reproducir y da lugar a muchos defectos estructurales que hacen difícil controlar su conectividad. Es más, su estructura ni siquiera está unívocamente resuelta.

El anclaje con grupos butilo, sin embargo, resultó menos efectivo y conduce a cargas aún menores que su análogo silíceo, aunque probablemente se deba al hecho de haberse realizado en muestras de MCM-41 con tamaño de poro bastante pequeño (menor de 4 nm) con lo que la reducción adicional por la presencia de la cadena hidrocarbonada resulta más importante que el aumento del carácter hidrofóbico del material.^[23]

En el presente trabajo se ha elegido el método de funcionalización *in-situ* para, mediante la co-condensación de TEOS y metil-trietoxisilano (MTEOS) generar MMO tapizados con pequeños porcentajes de grupos metilo, que confieran a las paredes una cierta naturaleza hidrofóbica. Seguidamente, se inmoviliza la lipasa de *Candida antarctica* B, procedente de un extracto crudo suministrado por Novozymes. Como todas las lipasas posee el dominio hidrofóbico en su superficie y su inmovilización por este tipo de interacciones está bien documentada.^[24]

Discusión de resultados

MMO silíceos y metilados

Se han sintetizado cuatro tipos de materiales distintos, dos con poros de forma cilíndrica (SBA-15 y KIT-6) y dos con poros del tipo caja (SBA-16 y FDU-12). En la figura 1 se muestran reconstrucciones tridimensionales de las cuatro estructuras.

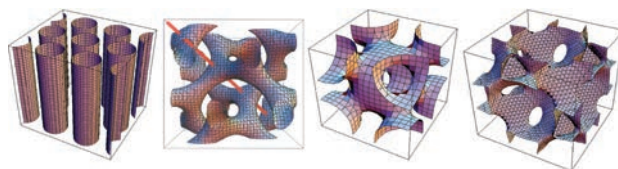


Figura 1. Estructura de los materiales mesoporosos sintetizados. De izquierda a derecha: SBA-15 ($p6mm$), KIT-6 ($Ia3d$), SBA-16 ($Im3m$), FDU-12 ($Fm3m$).

De los dos materiales con poros cilíndricos, el SBA-15 presenta una estructura plana hexagonal de canales mesoporosos unidireccionales (grupo espacial $p6mm$), que están a su vez conectados por microporos de mucho menor tamaño. Estos microporos no son útiles para la difusión de lipasa debido a sus reducidas dimensiones, pero pueden jugar un papel en la difusión de sustratos y productos a la hora de realizar las pruebas catalíticas. El material KIT-6, por su parte, posee una estructura cúbica (grupo espacial $Ia3d$) formada por dos sistemas de canales independientes, disponiendo cada uno de ellos de codos o interconexiones en los que conectan tres canales. En cuanto a los materiales con poros del tipo caja, ambos poseen estructura cúbica. En el SBA-16 las cajas están ordenadas en disposición cúbica centrada en el cuerpo, mientras que en el caso del FDU-12 la estructura cúbica está centrada en las caras.

Todas las estructuras se han preparado puramente silíceas y con un 5% de grupos metilo. Para demostrar la incorporación de los grupos metilo a la estructura de la mesofase, recurrimos a resonancia magnética nuclear de ^{29}Si . De acuerdo con esta técnica, podemos identificar y cuantificar las distintas especies de silicio: Q^4 (átomos de silicio enlazados a cuatro grupos $-\text{OSi}$), Q^3 (átomos de silicio enlazados a tres grupos $-\text{OSi}$ y un grupo $-\text{OH}$ u $-\text{O}^-$, resultando en una condensación parcial que genera un defecto) y T^3 (átomos de silicio enlazados a tres grupos $-\text{OSi}$ y a un grupo orgánico mediante un enlace Si-C). La existencia de especies de esta clase en los materiales funcionalizados denota la presencia de los grupos metilo.^[25]

La caracterización estructural de esta batería de materiales mesoporosos ordenados se realiza por difracción de rayos X de polvo y microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).^[26] En la Figura 2 se muestran, a modo de

ejemplo, las imágenes de microscopía electrónica y los difractogramas de rayos X de algunos materiales preparados para este estudio.

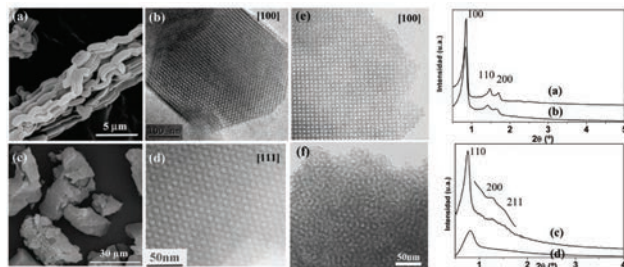


Figura 2. Imágenes de SEM (a y c) y de TEM (b y d) de las muestras Me-SBA-15 (a y b) y Me-KIT-6 (c y d). Imágenes de TEM de las muestras (e) Me-SBA-16, y (f) Me-FDU-12. Difractogramas de rayos X de las muestras SBA-15 (a), Me-SBA-15 (b), SBA-16 (c), Me-SBA-16 (d)

Por otra parte, el estudio de la porosidad de los materiales finales se realiza mediante isothermas de adsorción/desorción de N_2 . Usando el método BET se obtienen los valores de área superficial y volumen de poro. Las elevadas áreas superficiales y volúmenes de poro son típicas de este tipo de MMO, y confirman la buena relación pared/sólido y la alta porosidad de la red (Tabla 1).

Para calcular el diámetro de los poros y su distribución de tamaños, el modelo tradicionalmente empleado es el BJH aplicado a la rama de adsorción. Está ampliamente demostrado que este método infraestima el tamaño de poro, debido a que la ecuación de Kelvin, en la que se basa el modelo, no tiene en cuenta las interacciones adsorbente-adsorbato. Los desarrollos más recientes para corregir esta desviación se basan en la teoría funcional de la densidad no local (NLDFT).^[27,28] Si bien, en el presente estudio, nos hemos limitado a aplicar la metodología tradicional mediante el método BJH, que pese a dar tamaños algo inferiores a los reales, permite tener una idea aproximada para los diferentes materiales.

Además, aunque en el caso de las estructuras formadas por cajas el método BJH produce resultados aún menos satisfactorios que para los sistemas de poros cilíndricos, con errores que pueden ser de hasta el 100%, se sigue empleando con fines comparativos. Por otra parte, la correcta evaluación de ambas dimensiones es necesaria para poder desarrollar una discusión rigurosa sobre la influencia del tamaño de las ventanas/cavidades en la inmovilización de lipasa. Es por ello que, en colaboración con el doctor Yasuhiro Sakamoto, de la Universidad de Estocolmo, se ha aplicado el método de reconstrucción tridimensional desarrollado en su grupo a las muestras SBA-16 y Me-SBA-16.^[29] Mediante este método se extraen las fases y amplitudes de las ondas a partir de las imágenes de TEM, que junto con algunos datos adicionales como el volumen de poro o el tamaño de la celda unidad llevan a un modelo matemático que representa las cavidades del material. Las reconstrucciones así obtenidas de las dos muestras se presentan en la Figura 3.

El método de reconstrucción tridimensional facilita los tamaños de las cavidades y de las conexiones entre ellas, tamaños que esta vez sí que se pueden considerar "reales", y no tan sólo útiles a efectos comparativos. Estas dimensiones se indican en las reconstrucciones de ambas muestras. Los tamaños de poro medidos por el método BJH de todas las muestras son grandes, por encima de 8,8 nm (Tabla 1). En las

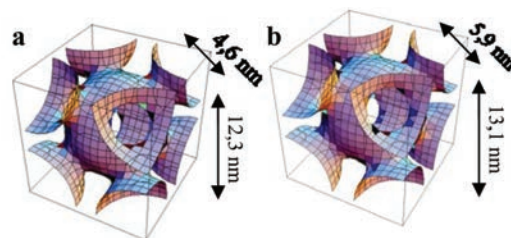


Figura 3. Reconstrucciones tridimensionales de las muestras SBA-16 (a) y Me-SBA-16 (b).

muestras en las que se dispone de las reconstrucciones tridimensionales, se observa una considerable discrepancia entre ambos valores. No sólo se obtienen valores casi un 50% mayor mediante la reconstrucción (confirmando la infravaloración de tamaños del método clásico), sino que el orden se invierte, resultando finalmente la muestra Me-SBA-16 mayor que la SBA-16. Gracias a este método podemos también apreciar que la técnica de ensanchamiento de las ventanas mediante tratamiento hidrotermal prolongado ha sido un éxito, resultando en tamaños de hasta casi 6 nm en la muestra metilada.

Resultados de inmovilización y actividad enzimática

Una vez sintetizados y caracterizados, todos estos materiales han sido probados como soportes para la inmovilización de la lipasa (CaLB). Se han utilizado además otros dos materiales: MCM-41 con tamaño de poro 4,7 nm,^[30] y una muestra de sílice mesoporosa de tamaño de poro grande (27,9 nm) y estructura desordenada, donada por la empresa Silica PQ Corporation. La caracterización de esta sílice amorfa (denominada a partir de ahora SA) se describe en la referencia 24.

Una serie de experimentos preliminares indicaron que el pH óptimo para la inmovilización, tanto en los materiales síliceos como en los metilados, era de 5. En esas condiciones, la sílice, que tiene un punto isoeléctrico (pI) de alrededor de 2,^[31] se encuentra cargada negativamente, mientras que la enzima, con un pI de 6,^[32] tiene carga neta positiva. De este modo se puede visualizar la interacción soporte-enzima como una atracción electrostática deslocalizada. Este mecanismo ya ha sido descrito y utilizado con éxito en el caso de otras enzimas, como citocromo c, papaína o tripsina^[13] o cloroperoxidasa,^[33] y a él se unen, en el caso de las muestras metiladas, las posibles fuerzas hidrofóbicas.

La enzima se caracteriza, como todas las lipasas, por poseer en su superficie un dominio fuertemente hidrofóbico capaz de interactuar con interfaces. En presencia de residuos muy hidrofóbicos, como por ejemplo cadenas alifáticas largas, se pueden llegar a formar uniones intensas. En el caso de cadenas cortas como metilos, se espera tan sólo una mayor afinidad de la enzima por las paredes del material tapizado.

Teniendo todo esto en cuenta, se estudiaron varios tipos de efectos sobre los resultados de inmovilización de la enzima, de su lixiviado en medio acuoso una vez incluida en el interior de los materiales y de la actividad catalítica final de los biocatalizadores soportados.

Lo primero que se observa es que la máxima carga, 45 mg/g, se obtiene en la muestra de sílice amorfa (SA). Se pone así de manifiesto la crucial importancia del tamaño de los poros en el comportamiento de los soportes, algo que ya se había observado en los primeros estudios realizados sobre inmovilización de enzimas en MMO.^[13] Según los estudios

Tabla 1.

Material	Diámetro de poro (nm)	S _{BET} (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tiempo de contacto (min)	Carga (mg/g)
MCM-41	4,7	595	0,82	1440	10
SA	27,9	305	2,70	120	45
SBA-15	8,8	890,3	1,31	120	44
Me-SBA-15	7,9	793,7	1,01	200	23
KIT-6	8,4	917,2	1,20	280	37
Me-KIT-6	7,7	983,6	1,29	50	35
SBA-16	10,2	658,5	0,73	1440	5
Me-SBA-16	8,8	507,8	0,85	1440	30
FDU-12	10,4	261,2	0,38	1440	28
Me-FDU-12	9,7	627,6	0,98	10	37

realizados con vidrios de tamaño de poro controlado, las restricciones al acceso de la enzima al interior de los canales sólo desaparecen completamente cuando el tamaño de poro es al menos 4 ó 5 veces superior al diámetro de la enzima.^[16] Como la dimensión mayor de la CaLB es de unos 5 nm, el material SA representa la inmovilización en ausencia de restricciones por tamaños de poro, mientras que en el resto de MMO este factor limita la eficiencia. Al aumentar el tamaño de poro, la difusión de la lipasa por el interior de los canales se ve facilitada, lo que acelera el proceso y se manifiesta en menores tiempos de contacto. A la vez, un poro mayor se bloquea con más dificultad, permitiendo entrar mayor cantidad de lipasa, de modo que la carga final aumenta. Esto sucede hasta que se alcanza un determinado tamaño crítico. Mientras que ambas tendencias se manifiestan en los materiales de poro creciente MCM-41 (4,7 nm), KIT-6 (8,4 nm) y SBA-15 (8,8 nm), apenas hay diferencia entre esta última muestra y SA (27,9 nm) pese a poseer poros más de tres veces mayores. Sorprende, además, la independencia de estos resultados respecto a la estructura de los sistemas porosos. El único factor que parece afectar es el diámetro, mientras que la mejor conectividad ofrecida por el sistema cúbico tridimensional de la muestra KIT-6 no supone una mejora respecto a los canales monodimensionales de la SBA-15. Los microporos que comunican los canales principales son en general demasiado pequeños, por lo que no influyen en la inmovilización.

Vemos por tanto que, en ausencia de interacciones específicas, la restricción del tamaño de poro en sistemas cilíndricos desaparece en torno a los 9 nanómetros, aproximadamente el doble del tamaño de la enzima, no siendo necesario contar con esos diámetros 4 ó 5 veces superiores. La explicación a esta diferencia con el dato bibliográfico está en los tamaños de partícula. Mientras que en su artículo Bosley y Clayton trabajan con partículas de entre unos 50 y 500 µm de diámetro, el análisis por SEM reveló que las de los MMO son de entre 1 y 10 µm. Esto prácticamente elimina el problema de la difusión interna, que ahora sólo se hace patente cuando los poros son tan pequeños que la enzima apenas cabe. Por tanto, en ausencia de funcionalización y de uniones intensas, ni aumentar el tamaño por encima de dos veces el diámetro de la enzima ni tratar de mejorar la conectividad logrará una inmovilización más eficiente.

Los dos materiales metilados de este tipo (Me-SBA-15 y Me-KIT-6) muestran una carga menor que sus análogos

silíceos. Entre los factores que pueden contribuir a la reducción en la carga de enzima destacamos el menor carácter hidrofóbico de los grupos metilo comparado con otros tales como octilo^[22, 24] o butilo^[23] utilizados por otros autores y la reducción en el volumen y tamaño de poro debido a la funcionalización de la superficie con grupos metilos.

Respecto a las dos estructuras formadas por cajas (SBA-16 y FDU-12), lo primero que se observa es un salto cualitativo en los tiempos de contacto: mientras que casi todas las muestras de poro cilíndrico alcanzaban su carga máxima en un tiempo de en torno a dos horas, ahora se precisan 24 para llegar al equilibrio en la mayoría de los casos. La razón está en el reducido tamaño de las ventanas que dan acceso a las cajas, con dimensiones muy parecidas al diámetro medio de la lipasa. De hecho, y aunque sólo disponemos de datos fiables del diámetro de la ventana para dos de las muestras, es muy probable que en muchas ese tamaño sea inferior a una o varias de las dimensiones de la enzima (3 x 4 x 5 nm), pues ventanas de más de 5 nm de diámetro son inusuales. Debido a esto, la enzima debe orientarse en la dirección adecuada para poder difundir a través de la estructura y avanzar de una caja a otra, lo que provoca la ralentización del proceso.

En cuanto a las muestras metiladas, la Me-SBA-16 presenta un comportamiento mucho mejor que su análogo silíceo. Sin embargo, esta mejora puede ser más debida al ensanchamiento de sus dimensiones que al agente funcionalizante en sí, que ya mostró tener poco efecto en la inmovilización en materiales cilíndricos. Además, los espectros de RMN de ²⁹Si revelaron que la incorporación de metilos en esa muestra concreta no había sido completa, con lo que su influencia es aún menos probable.

La muestra Me-FDU-12, por su parte, ofrece resultados sorprendentes. Sufre una inmovilización rapidísima, en unos pocos minutos, hasta valores próximos a 40 mg/g, bastante por encima del resto de MMO con poros del tipo caja. Este fenómeno aún no ha podido ser explicado completamente. Es posible que el tamaño de las ventanas sea mucho mayor que en el resto de las muestras, aunque en este caso no es posible aplicar el método de reconstrucción dada la naturaleza no ordenada de la red porosa (Figura 2f). Además, la isoterma de este material presentaba un gran volumen adsorbido en la región del macroporo, lo que podría estar indicando la presencia de algunas cavidades de gran tamaño, aunque es más probable que se deba a la porosidad entre partículas.

Al poner en contacto de nuevo los biocatalizadores con un medio acuoso para estudiar el lixiviado, nos encontramos de forma general que ciertos factores que no influían en la inmovilización, como la tortuosidad, la presencia de grupos metilo o el tamaño de poro por encima de 9 nm, sí que lo hacen en el lixiviado. El motivo de este comportamiento no está claro, aunque podría estar relacionado con la estabilización de la enzima en el interior de los canales. Dentro del sólido seco puede que la enzima, con el tiempo, pueda ir aumentando la intensidad de su interacción con la pared de la sílice, volviendo el proceso más sensible a variaciones en esos factores.

La actividad de los biocatalizadores preparados fue probada en la reacción de hidrólisis de la tributirina. Se trata de comprobar si la enzima mejora o al menos mantiene su actividad cuando se encuentra confinada en espacios apenas mayores que sus propias dimensiones. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 4. Hablamos de actividad en términos de eficiencia catalítica, que es la relación entre la actividad del catalizador (μ moles de tributirina hidrolizados por minuto y por gramo de catalizador) y la carga enzimática que contiene. La eficiencia catalítica se expresa por tanto en unidades de actividad por miligramo de enzima que contiene el biocatalizador. Para cada tipo de material (SBA-15 y KIT-6) se muestran los datos de la muestra silícea y de la metilada, además de la muestra de SA en todos los casos, para facilitar la comparación.

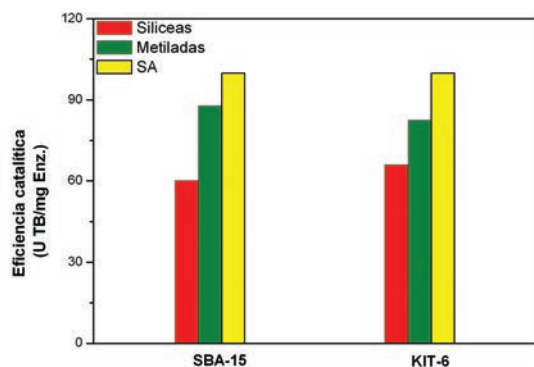


Figura 4. Eficiencia catalítica de los materiales de poro cilíndrico en la reacción de hidrólisis de tributirina.

Las dos muestras de MMO silíceas (KIT-6 y SBA-15) presentan actividades alrededor de un 40% menores que la SA, siendo algo mayores (un 10%) en el caso de la KIT-6. Efectivamente, es de esperar que el menor tamaño de poro de las muestras KIT-6 no influya en la difusión del sustrato, mucho menor que la enzima, mientras que la mayor conectividad que ofrece sí que supone una ventaja. En comparación con la SA, sin embargo, el espacio en ambos MMO es mucho más reducido, y la flexibilidad de la enzima menor, lo que causa esa considerable reducción de actividad. En el artículo de Bosley y Clayton con vidrio de tamaño de poro controlado,^[16] además de lo ya expuesto, se concluía que, para que la difusión interna no influyera en la velocidad de reacción ni por tanto en la actividad catalítica, los poros debían tener al menos 100 nm de diámetro. Para explicar la diferencia con respecto a la difusión de la enzima (siendo, sin embargo, los sustratos de reacción mucho menores) alegaban el menor tiempo de contacto con la lipasa en los experimentos de inmovilización. Esto también podría explicar la actividad inferior de los MMO con respecto a la SA, cuando, sin embargo, los

tamaños de partícula son mucho menores. Por otro lado, los derivados obtenidos a partir de los MMO metilados exhiben una actividad mayor que las muestras sin funcionalizar. Probablemente, este efecto viene provocado por dos motivos. Por un lado, la naturaleza hidrofóbica de las paredes metiladas del material hace que la enzima se acomode con el bolsillo hidrofóbico orientado hacia ellas. Esto dificulta que las lipasas se agreguen a través de sus respectivos bolsillos hidrofóbicos, un fenómeno muy típico en disoluciones concentradas y que conduce a pérdida de actividad. Además, el sustrato de la reacción (tributirina) es una molécula muy hidrofóbica, lo que favorece su entrada y difusión en los poros por la presencia de los grupos metilo, y permite también que se alcancen altas concentraciones locales de sustrato en el microentorno del enzima, mientras que el glicerol resultante es muy hidrofílico, lo que facilita su salida. Todo ello resulta en un aumento de la velocidad de reacción global.

En la Figura 5 se resumen los resultados de actividad hacia la hidrólisis de tributirina de los materiales del tipo caja SBA-16 y FDU-12 silíceos y metilados, junto con los datos de SA en ambos casos.

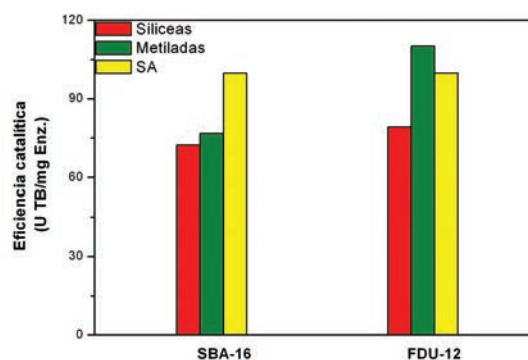


Figura 5. Eficiencia catalítica de los materiales de poro tipo caja en la reacción de hidrólisis de tributirina.

En el caso de las muestras con simetría $Im\bar{3}m$ (SBA-16), el material metilado presenta de nuevo una actividad mayor a la del material sin funcionalizar, probablemente por los mismos motivos que en los MMO de poro cilíndrico: la reducción de la agregación enzimática, aumento local de concentración de sustrato y la mejora en la difusión de sustratos y productos. Sin embargo, esta mejora es menor que la que mostraban los materiales metilados cilíndricos respecto a sus análogos silíceos. La razón está, probablemente, en la incorporación incompleta de la función orgánica, que hace que su hidrofobicidad sea aún menor que en las demás muestras metiladas.

La muestra Me-FDU-12 tiene de nuevo un comportamiento diferente al resto. Su actividad es mucho mayor que la de su análogo FDU-12, e incluso superior a la de la sílice amorfa SA. Esto es una nueva prueba de que el tamaño tanto de sus cavidades como de sus ventanas es, probablemente, mayor que el del resto de materiales, lo que unido a un porcentaje mayor de grupos metilo (10%) provocaría esta notable mejora.

Resumen y Conclusiones

En muestras mesoporosas silíceas de poro cilíndrico y pequeño tamaño de partícula, las restricciones a la difusión interna desaparecen cuando el diámetro de los canales es aproximadamente el doble que el de la enzima. Diámetros mayores no suponen una mejora del proceso, ni en cantidad

de enzima retenida ni en tiempo de contacto. El pequeño tamaño de partícula de estos MMO (por debajo de las 10 μm) explica que las limitaciones por tamaño desaparezcan tan pronto, al contrario de lo publicado en estudios anteriores. Por otro lado, para aprovechar la hidrofobicidad de la lipasa habría que usar residuos más hidrofóbicos. La mayor tortuosidad o conectividad de la red porosa tampoco conlleva diferencias importantes. Sin embargo, ambos factores (presencia de metilos y conectividad de la red) sí que parecen influir positivamente en evitar el lixiviado de la enzima cuando el soporte se suspende en medio acuoso, quizá debido a una cierta estabilización de la lipasa dentro del canal.

Como era de esperar, el acceso de la enzima está más dificultado en los materiales con poros del tipo caja, debido al reducido tamaño de las ventanas que dan acceso a las cavidades. Es más, se ha podido comprobar cómo materiales con un poro cilíndrico del mismo tamaño que la ventana de un material de tipo caja logran mayores cargas enzimáticas en el mismo tiempo. Sin embargo, una vez en su interior (gracias a la prolongación del tiempo de contacto), la enzima está atrapada mucho más eficazmente, y como consecuencia el lixiviado en medio acuoso es mucho menor. La muestra Me-FDU-12, por el contrario, presenta un comportamiento más parecido al de una sílice amorfa, probablemente debido a la naturaleza desordenada de la red porosa. Las muestras metiladas presentan actividades algo superiores a las síliceas.

Todos los criterios generales establecidos en este trabajo pueden ser aplicados en el futuro en cualquier estudio sobre inmovilización de enzimas en MMO, y se espera que sean una herramienta útil para dirigir y explicar una gran variedad de resultados.

Este trabajo supone tan sólo una aproximación genérica a un tema tan amplio como la encapsulación de lipasas en MMO. A partir de aquí, la investigación se puede ramificar siguiendo diversos caminos.

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración de A. Mayoral y Dr. Y. Sakamoto, de la Universidad de Estocolmo, y de la Dra. T. Blasco, del Instituto de Tecnología Química. También la financiación a través de los proyectos del Ministerio de Educación y Ciencia MAT2006-04107 y de la Comunidad de Madrid GR/MAT/0694/2004. E. Serra agradece a la CAM por su beca predoctoral.

Bibliografía

- [1] F. Rey, J. L. Jordá, *Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones* (García Martínez, J.; Pérez-Pariente, J. eds.); **2002**; Publicaciones Universidad de Alicante; pp. 42.
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-X. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [3] T. S. Yanagisama, T. Shimizu, K. Kuroda, Ch. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988–992.
- [4] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Chem. Común.* **1993**, 680–682.
- [5] D. Y. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6024–6036.
- [6] D. Y. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [7] F. Kleitz, D. Liu, G. M. Anilkumar, I. S. Park, L. A. Solovyov, A. N. Shmakov, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1429–14300.
- [8] J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, L. Zhao, T. Kamiyama, O. Terasaki, T. J. Pinnavaia, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 821–829.
- [9] J. Fan, C.Z. Yu, T. Gao, J. Lei, B.Z. Tian, L.M. Wang, Q. Luo, B. Tu, W.Z. Zhou, D.Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3146–3150.
- [10] T.W. Kim, R.Ryoo, M. Kruk, K. P. Gierszal, M. Jaroniec, S. Kamiya, O. Terasaki *J. Phys. Chem. B* **108** **2004**, 11480–11489.
- [11] T. W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7601–7610.
- [12] X. Liu, B. Tian, C. Yu, F. Gao, S. Xie, B. Tu, R. Che, L. M. Peng, D. Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3876–3878.
- [13] J. F. Díaz, K. J. Balkus Jr., *J. Mol. Catal. B: Enzymatic* **1996**, *2*, 115–126.
- [14] H. P. Yiu, P. A. Wright, *J. Mat.Chem.* **2005**, *15*, 3690–3700.
- [15] M. Hartmann, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4577–4593.
- [16] J. A. Bosley, J. C. Clayton, *Biotech. Bioeng.* **1994**, *43*, 934–938.
- [17] A. Salis, D. Meloni, S. Ligas, M.F. Casula, M. Monduzzi, V. Solinas, E. Dumitriu, *Langmuir* **2005**, *21*, 5511–5516.
- [18] K. Kato, R. Irimescu, T. Saito, Y. Yokogawa, H. Takahashi, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2003**, *67*, 203–206.
- [19] A. Macario, V. Calabrò, S. Curcio, M. De Paola, G. Giordano, G. Iorio, A. Katovic, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *142*, 1561–1568.
- [20] H. Ma, J. He, D. G. Evans, X. Duan, *J. Mol. Catal. B: Enzymatic* **2004**, *30*, 209–217.
- [21] J. He, Y. Xu, H. Ma, D. G. Evans, Z. Wang, X. Duan, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *94*, 29–33.
- [22] Y. Han, S. S. Lee, J. Y. Ying, *Chem Mater* **2006**, *18*, 643–649.
- [23] A. Galarneau, M. Mureseanu, S. Atger, G. Renard, F. Fajula, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 562–571.
- [24] R. M. Blanco, P. Terreros, M. Fernandez-Perez, C. Otero, G. Diaz-Gonzalez, *J. Mol. Catal. B: Enzymatic* **2004**, *30*, 83–93.
- [25] I. Díaz, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4641–4646.
- [26] E. Serra, A. Mayoral, Y. Sakamoto, R. M. Blanco, I. Diaz, *Chem. Mater.* enviado
- [27] P. I. Ravikovitch, D. Wei, W. T. Chueh, G. L. Haller, A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3671–3679.
- [28] P. I. Ravikovitch, G. L. Haller, A. V. Neimark, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *76–77*, 203–226.
- [29] Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, H. J. Shin, R. Ryoo, *Nature* **2000**, *408*, 449–453.
- [30] M. Boveri, J. Agúndez, I. Díaz, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1914–1926.
- [31] C. J. Brinker., *Sol-gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing* (C. J. Brinker, G. W. Scherer; **1990**; Academic Press, London; pp. 103.
- [32] J. Uppenberg, M. T. Hansen, S. Patkar, T. A. Jones, *Structure* **1994**, *2*, 293–308.
- [33] Y. J. Han, J. T. Watson, G. D. Stucky, A. Butler, *J. Mol. Catal. B: Enzymatic* **2002**, *17*, 1–8.

Reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por complejos de paladio y su aplicación a la síntesis de tioéteres aromáticos

Manuel Ángel Fernández-Rodríguez

Resumen: Las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por complejos de paladio son transformaciones organometálicas fundamentales y actualmente constituyen uno de los principales métodos de formación de enlaces carbono-carbono y carbono-heteroátomo. En este artículo se hace un breve repaso a aspectos esenciales de las reacciones de acoplamiento con especial hincapié en el proceso menos desarrollado de formación de enlaces C-S. Además, se presentan los resultados obtenidos en el acoplamiento de halogenuros de arilo con tioles alifáticos y aromáticos cuando se emplea un sistema catalítico que contiene el ligando bidentado Josiphos CyPFtBu.

Palabras clave: Acoplamiento cruzado, paladio, halogenuros de arilo, sulfuros de arilo, tioles.

Abstract: Palladium-catalyzed cross-coupling reactions are fundamental organometallic transformations and nowadays have become a principal method of forming carbon-carbon and carbon-heteroatom bonds. In this report, essential features of cross-coupling reactions are review, mainly focused in the less developed C-S bond forming process. In addition, the results obtained in the coupling of aryl halides with aliphatic and aromatic thiols using a catalyst system derived from the bisphosphine Josiphos CyPFtBu ligand are presented.

Keywords: Cross-coupling, palladium, aryl halides, aryl sulfides, thiols.

Introducción

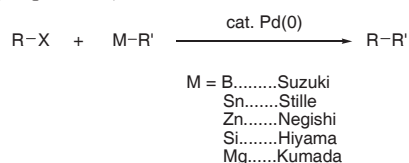
Las reacciones de acoplamiento catalizadas por metales de transición, desarrolladas en las tres últimas décadas, han revolucionado la síntesis orgánica permitiendo la elaboración de moléculas complejas altamente funcionalizadas a partir de reactivos sencillos.^[1] Los catalizadores metálicos han mostrado su utilidad en diversos campos de la química y sus aplicaciones van desde la síntesis total de compuestos de interés médico o farmacológico,^[2] hasta el desarrollo de nuevos materiales y procesos industriales. De hecho, el empleo de las reacciones de acoplamiento cruzado ha experimentado un notable crecimiento en los últimos años como pone de manifiesto el extraordinario incremento del número de publicaciones y patentes durante el presente siglo (una simple búsqueda de la palabra clave "cross-coupling" en la base de datos SciFinder muestra más de 10000 referencias). Entre estas nuevas metodologías, las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio ocupan un lugar preferente y constituyen actualmente una herramienta sintética fundamental para la formación de enlaces carbono-carbono y carbono-heteroátomo.^[3]

Formación de enlaces carbono-carbono catalizadas por complejos de paladio

Estas transformaciones, fundamentales en el campo de la química organometálica, suponen la interacción de un halogenuro o pseudo-halogenuro con una especie nucleófila organometálica. Los procesos más estudiados y establecidos implican la creación de un enlace C(sp²)-C(sp²) aunque cada

vez existen más metodologías eficientes para la creación de enlaces C(sp²)-C(sp), C(sp²)-C(sp³) e incluso C(sp³)-C(sp³).^[4]

Los reactivos organometálicos empleados son muy variados siendo los de boro (acoplamiento de Suzuki)^[5] y estaño (acoplamiento de Stille)^[6] los que conducen a las transformaciones más generales y selectivas. Otros miembros destacados de la familia de reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio son las reacciones de Negishi (reactivos de zinc),^[7] Hiyama (reactivos de silicio)^[8] y Kumada (reactivos de magnesio) (Esquema 1).^[9]



Esquema 1. Reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por Pd.

Los procesos de acoplamiento a través de enlaces heteroátomo-hidrógeno o carbono-hidrógeno catalizados por complejos de paladio en presencia de una base, suponen otra variante de reacciones de acoplamiento cruzado. Dentro de este grupo cabe destacar, además de los procesos de creación de enlaces carbono-heteroátomo que se discutirán con más detalle en siguientes apartados del artículo, las reacciones de sustitución alílica (reacción de Tsuji-Trost),^[10] la arilación y alquienilación de acetilenos terminales (reacción de Sonogashira),^[11] y la α -arilación de compuestos carbonílicos y nitrilos (Esquema 2).^[12]

El mecanismo de todas estas transformaciones se compone de tres pasos fundamentales. La reacción se inicia con la adición oxidante del halogenuro sobre el complejo de Pd(0) formando una especie de Pd(II). En segundo lugar se produce la transmetalación con el reactivo organometálico presente en el medio generando un nuevo complejo de Pd(II) que presenta los dos componentes carbonados a acoplar enlazados al metal. Finalmente se produce la eliminación reductora que conduce al producto final de acoplamiento cruzado y regenera la especie de Pd(0) que reinicia el ciclo catalítico (Figura 1). Cada uno de estos tres pasos elementales suele constar a su vez de varias etapas como, por ejemplo, procesos de disociación de ligando previos a la adición oxidante, transmetalación y eliminación reductora.



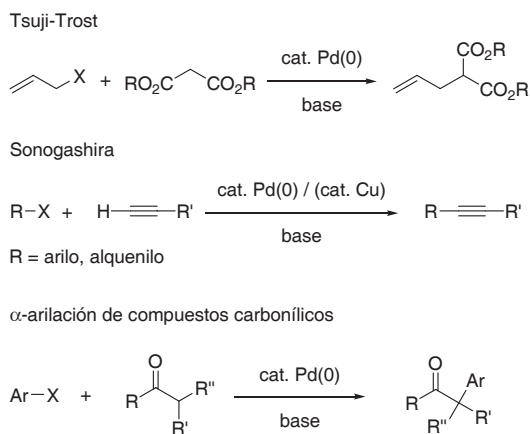
M. A. Fernández

Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales de Barcelona (IIQAB)-CSIC,

Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona

C-e: muufernandez@hotmail.com

Recibido: 09/07/2007. Aceptado: 31/08/2007.



Esquema 2. Reacciones de Tsuji-Trost, Sonogashira y α -arilación de compuestos carbonílicos.

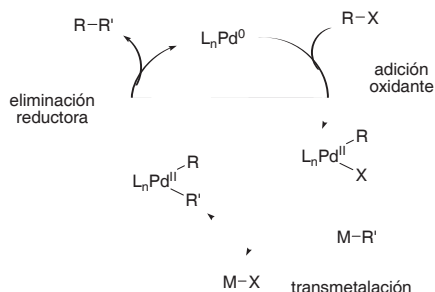
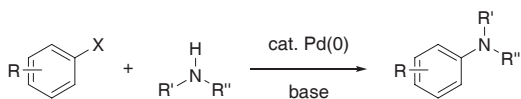


Figura 1. Mecanismo general de las reacciones de acoplamiento cruzado.

Formación de enlaces carbono-heteroátomo catalizada por complejos de paladio

La reacción de aminación de halogenuros de arilo catalizada por complejos de paladio, también conocida como reacción Buchwald-Hartwig, ha experimentado un extraordinario desarrollo en la última década convirtiéndose en uno de los métodos más eficaces y generales de síntesis de anilinas (Esquema 3).^[12a,13]



Esquema 3. Reacción de Buchwald-Hartwig.

Las primeras contribuciones, publicadas de manera independiente y simultánea por los grupos de los profesores Buchwald y Hartwig, describen la formación de aminas arílicas por acoplamiento de bromoarenos y aminas en presencia de cantidades estequiométricas de base.^[14] Tanto estos primeros trabajos como estudios precedentes con aminoestannanos, debidos a Migita y colaboradores en la década de los 80,^[15] emplean catalizadores de paladio que presentan como ligando una fosfina monodentada voluminosa (*P(o-Tol)*₃). Desde entonces, la generalidad y aplicabilidad del proceso se ha desarrollado extraordinariamente gracias al empleo de nuevos sistemas catalíticos basados en ligandos fosfina bidentados como DPPF, Xantphos o BINAP (ligandos de 2ª generación); ligandos fosfina monodentados voluminosos y electrónicamente ricos como *P(t-Bu)*₃, Q-Phos, fosfinas biarílicas o ligandos carbeno *N*-heterocíclicos (ligandos de 3ª generación); y más recientemente proazafosfatranos y ligandos

fosfina bidentados voluminosos y electrónicamente ricos tipo Josiphos (Figura 2).

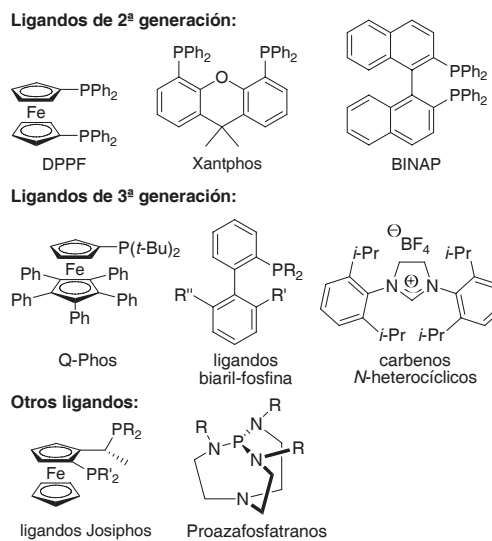


Figura 2. Ligandos empleados en la reacción de aminación aromática.

La generalidad de la transformación actualmente es muy amplia, pudiendo llevarse a cabo con todo tipo de halogenuros y pseudo-halogenuros (triflatos, nonaflatos e incluso tosilatos) de arilo y alquenilo.^[16] Además, aparte de aminas primarias y secundarias, la reacción admite otros nucleófilos nitrogenados que incluyen el amoníaco o equivalentes sintéticos del mismo.^[17-18] No obstante, cuando se emplean reactivos nitrogenados poco básicos y poco nucleófilos, el proceso presenta aún ciertas limitaciones como la baja generalidad y la necesidad de altas cargas de catalizador y/o condiciones drásticas de reacción y, por lo tanto, continúa siendo objeto de estudio.

Respecto al mecanismo de reacción, se postula un ciclo catalítico análogo al de otros procesos de acoplamiento cruzado descritos en el apartado anterior, englobando en consecuencia, tres eventos elementales: adición oxidante, transmetalación y eliminación reductora. Cada uno de los pasos fundamentales que componen dicho mecanismo, así como la influencia de la base, el ligando y el tipo de halogenuro de arilo empleados han sido ampliamente estudiados esencialmente en el grupo del Prof. Hartwig.^[12a,19] Las conclusiones de estos estudios son muy relevantes en la elección del sistema catalítico adecuado para cada transformación y en el diseño de nuevos ligandos (Figura 3).

Por ejemplo, el paso determinante de la velocidad de reacción de cloroarenos y gran parte de bromoarenos es la adición oxidante; esto supone que, para aumentar la velocidad y consecuentemente la eficacia del proceso, es necesario el empleo de ligandos fuertemente electrón dadores que favorezcan este primer paso del mecanismo. Por otro lado, la eliminación reductora es responsable de la selectividad, generalidad y rendimiento de la mayoría de las transformaciones. Por lo tanto, esta ha de ser mas rápida que las reacciones de competencia de β -eliminación de hidrógeno, protonólisis de los amidos metálicos o los procesos de homocoplamiento que se inician por desproporción de complejos aril-paladio. El empleo de sustratos voluminosos o ligandos bidentados y/o impedidos estéricamente favorece el proceso de eliminación reductora frente a las otras reacciones secundarias. Los cata-

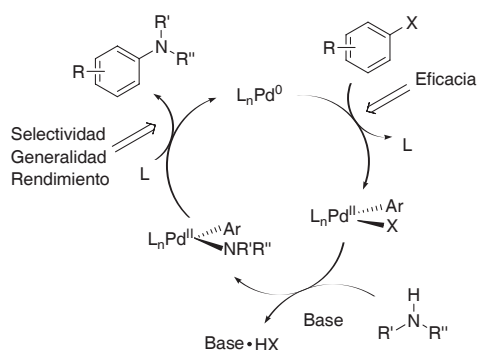


Figura 3. Mecanismo general de la reacción de Buchwald-Hartwig.

lizadores basados en ligandos fosfina bidentados voluminosos son también los más adecuados para el acoplamiento eficaz de algunos nucleófilos nitrogenados capaces de desplazar los ligandos fosfina del centro metálico de Pd(II). Este proceso secundario tiene lugar, por ejemplo, con piridina o aminas primarias y conduce a especies inertes que desactivan el ciclo catalítico.^[20]

Por otro lado, el proceso equivalente de eterificación por acoplamiento cruzado de halogenuros de arilo con alcoholes ha sido también objeto de amplio estudio y desarrollo.^[21] Sin embargo, el menor carácter nucleófilo de los alcóxidos disminuye la generalidad y la eficacia de la transformación catalítica. Además, cuando se emplean alcoholes primarios o secundarios, existe una fuerte competencia entre la eliminación reductora y la β -eliminación de hidrógeno lo que da lugar a arenos como productos secundarios formando los éteres aromáticos en bajos rendimientos (Figura 4). No obstante, sistemas catalíticos basados en ligandos biaril dialquil fosfina desarrollados en el grupo del Prof. Buchwald, han mostrado su eficacia en el acoplamiento de este tipo de alcóxidos así como en la formación directa de fenoles por acoplamiento de halogenuros de arilo con hidróxido de potasio.^[22]

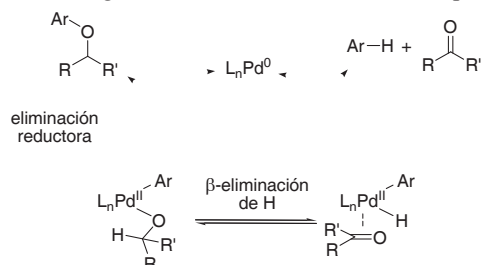


Figura 4. Eliminación reductora vs β -eliminación de hidrógeno.

Formación de enlaces carbono-azufre catalizada por complejos de paladio

En contraste con la reacción Buchwald-Hartwig de formación de enlaces C-N y C-O, el proceso análogo de síntesis de sulfuros aromáticos, presentes en numerosos compuestos de interés biológico y farmacológico,^[23] ha sido objeto de menor atención.^[24] Al igual que en el caso de la reacción de aminación, el primer ejemplo de formación de enlaces C-S catalizado por paladio se debe a Migita y colaboradores que, a finales de la década de los 70, describen el acoplamiento de yoduros y bromuros de arilo con tioles empleando $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador.^[25] Más recientemente, el empleo de fosfinas bidentadas^[26] u óxidos de dialquilfosfina^[27] ha permitido desarrollar mejores sistemas catalíticos. Sin embargo, las metodologías descritas aún presentan importantes limitaciones que reducen

su aplicabilidad práctica. Así, los catalizadores descritos presentan una vida media corta lo que da lugar a "turnover numbers" (numero de ciclos) bajos (TONs ≤ 50). Además, el acoplamiento de cloruros de arilo, más interesantes sintéticamente debido a su mayor accesibilidad comercial y menor coste,^[28] está poco desarrollado y su tolerancia a grupos funcionales se reduce a ésteres o nitrilos.^[26c] Por otro lado, aunque se han desarrollado protocolos utilizando cata-lizadores derivados de otros metales de transición como Ni^[29] y Cu,^[30] están limitados generalmente a yoduros de arilo y, además, requieren altas temperaturas y/o cantidades elevadas de catalizador.^[31-32]

Mecanismo de reacción y procesos secundarios

El mecanismo del proceso se postula análogo al de la reacción de aminación. Se inicia con la adición oxidante del halogenuro de arilo sobre el complejo de Pd(0) seguida de la transmetalación para generar un complejo tiolato que finalmente experimenta la eliminación reductora^[33] formando los tioéteres aromáticos y regenerando la especie de Pd(0) que reinicia el ciclo catalítico (Figura 5). Los complejos tiolato intermedios, pueden estar en equilibrio con otros complejos aniónicos I por adición de un segundo equivalente de nucleófilo o dimerizar para formar complejos puente estables II, cuya eliminación reductora es muy lenta.^[33b]

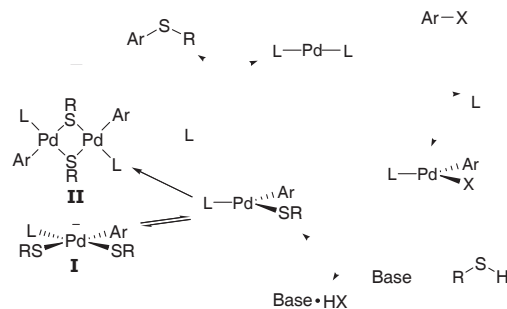


Figura 5. Mecanismo y reacciones secundarias en la formación de sulfuros de arilo catalizada por complejos de paladio.

Ambas reacciones secundarias desactivan el ciclo catalítico y podrían explicar las limitaciones de los catalizadores descritos hasta la fecha. Por ello, el diseño de un ligando bidentado fuertemente quelante que prevenga parcial o totalmente la formación de los complejos aniónico o puente I y II pero que, a su vez, promueva eficazmente tanto la adición oxidante como la eliminación reductora podría generar sistemas catalíticos más reactivos. Con esta hipótesis se consideró que el empleo del ligando fosfina bidentado Josiphos CyPFtBu (Figura 6) estructuralmente restringido, electrónicamente rico, y estéricamente impedido, podría generar sistemas catalíticos eficaces para el acoplamiento de halogenuros de arilo con tioles. Previamente al estudio del proceso de tiación aromática, en el propio grupo del Prof. Hartwig, se había demostrado la eficacia del ligando en reacciones de acoplamiento cruzado de cloruros de arilo y heteroarilo con aminas primarias.^[20]

Al igual que ocurre en la reacción de aminación, el empleo del ligando Josiphos CyPFtBu electrónicamente rico debería

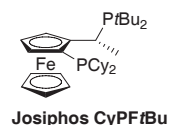
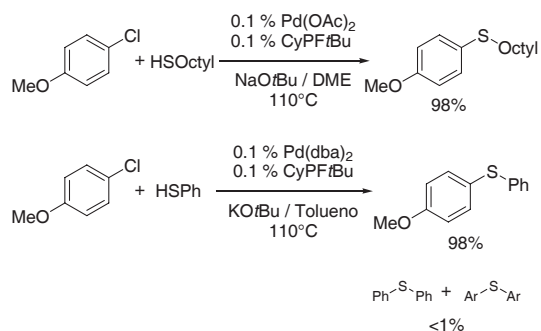


Figura 6. Ligando Josiphos CyPFtBu.

favorecer la adición oxidante permitiendo el empleo de cloruros de arilo. Además, los requerimientos estéricos del ligando, deberían acelerar extraordinariamente la eliminación reductora y minimizar o suprimir los procesos de desactivación del catalizador descritos anteriormente.

Acoplamiento cruzado de cloruros de arilo con tioles catalizada por complejos de paladio derivados del ligando Josiphos CyPFtBu

Los primeros estudios se centraron en el acoplamiento de cloroarenos, menos desarrollado y más interesante sintéticamente. Los experimentos iniciales realizados sobre cloruros de arilo electrónicamente ricos empleando bajas cargas de catalizador (0.1 mol%) con tioles alifáticos mostraron la validez del sistema catalítico propuesto. Un estudio exhaustivo de las condiciones de reacción determinó que es necesario el empleo de una base fuerte como NaOtBu o KOtBu; otras más suaves como carbonatos o fosfatos conducen de manera mayoritaria a los disulfuros provenientes de la reacción de dos equivalentes de tiol. Además, la reacción ha de llevarse a cabo en DME (1,2-dimetoxietano) a 110°C pues en otros disolventes o a temperaturas más bajas la conversión es parcial. El proceso se ha extendido al empleo de tioles aromáticos variando las condiciones de reacción con el objeto de minimizar los productos simétricos secundarios procedentes de reacciones de desproporción;^[34] de este modo, la combinación Pd(dba)₂/CyPFtBu/KOtBu/tolueno/110°C resulta ser la más efectiva con tioles aromáticos (Esquema 4).



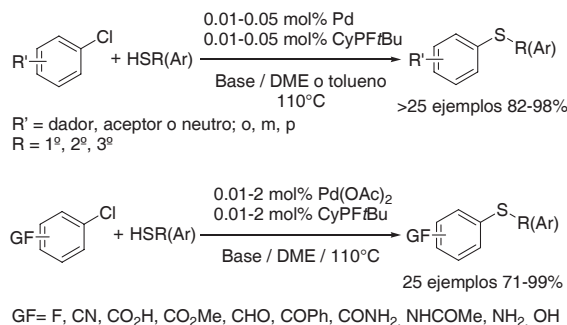
Esquema 4. Condiciones óptimas para el acoplamiento de cloroarenos con tioles empleando catalizadores derivados del ligando Josiphos CyPFtBu.

Con las condiciones óptimas desarrolladas se ha generalizado el proceso (Esquema 5).^[35] El acoplamiento de tioles alifáticos primarios, secundarios y terciarios tiene lugar con excelentes rendimientos en tiempos cortos de reacción y se puede llevar a cabo hasta con 100 ppm de catalizador, siendo necesario solamente entre un 0.25 mol% y un 0.5 mol% del mismo cuando se emplean cloruros de arilo *orto*-sustituídos. El sistema catalítico desarrollado resultó ser igual de general y eficaz en el acoplamiento de tioles aromáticos, obteniéndose los correspondientes sulfuros de diarilo con excelentes rendimientos y en tiempos cortos de reacción. Además, salvo algún caso particular con cloroarenos con alto requerimiento estérico, la cantidad de subproductos de desproporción observada es inferior al 2%.

Las cargas de catalizador empleadas son en general uno o dos órdenes de magnitud inferiores a las utilizadas con catalizadores previamente descritos. Por ejemplo, el acoplamiento de clorobenceno con 1-octanotiol tiene lugar con un 85% de rendimiento empleando solamente 100 ppm de catalizador lo que equivale a TON= 8500, un valor más de dos órdenes de

magnitud superior al observado en el acoplamiento análogo de cloroarenos no activados con tioles alifáticos empleando DiPPF como ligando (TON= 48).

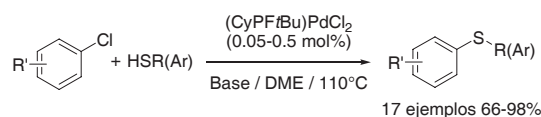
Por otro lado, el acoplamiento de ambos tipos de tioles puede llevarse a cabo a temperaturas inferiores (70–90°C) incrementando la carga de catalizador (2–3 mol%) y el tiempo de reacción (24h). Sin embargo, las reacciones llevadas a cabo en ausencia de catalizador generan los productos de acoplamiento en cantidades inferiores al 5%.



Esquema 5. Acoplamiento de cloruros de arilo con tioles empleando catalizadores derivados del ligando CyPFtBu: generalidad y tolerancia a grupos funcionales.

El sistema catalítico Pd/CyPFtBu además de eficiente es altamente tolerante a grupos funcionales. Así, cloruros de arilo que presentan grupos fluoro, ciano, carbonilo, carboxilo, amido, amino e hidroxilo son acoplados con tioles alifáticos y aromáticos generando los correspondientes sulfuros de arilo funcionalizados con excelentes rendimientos sin que se detecten otros subproductos de reacción (Esquema 5). Nuevamente las cargas de catalizador empleadas son extremadamente bajas e incluso los sustratos menos reactivos (aquellos que presentan en su estructura sustituyentes electrón-dadores y/o voluminosos) requieren cantidades de catalizador inferiores al 2%. Las reacciones de acoplamiento de tioles alifáticos con cloruros de arilo que presentan grupos éster o aldehído (parcial o totalmente incompatibles con bases nucleófilas como los alcóxidos) pueden llevarse a cabo con altos rendimientos empleando Cs₂CO₃ como base. Sin embargo, este protocolo es ineficaz con tioles aromáticos así como con cloroarenos que contengan grupos cetona con hidrógenos enolizables.

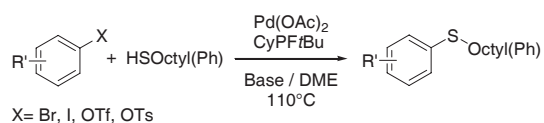
Por otro lado, el complejo (CyPFtBu)PdCl₂, estable y fácilmente accesible, es un precatalizador igualmente eficaz y tolerante a grupos funcionales para la reacción de formación de enlaces C–S (Esquema 6). Dicho complejo de Pd(II), alternativo a la combinación equimolecular de Pd/CyPFtBu, evita la necesidad de preformar *in situ* el complejo metal-ligando y fija las cantidades relativas de ambos.



Esquema 6. Acoplamiento de cloruros de arilo con tioles empleando el complejo (CyPFtBu)PdCl₂.

Reacción de acoplamiento con otros halogenuros y sulfonatos de arilo

Una vez desarrollado el acoplamiento de cloruros de arilo, la generalidad de la reacción se ha extendido a otros halogenuros y sulfonatos de arilo (Esquema 7).



Esquema 7. Acoplamiento de halogenuros y sulfonatos de arilo con tioles empleando complejos de paladio derivados del ligando Josiphos CyPFtBu.

Como era de esperar, el acoplamiento de yoduros y bromuros de arilo es incluso más eficiente que el de sus análogos clorados y genera los correspondientes sulfuros de arilo en tiempos de reacción más cortos y con cargas de catalizador inferiores (Tabla 1, entradas 1–4). Así, la reacción de *p*-bromotolueno con 1-octanotiol y tiofenol en presencia de 10 a 100 ppm de catalizador conduce a los tioéteres aromáticos correspondientes con excelentes rendimientos que implican TONs de 99000 y 9800 respectivamente. Las transformaciones con los yoduros de arilo equivalentes se producen con 84000 y 82000 "turnovers". Estos valores son hasta tres órdenes de magnitud superiores a los obtenidos con los sistemas catalíticos desarrollados hasta la fecha. Adicionalmente, las reacciones pueden llevarse a cabo en condiciones más suaves (50°C para ArBr y 25°C para ArI) empleando cargas de catalizador inferiores a 1 mol%.

La reacción de tiación con sulfonatos de arilo también ha sido evaluada. Estos pseudo-halogenuros son fácilmente accesibles a partir de los correspondientes fenoles (más disponibles en ocasiones que los propios halogenuros) y constituyen por lo tanto una alternativa interesante a bromo- y cloroarenos. La base juega un papel esencial y, en ocasiones, el empleo de alcóxidos es incompatible con estos sustratos. Así, la reacción de triflato de fenilo con tioles alifáticos y aromáticos en presencia de NaOtBu genera cantidades apreciables de fenol, formado a partir del triflato de partida. Sin embargo, en presencia de bases suaves como carbonato de sodio o potasio, el proceso de acoplamiento tiene lugar con cargas de catalizador de 0.25 y 2 mol% respectivamente (Tabla 1, entradas 5–6). Además, el empleo de 2 mol% de sistema catalítico promueve la reacción de tosilato de fenilo con

Tabla 1. Acoplamiento de halogenuros y sulfonatos de arilo con tioles empleando el sistema catalítico Pd(OAc)₂/CyPFtBu.

	ArX	HSR	Cat.	Base	Rdto
			[mol%]		[%]
1	<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ Br	HSOctyl	0.001	NaOtBu	99
2	<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ Br	HSPH	0.01	NaOtBu	98
3	<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ I	HSOctyl	0.001	NaOtBu	84 ^a
4	<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ I	HSPH	0.001	NaOtBu	82 ^a
5	PhOTf	HSOctyl	0.25	K ₂ CO ₃	95
6	PhOTf	HSPH	2	Na ₂ CO ₃	79
7	PhOTs	HSOctyl	2	Na ₂ CO ₃	86 ^a
8	PhOTs	HSPH	4	Na ₂ CO ₃	-

[a] ~ 90% conversión

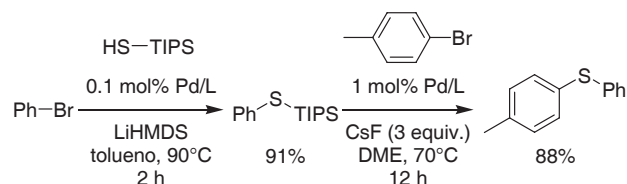
1-octanotiol lo que supone el primer proceso de formación de enlaces C–S empleando un tosilato de arilo (Tabla 1, entrada 7). Sin embargo, el proceso no tiene lugar con tioles aromáticos, ni siquiera incrementando la cantidad de catalizador (Tabla 1, entrada 8).

Síntesis de sulfuros de diarilo no simétricos por acoplamiento secuencial de bromuros de arilo

Una limitación importante en la formación de sulfuros de arilo por acoplamiento cruzado de halogenuros de arilo y tioles es la reducida accesibilidad comercial de los tioles de partida, lo que añade pasos adicionales de síntesis de los sustratos de partida y por lo tanto condiciona la aplicabilidad práctica del proceso. En este sentido, se han desarrollado protocolos de acoplamiento de halogenuros y triflato de arilo con reactivos equivalentes sintéticos de H₂S que han permitido la obtención de tioles aromáticos protegidos.^[36]

Más interesante aún sería desarrollar un protocolo que permitiese acceder a sulfuros de diarilo por reacción de dos halogenuros de arilo, ampliamente accesibles comercialmente, con un equivalente sintético de sulfuro de hidrogeno.

Empleando el sistema catalítico Pd(OAc)₂/CyPFtBu se ha desarrollado una metodología por pasos para la síntesis de sulfuros de arilo no simétricos. Así, en condiciones optimas de reacción, el acoplamiento de bromobenceno con triisopropilsilanotiol (TIPS-SH)^[36b] tiene lugar con alto rendimiento químico. El tiofenol protegido resultante participa en un segundo proceso de acoplamiento con *p*-bromotolueno en presencia de CsF y el mismo catalizador (1 mol%) formando el correspondiente sulfuro de diarilo no simétrico como único producto de reacción y con un rendimiento global del 80% (Esquema 8).



Esquema 8. Acoplamiento secuencial de bromuros de arilo catalizado por Pd(OAc)₂/CyPFtBu: síntesis de fenil 4-metilfenil sulfuro.

Conclusiones

La formación de tioéteres aromáticos es uno de los procesos menos estudiados y desarrollados dentro de las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio. Nuevos y mejores catalizadores son necesarios para esta transformación debido a la tendencia de los aniones tiolato a desplazar los ligandos del complejo metálico desactivando el ciclo catalítico. Actualmente, el ligando Josiphos CyPFtBu genera los catalizadores más eficaces en este tipo de acoplamientos siendo capaz de promover el acoplamiento de halogenuros y sulfonatos de arilo con tioles alifáticos y aromáticos de manera muy eficiente y con elevada tolerancia a todo tipo de grupos funcionales. Generalmente, estas reacciones tienen lugar con cargas de catalizador inferiores en dos o tres órdenes de magnitud a las necesarias con catalizadores previamente descritos. Estos resultados muestran que el ligando CyPFtBu no experimenta los procesos de desactivación del ciclo catalítico por

desplazamiento de ligando por parte de los aniones tiolato. Además, el nuevo sistema catalítico ha mostrado su utilidad en la síntesis de sulfuros de diarilo no simétricos por reacción de dos bromuros de arilo y triisopropanotiol en un proceso por etapas.

Agradecimientos

El autor agradece a Patricia García y a Enrique Aguilar los comentarios y sugerencias al manuscrito original y al comité editorial de Anales la invitación a escribir este artículo. Gracias al Prof. J. F. Hartwig por su apoyo científico y al Ministerio de Educación y Ciencia por la beca post-doctoral MEC/Fulbright sin los cuales el trabajo no se habría podido realizar.

Bibliografía

- [1] a) *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, 2nd ed* (Eds.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**. b) *Transition Metals for Organic Synthesis, 2nd ed*. (Eds.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**. c) L. S. Hegedus *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules, 2nd ed*, University Science Books, Sausalito, **1999**.
- [2] a) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442–4489. b) K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim, **1996**, capítulo 31.
- [3] a) *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic synthesis, Vol. 1*, (Ed.: E. Negishi), Wiley Interscience, New York, **2002**. b) *Cross-Coupling Reactions: A Practical Guide* (Ed.: N. Miyaura), Springer, Berlin, **2002** (Series Topics in Current Chemistry, No. 219). c) J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359–1469.
- [4] A. C. Frisch, M. Beller *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 674–688.
- [5] Revisión: N. Miyaura, A. Suzuki *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [6] Revisión: a) P. Espinet, A. M. Echavarren *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4704–4734. b) J. K. Stille *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–524. c) V. Farina en *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 12* (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, capítulo. 3.4.
- [7] Revisión: a) E. Negishi, L. Anastasia *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979–2017. b) E. Negishi *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340–348.
- [8] Revisión: a) S. E. Denmark, R. F. Sweis *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 835–846. b) T. Hiyama, Y. Hatanaka *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1471–1478. c) Y. Hatanaka, T. Hiyama *Synlett* **1991**, 845–853.
- [9] a) M. E. Limmert, A. H. Roy, J. F. Hartwig *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9364–9370. b) M. Yamamura, I. Moritani, S.-I. Murahashi *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, C39–C42. c) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376.
- [10] Revisión: a) B. M. Trost *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5813–5837. b) B. M. Trost, M. L. Crawley *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921–2943. c) J. Tsuji *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4361–4401. d) B. M. Trost *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 385–393.
- [11] Revisión: a) R. R. Tykwinski *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1566–1568. b) K. Sonogashira *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46–49. c) K. Sonogashira en *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 3* (Ed.: B. M. Trost), Pergamon, New York, **1991**, capítulo 2.4.
- [12] Revisión: a) J. F. Hartwig *Synlett* **2006**, 1283–1294. b) D. A. Culkin, J. F. Hartwig *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 234–245.
- [13] Revisión: a) J. F. Hartwig en *Modern Arene Chemistry*, (Ed.: C. Austruc), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2002**, 107–168. b) A. R. Muci, S. L. Buchwald *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 131–209. c) D. Prim, J.-M. Campagne, D. Joseph, B. Andrioletti *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2041–2075.
- [14] a) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1348–1350. b) J. Louie, J. F. Hartwig *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609–3612.
- [15] a) M. Kosugi, M. Kameyama, H. Sano, T. Migita *Nippon Kagaku Kaishi* **1985**, 547–551. b) M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita *Chem. Lett.* **1983**, 927–928.
- [16] Reacciones de acoplamiento de halogenuros de alqueniolo; revisión: J. Barluenga, C. Valdés *Chem. Commun.* **2005**, 4891–4901.
- [17] Q. Shen, J. F. Hartwig *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10028–10029.
- [18] La síntesis directa de anilinas primarias y fenoles por acoplamiento con NH₃ y KOH correspondientes a las referencias 17 y 22b han sido recientemente objeto de una revisión particular: M. C. Willis *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3402–3404.
- [19] a) S. Shekhar, J. F. Hartwig *Organometallics* **2007**, *26*, 340–351. b) K. I. Fujita, M. Yamashita, F. Puschmann, M. M. Alvarez-Falcón, C. D. Incarvito, J. F. Hartwig *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9044–9045. c) S. Shekhar, P. Ryberg, J. F. Hartwig *Org. Lett.* **2006**, *8*, 851–854. d) S. Shekhar, P. Ryberg, J. F. Hartwig, J. S. Mathew, D. G. Blackmond, E. R. Strieter, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3584–3591 y referencias allí citadas.
- [20] Q. Shen, S. Shekhar, J. P. Stambuli, J. F. Hartwig *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1371–1375.
- [21] a) Revisión: R. Frlan, D. Kikelj *Synthesis* **2006**, 2271–2285. b) C. H. Burgos, T. E. Barder, X. Huang, S. L. Buchwald *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4321–4326. c) N. Kataoka, Q. Shelby, J. P. Stambuli, J. F. Hartwig *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5553–5566. d) K. E. Torraca, X. Huang, C. A. Parrish, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10770–10771. e) Q. Shelby, N. Kataoka, G. Mann, J. F. Hartwig *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10718–10719.
- [22] a) A. V. Vorogushin, X. Huang, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8146–8149. b) K. W. Anderson, T. Ikawa, R. E. Tundel, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10694–10695.
- [23] Algunos ejemplos recientes: a) G. De Martino, M. C. Edler, G. La Regina, A. Coluccia, M. C. Barbera, D. Barrow, R. I. Nicholson, G. Chiosis, A. Brancale, E. Hamel, M. Artico, R. Silvestri *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 947–954. b) C. Q. Meng, P. K. Somers, L. K. Hoong, X.-S. Zheng, Z. Ye, K. J. Worsencroft, J. E. Simpson, M. R. Hotema, M. D. Weingarten, M. L. MacDonald, R. R. Hill, E. M. Marino, K.-L. Suen, J. Luchoomun, C. Kunsch, L. K. Landers, D. Stefanopoulos, R. B. Howard, C. L. Sundell, U. Saxena, M. A. Wasserman, J. A. Sikorski *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 6420–6432. c) G. De Martino, G. La Regina, A. Coluccia, M. C. Edler, M. C. Barbera, A. Brancale, E. Wilcox, E. Hamel, M. Artico, R. Silvestri *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 6120–6123.

- [24] Revisión: T. Kondo, T.-a. Mitsudo *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3205-3220.
- [25] a) T. Migita, T. Shimizu, Y. Asami, J. Shiobara, Y. Kato, M. Kosugi *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1385-1389. b) M. Kosugi, T. Shimizu, T. Migita *Chem Lett.* **1978**, 13-14.
- [26] a) C. Mispelaere-Canivet, J.-F. Spindler, S. Perrio, P. Beslin *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5253-5259. b) T. Itoh, T. Mase *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4587-4590. c) M. Murata, S. L. Buchwald *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7397-7403. d) J. C. Mc Williams, F. J. Fleitz, N. Zheng, J. D. Armstrong III *Org. Synth.* **2002**, *79*, 43-51. e) U. Schopfer, A. Schlapbach *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3069-3073.
- [27] a) G. Y. Li *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3643-3650. b) G. Y. Li, G. Zheng, A. F. Noonan *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8677-8681. c) G. Y. Li *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1513-1516.
- [28] Revisión de reacciones de acoplamiento cruzado con cloruros de arilo: A. F. Littke, G. C. Fu *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176-4211.
- [29] H. J. Cristau, B. Chabaud, A. Chene, H. Christol *Synthesis* **1981**, 892-894.
- [30] Revisión: S. V. Ley, A. W. Thomas *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5400-5449.
- [31] El acoplamiento de bromobenceno con tiofenol catalizado por CuI (5 mol%)/*N,N*-dimetil glicina (20 mol%) ha sido descrito recientemente: W. Deng, Y. Zou, Y.-F. Wang, L. Liu, Q.-X. Guo *Synlett* **2004**, 1254-1258.
- [32] Tres ejemplos de acoplamiento de bromuros de arilo promovido por radiación microondas y empleando CuI (10 mol%) como catalizador aparecen recogidos en: Y.-J. Wu, H. He *Synlett* **2003**, 1789-1790.
- [33] Para ver estudios del proceso de eliminación reductora de complejos tiolato: a) G. Mann, D. Barañano, J. F. Hartwig, A. L. Rheingold, I. A. Guzei *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9205-9219. b) J. Louie, J. F. Hartwig *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11598-11599. c) D. Barañano, J. F. Hartwig *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2937-2938.
- [34] Un mecanismo tentativo para la formación de estos productos secundarios ha sido propuesto en procesos catalizados por Ni: K. Takagi *Chem Lett.* **1987**, 2221-2224.
- [35] a) M. A. Fernández-Rodríguez, Q. Shen, J. F. Hartwig *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2180-2181. b) M. A. Fernández-Rodríguez, Q. Shen, J. F. Hartwig *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7782-7796.
- [36] a) T. Itoh, T. Mase *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2203-2206. b) M. Kreis, S. Braese *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *47*, 313-319 y referencias allí citadas.

◆

Microtechnology for single crystal diffraction



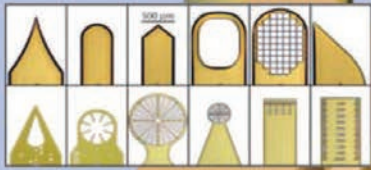
MicroMounts™
Easier crystal retrieval

Less background X-ray scatter

No vibrations in the cryostream

MicroTools™
Microfabricated tools for common crystal manipulation tasks including:

- (1) dislodging
- (2) separating
- (3) transferring
- (4) cutting
- (5) repositioning and (6) measuring crystals as small as 20 microns.





diffractia.com
Estructuras Analíticas, S.L.

www.diffractia.com
info@diffractia.com

Defectos metalúrgicos generados por la presencia de gases en el metal fundido

Aitor Loizaga, Jon Sertucha* y Ramón Suárez

Resumen: El estudio de la evolución metalúrgica de diferentes elementos químicos asociados a la fabricación de piezas a través de las técnicas de fundición supone una herramienta necesaria a la hora de eliminar porosidades de gas. Estas irregularidades en el material metálico repercuten directamente en las propiedades tecnológicas de las piezas obtenidas y afectan a su funcionalidad. El presente trabajo analiza los principales tipos de porosidades de gas encontradas en la fundición grafitica de hierro, aluminio y acero. Se establecen las posibles causas de estos defectos y se estudian los procesos físicos y químicos que tienen lugar en el seno del metal fundido.

Palabras clave: Porosidad, gas, metal fundido, aleación, propiedades metalúrgicas.

Abstract: The study of the metallurgical evolution of different chemical elements related to the manufacture of poured castings provides an useful tool in order to avoid the appearance of gas porosities. The formation of these defects into the metallic material has a critical influence on the technological properties of the obtained castings and affects to their functionality. This work analyses the most important types of gas porosities normally found in graphitic iron, aluminium and steel. In addition, the most apparent causes for these defects formation are discussed according to the physical and chemical processes which take place inside the melt.

Keywords: Porosity, gas, melt, alloy, metallurgical properties.

1. Introducción

Los procesos de fabricación de piezas fundidas con aplicaciones tecnológicas críticas deben garantizar la eliminación de todo tipo de porosidades presentes en el material metálico. Estas discontinuidades influyen negativamente en las propiedades físicas y mecánicas del material, afectando consecuentemente a la funcionalidad de las piezas.^[1,2] La presencia de estas irregularidades en una determinada zona sometida a esfuerzos mecánicos puede actuar de punto de partida para la formación de otros defectos como son los agrietamientos, los cuales generan roturas de piezas en servicio o el origen de fallos a fatiga. Otro ejemplo lo constituyen aquellos sistemas hidráulicos integrados por estas piezas, los cuales presentan un riesgo importante de fugas. Como consecuencia de este hecho, industrias como el automóvil y/o el creciente sector eólico son cada día más exigentes en relación a los criterios de aceptación de piezas fundidas y demandan controles más exhaustivos en los procesos de fabricación.

A pesar de todo ello, las normativas y controles de calidad aplicados sobre los materiales utilizados en metalurgia consideran siempre que éstos se encuentran exentos de defectos y consecuentemente apenas consideran sus efectos. De este modo, la caracterización y análisis de las porosidades supone una tarea importante de cara a obtener mejoras significativas en la calidad de los procesos de fabricación y garantizar la correcta funcionalidad de las piezas obtenidas.

De forma general, los defectos de porosidad pueden estar provocados por la formación de gases en el seno del metal líquido (porosidades de gas)^[3-5] o bien como consecuencia de

la contracción volumétrica del propio material metálico a lo largo de los procesos de enfriamiento y posterior solidificación (rechupes).^[4,6-9] En ambos casos, la generación de una discontinuidad se produce pocos instantes antes de que tenga lugar la transformación líquido-sólido, quedando ocluida en el material una vez que éste ha alcanzado el estado sólido. En base a los resultados obtenidos a partir de un número extenso de pruebas experimentales, es posible establecer una clasificación de las diferentes porosidades en piezas fundidas siguiendo el esquema mostrado en la Figura 1.^[10]

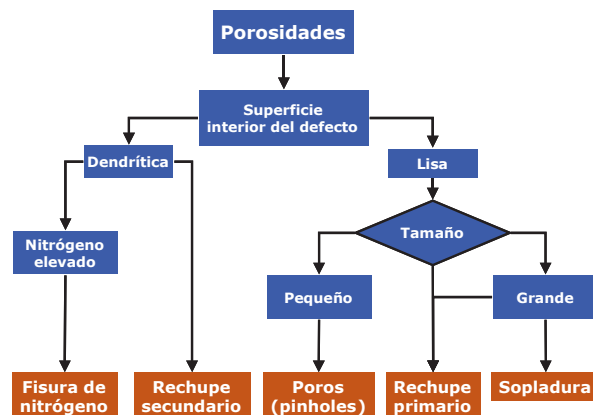


Figura 1. Clasificación de los diferentes tipos de porosidades.

El riesgo de formación de porosidades internas en las piezas supone grandes esfuerzos a la hora de detectar este tipo de defectos y localizar su posición de manera precisa. Habitualmente, este hecho perjudica la rentabilidad de los procesos de fabricación puesto que se requiere la utilización de técnicas no destructivas como los rayos X,^[11] ultrasonidos, etc. Adicionalmente, es necesario separar aquellas piezas consideradas no válidas o defectuosas, puesto que no cumplen con las especificaciones técnicas de calidad interna establecidas por el cliente.

En el caso de las porosidades generadas por la contracción del metal, es posible obtener información previa sobre sus localizaciones preferenciales puesto que estas irregularidades se originan preferentemente en los llamados centros térmicos de las piezas o zonas de última solidificación. De este modo,



A. Loizaga



J. Sertucha



R. Suárez

Dirección de Ingeniería y Procesos de Fundición, Centro de Investigación Metalúrgica AZTERLAN.

Aliendalde auzunea 6, E-48200 Durango, Bizkaia.

C-e: jsertucha@azterlan.es

Recibido: 05/09/2007. Aceptado: 30/10/2007.

la realización de estudios previos de simulación^[12] permite seleccionar las zonas críticas, analizar el proceso de solidificación en ellas y llevar a cabo las modificaciones geométricas necesarias con el fin de minimizar la formación de este tipo de defectos en dichas zonas.

Por el contrario, el comportamiento de las porosidades de gas en los materiales metálicos responde a criterios que son muy diferentes a los expuestos anteriormente. En muchos casos, estas discontinuidades son el resultado de la precipitación endógena de un gas previamente disuelto, el cual se origina como resultado de los cambios de su solubilidad en el metal líquido a medida que éste se enfría tras ser colado en el interior de los moldes. En otras ocasiones, el gas formado es consecuencia de la combustión de los componentes utilizados para elaborar los moldes y machos empleados en el proceso de fabricación.

De este modo, la eliminación de los defectos de gas supone un control exhaustivo tanto de la naturaleza de los constituyentes empleados en la elaboración de moldes y machos como la composición química de la aleación metálica utilizada. En este trabajo, se analizan los diferentes aspectos relacionados tanto con las porosidades denominadas endógenas, es decir, aquellas que se generan como consecuencia de los elementos gaseosos que se encuentran disueltos en el metal fundido, como las derivadas de reacciones producidas en el interior de los moldes una vez finalizado el proceso de colada. En cada caso, se estudian las posibles causas que provocan la aparición de estos defectos, sus morfologías, las principales características y/o las condiciones de proceso que favorecen su formación.

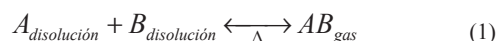
2. Formación de gases en el metal líquido

La necesidad de fundir determinados tipos de aleaciones metálicas tanto para poder ser preparadas químicamente, como para conformar físicamente las piezas en base a un diseño previo, requiere trabajar con líquidos a altas temperaturas (1500–1600°C en el caso de los aceros, 1300–1400°C en la mayoría de las fundiciones de hierro y 750–800°C en las aleaciones base aluminio). Este hecho supone que la energía térmica de los sistemas constituidos por el metal y el resto de dispositivos utilizados (revestimientos de horno, cucharas y moldes) es lo suficientemente elevada como para favorecer de manera considerable la aparición de fenómenos de difusión y/o absorción de elementos químicos, incluso cuando el material metálico ha alcanzado ya el estado sólido. Por otra parte, las variaciones de temperatura asociadas a los procesos de enfriamiento en el interior de los moldes también implican cambios en la solubilidad de estos elementos químicos en el seno de un material que, adicionalmente, sufre una transformación de fase líquido-sólido.

En contra de lo que podría parecer, la incorporación de elementos susceptibles de formar gases en el metal líquido no sólo tiene lugar durante el proceso de fusión y/o como consecuencia de los diferentes materiales utilizados a la hora de cargar los hornos. Los importantes gradientes químicos que se generan en las interfases metal-revestimiento en las cucharas y especialmente en el interior de los moldes en el período de tiempo que transcurre entre la colada y la solidificación, producen cambios químicos que modifican el comportamiento de la aleación.

Aunque se desconoce cuál es la especie química predominante en la que los elementos capaces de formar gases se

encuentran en el seno del metal fundido, no parece existir demasiadas dudas sobre el hecho de que estas porosidades son el resultado bien de reacciones químicas que generan un gas como subproducto (ecuación 1), o bien de la precipitación del propio gas como consecuencia de la saturación de éste en la aleación líquida (ecuación 2). En este último caso, la saturación se alcanza como consecuencia de los fenómenos de difusión y/o absorción mencionados anteriormente y que se ven favorecidos en gran medida por la elevada energía térmica existente en el metal líquido. Sin embargo, esta condición de saturación no es estable puesto que, tras la colada, los moldes evacúan gran parte del calor del sistema y se inicia un proceso de enfriamiento previo a la transformación líquido-sólido.



Como resultado de este cambio de energía, el equilibrio inicial reacciona siguiendo el conocido principio de LeChatelier y la solubilidad del gas disminuye de manera crítica en el metal fundido, generándose burbujas de diferentes tamaños. Estas porosidades pueden permanecer en una posición estática y en equilibrio con el gas aún disuelto en la aleación líquida o bien se desplazan por flotación a las partes superiores según posición de colada (Figura 2). Si el período de tiempo previo a la solidificación es prologando, las burbujas pueden ser desplazadas hacia el molde (normalmente fabricado con arena de sílice compactada) quedando así el metal exento de defectos. Sin embargo, esta situación se vuelve crítica cuando las porosidades se forman en los instantes previos a la transformación de fase. En este caso, las discontinuidades no tienen oportunidad de migrar hacia el molde y quedan atrapadas en el seno del material solidificado.

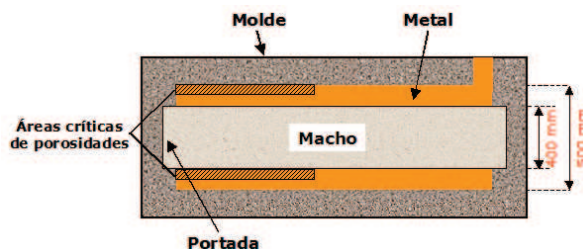


Figura 2. Zonas de mayor riesgo de porosidades en un molde.

Aquellas porosidades originadas como resultado de reacciones de combustión entre determinados elementos químicos que forman parte de la aleación y sustancias adicionadas a lo largo del proceso de preparación del metal de colada (FeSi, FeSiMg, acondicionadores, inoculantes, etc.), productos procedentes de los útiles de proceso (revestimientos de hornos, cucharas, etc.) o sustancias contenidas en los propios moldes también están sujetas a fenómenos de solubilidad similares al descrito anteriormente. Sin embargo, el origen de estos defectos y las medidas de actuación para evitar su aparición son muy diferentes a los de carácter exclusivamente endógeno. Adicionalmente, su localización no se limita a zonas determinadas sino que pueden aparecer en cualquier parte de las piezas (áreas donde se produce la reacción que los origina).

Todos estos aspectos proporcionan un carácter exclusivo a cada defecto, dependiendo de las metodologías de fabricación

utilizadas, pudiéndose obtener diferentes comportamientos metalúrgicos en las piezas. Por ejemplo, el cambio del material refractario empleado en las cucharas o simplemente la modificación del tratamiento térmico previamente aplicado sobre dicho material pueden influir de forma importante en el proceso de solidificación de la aleación. De este modo, se dificulta en gran medida la obtención de sistemas en equilibrio que puedan ser controlados y monitorizados de forma estable a lo largo de diferentes fabricaciones o incluso dentro de un mismo proceso.

3. Tipos de porosidades de gas

Aunque existen hábitos generales que ayudan a evitar la formación de porosidades de gas en las piezas, la metodología más eficaz requiere controlar las fuentes que aportan cada uno de los elementos químicos capaces de formar gases en el seno del metal líquido. Estos elementos son principalmente el nitrógeno, el hidrógeno y el oxígeno, aunque en ocasiones se generan porosidades de monóxido de carbono como consecuencia de la reacción química entre el oxígeno y el carbono en medios parcial o mayoritariamente reductores.

En este apartado, se realiza un estudio general de las características morfológicas y las causas de los principales tipos de porosidades de gas encontrados en las piezas fabricadas con fundición de hierro, acero y aluminio. El estudio y conocimiento de estos defectos se considera de enorme utilidad a la hora de detectar su presencia y tomar las acciones correctoras necesarias para eliminarlos sin que ello suponga elevados costes de proceso.

3.1. Fisuras de nitrógeno

Se trata de un defecto con mayor incidencia en las piezas fabricadas con fundición de hierro de bajo carbono equivalente ($\%C_{eq} = \%C + \%Si/3$) y acero. Las fisuras o "virgulas" de nitrógeno son cavidades superficiales o subsuperficiales, que presentan formas redondeadas o alargadas (hasta 1-2 mm de anchura y en ocasiones con apariencia de grietas). Estas porosidades muestran tendencia a aparecer en ángulos internos de las piezas o bien en zonas de última solidificación que están en contacto con el molde y/o macho.^[13-15] Aunque este tipo de porosidad se observa en numerosas ocasiones formando agrupaciones o agregados, también puede manifestarse de

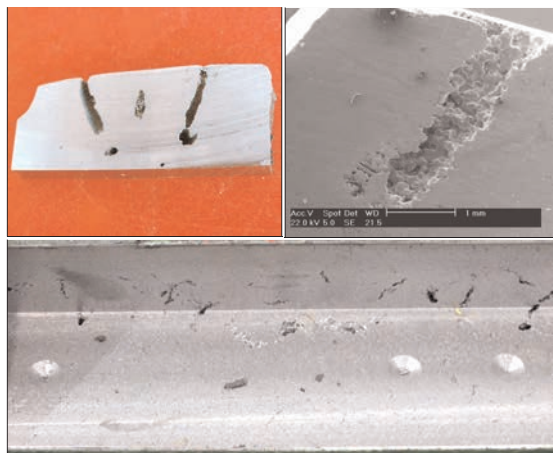


Figura 3. Fisuras de nitrógeno detectadas en diferentes piezas de fundición de hierro.

manera aislada sin que aparezcan inclusiones de materiales no metálicos en sus inmediaciones. La superficie interna del defecto muestra una morfología dendrítica como consecuencia de la interrupción del crecimiento de los cristales de hierro en el proceso de solidificación (Figura 3). En estas superficies se deposita una capa grafitica de textura suave, pudiendo aparecer también óxidos metálicos y depósitos de MnS. En este tipo de defecto, los grafitos que ocupan la matriz metálica suelen alcanzar la superficie interna de la porosidad.

El origen de este defecto radica en la diferencia de solubilidad que tiene el nitrógeno en las aleaciones de hierro (Figura 4) cuando éste se enfría y posteriormente pasa del estado líquido (>450 ppm) al sólido (35–100 ppm). Al disminuir la temperatura del metal, el nitrógeno se vuelve cada vez más insoluble en el hierro líquido y, si el gas formado no consigue abandonar el metal antes de que ocurra la solidificación, se generan los defectos anteriormente descritos.

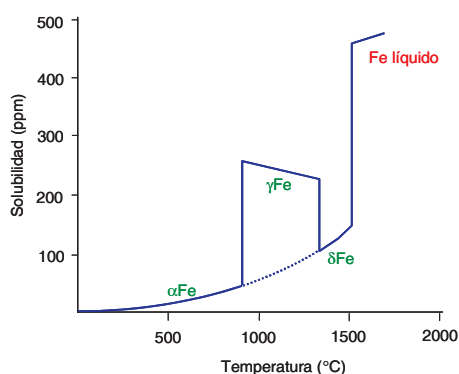


Figura 4. Solubilidad del nitrógeno en las diferentes fases del hierro.

En el caso de que las fisuras estén originadas por concentraciones extremadamente elevadas de nitrógeno en el metal (por ejemplo en zonas de la pieza cercanas a machos, donde el nitrógeno procede de las resinas químicas utilizadas para el fraguado de éstos), la morfología de estas cavidades puede aparecer más redondeada y con una superficie interior también dendrítica, pero más lisa y menos irregular.

La formación simultánea de hidrógeno gas en el metal líquido (una sustancia con un comportamiento similar al nitrógeno) favorece que estas fisuras subsuperficiales puedan aumentar su tamaño. El mecanismo de absorción de nitrógeno por parte del metal una vez fundido se produce durante los diferentes procesos de elaboración y preparación previos a la colada y a lo largo de ésta. Probablemente, el gas origina películas adsorbidas sobre las superficies del metal. Debido a las turbulencias originadas en los flujos de trasvase y/o colada, estas películas de nitrógeno se rompen de manera que parte del gas se introduce en el interior de la aleación (la cual permanece líquida). Posteriormente y durante el proceso de solidificación, el nitrógeno disminuye su solubilidad, precipita en estado gaseoso y genera las fisuras.

Las principal fuente metalúrgica de nitrógeno es la utilización de chatarras de acero como constituyente mayoritario de las cargas metálicas introducidas en los hornos de fusión. Otra fuente pueden ser determinados productos recarburantes empleados para aportar carbono al metal fundido. Los contenidos elevados de nitrógeno en las chatarras favorecen la disolución del gas en la aleación durante el proceso de fusión y posterior calentamiento. Adicionalmente, las corrientes de convección originadas en el líquido fundido incrementan la

solubilidad del nitrógeno y aumentan su concentración. En hornos de cubilote, el nitrógeno atmosférico juega un papel crucial debido a la necesidad de fundir la carga metálica con ayuda de flujos de aire caliente, los cuales inician y mantienen la combustión del coque. En el metal sólido y a temperatura ambiente, se consideran 80 ppm como concentración límite para evitar la aparición de estos defectos, aunque este valor crítico es variable dependiendo de las características propias del proceso de fabricación.

En el caso de la arena, el nitrógeno procede principalmente de los aglomerantes químicos (moldeo químico) y/o los materiales carbonosos utilizados en la preparación de las mezclas de arena en verde. La reutilización de las arenas en los procesos de fabricación puede originar fenómenos de acumulación de nitrógeno en aquellos casos en los que no existe una regeneración adecuada. La concentración máxima de nitrógeno en moldes y machos se establece genéricamente en el 0.15% cuando el metal en contacto posee áreas de módulo inferior a 1 cm. En el caso de que existan áreas masivas, donde son posibles fenómenos de segregación en el tiempo, la concentración máxima se estima en el 0.10%.

Otro aspecto a tener en cuenta es la composición química de la aleación metálica. La presencia de determinados elementos aleantes modifica la solubilidad del nitrógeno en el metal líquido (Figura 5) y por tanto influye en los procesos de saturación y formación de porosidades. Por otra parte, el aluminio favorece la formación de fisuras debido a su facilidad para generar hidrógeno gas, mientras que el titanio (>200 ppm) y en menor medida el zirconio, reducen la incidencia de estas porosidades a través de la formación de nitruros estables. Los elevados contenidos de humedad en la arena de moldeo también pueden fomentar la aparición de fisuras debido a la facilidad para formar hidrógeno y la estrecha relación existente entre este gas y el nitrógeno.

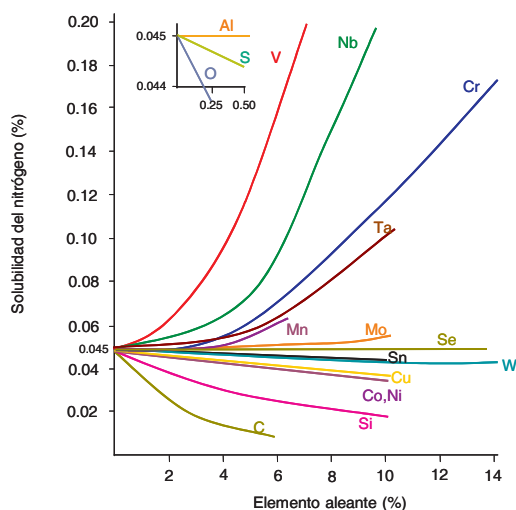


Figura 5. Variación en la solubilidad del nitrógeno en función de los elementos aleantes.

Aspectos como la elevada temperatura del metal líquido y la existencia de prolongados tiempos de contacto entre éste y las paredes interiores del molde y/o las superficies de los machos favorecen la disolución inicial del nitrógeno y su posterior precipitación en el seno de la aleación.

En ocasiones, la presencia de una porosidad originada por la formación de nitrógeno gas puede actuar como punto de inicio para la aparición de defectos de contracción. El enfria-

miento y solidificación del metal supone una contracción neta del material que es mucho más acusada en los aceros que en las fundiciones de hierro. De este modo, la aparición de cualquier discontinuidad de origen gaseoso puede servir de ayuda a la contracción del material y provocar la formación de rechupes asociados a dicha porosidad. La Figura 6 muestra un ejemplo de porosidades de nitrógeno asociadas a la formación de rechupes en un acero.

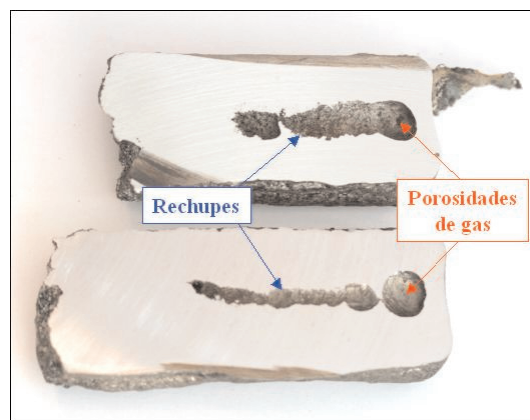


Figura 6. Asociación entre fisuras de nitrógeno y rechupes en el acero.

3.2. Porosidades debidas a la presencia de oxígeno

La aparición de este tipo de defectos está directamente relacionada con los contenidos de oxígeno activo en el metal líquido y su capacidad de oxidación.^[3] Dado que el aluminio fundido origina aleaciones fácilmente oxidables y las fundiciones de hierro contienen concentraciones importantes de carbono elemental, ambos materiales muestran niveles de oxígeno activo o libre muy reducidos y no son propensos a la aparición de este tipo de porosidades. Por todo ello, son las piezas fabricadas con fundición de acero las que muestran en la práctica mayores incidencias de este defecto.

La cantidad de oxígeno disuelto en el metal fundido depende en gran medida del método de fusión utilizado, siendo ésta mayor en los hornos de cubilote. Por otra parte, este elemento influye en el comportamiento y las propiedades de la aleación líquida y en su tensión superficial. De este modo, numerosos autores han descrito que el oxígeno interviene decisivamente en la precipitación grafitica de las fundiciones de hierro durante el proceso de solidificación, condicionando la morfología final de este constituyente y definiendo sus propiedades mecánicas.

El oxígeno presente en una aleación metálica fundida puede presentarse en tres estados: como una molécula diatómica disuelta, un átomo elemental disuelto (posiblemente como un radical) y/o en forma aniónica. En este último caso, el oxígeno puede formar mezclas de óxidos metálicos con el C, Si, Al, Ti, Mn, S, etc. u otros óxidos complejos de elementos también disueltos en propia aleación. Estos óxidos pueden ejercer como puntos de nucleación heterogénea para la formación de escorias, entre otros constituyentes. Comparativamente, la elevada reactividad de la molécula de oxígeno y su presencia en un medio de alta energía térmica como es un metal fundido hace muy complicado analizar su forma activa y caracterizar su comportamiento a lo largo de todo un proceso de fabricación.

Aunque el contenido de oxígeno disuelto en una aleación

fundida no puede ser medido directamente, existen metodologías que permiten determinar la concentración de oxígeno activo utilizando sondas específicas y establecer la correspondiente conversión a través de la ecuación de Nerst (ecuación 3). En esta expresión, se relaciona la fuerza electromotriz (FEM) con la temperatura del metal (T) y las presiones parciales de oxígeno en un material de referencia (P_{Oref}) y en el propio metal líquido (P_{Ometal}).

$$FEM = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{P_{O_{metal}}}{P_{O_{ref}}} \quad (3)$$

La Figura 7 muestra la evolución de la actividad de oxígeno (concentración de oxígeno activo) en el acero fundido cuando éste se encuentra a diferentes temperaturas. Un incremento en la energía térmica de la aleación líquida permite disponer de una mayor cantidad de oxígeno activo, es decir, el riesgo de porosidades aumenta. Por esta razón, en los procesos de fabricación de piezas de acero son muy importantes las diferentes etapas de desoxidación del metal, utilizando sustancias fácilmente oxidables (aluminio metal, aleaciones FeSiMg, FeTi, etc.). El control del grado de eficacia obtenido en cada uno de estos procesos de desoxidación permite minimizar el riesgo de formación de porosidades en las piezas a lo largo de la transformación de fase líquido-sólido.

Las porosidades originadas como consecuencia de los elevados contenidos de oxígeno en un acero suelen estar asociadas mayoritariamente a reacciones químicas de este elemento con el carbono. De este modo, se obtiene CO y/o CO₂ gas

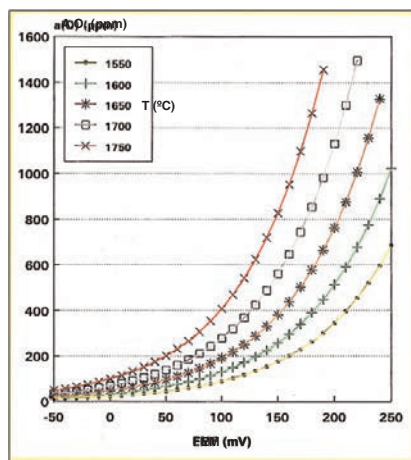


Figura 7. Evolución de la actividad de oxígeno en el acero fundido en función de la temperatura.

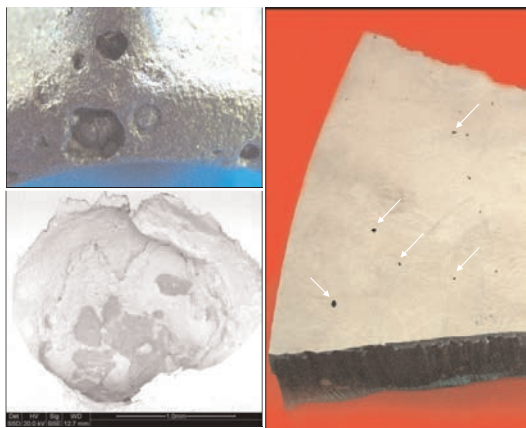


Figura 8. Diferentes tipos de porosidades asociadas a contenidos elevados de oxígeno en el metal.

como productos de la reacción, aunque existen dudas de si el propio oxígeno puede formar parte de estas porosidades. La morfología de estos defectos da lugar a formaciones redondeadas o alargadas, situadas en las partes superiores de las piezas, cuyas superficies interiores muestran un acabado liso (no dendrítico) y ocasionalmente con óxidos metálicos adheridos (Figura 8).

3.3. Poros (pinholes)

Se trata de pequeños orificios habitualmente redondeados (2–3 mm de diámetro), producidos como consecuencia de la formación de burbujas de gas y localizados preferentemente en las zonas superficiales o subsuperficiales de las piezas. En general, estos defectos muestran una superficie interior esférica y lisa, la cual puede aparecer recubierta por una película de grafito de textura lisa y sin que haya óxidos u otros materiales depositados. Es necesario tener en cuenta que los poros más superficiales pueden mostrar morfologías distorsionadas debido al proceso de granallado al que se somete a las piezas con el fin de eliminar los restos de arena adheridos tras el proceso de desmoldeo (Figura 9). [14,15]

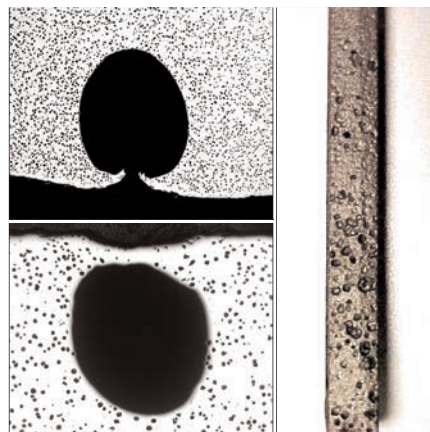


Figura 9. Poros de gas en piezas fabricadas con fundición de hierro esferoidal.

Los poros se clasifican en función del tipo de gas que los origina: hidrógeno, mezclas de hidrógeno-nitrógeno y monóxido de carbono (o cualquier otra sustancia gaseosa procedente de la combustión de escorias presentes en el metal de colada). Las áreas afectadas por este defecto suelen situarse en las zonas opuestas a las entradas del metal y/o en la parte superior de las piezas, pudiendo encontrarse en distribuciones aproximadamente uniformes (poros originados por gases inicialmente disueltos en el metal fundido) o en localizaciones más específicas (poros generados por causas externas al metal, por ejemplo zonas del molde con elevadas humedades). En el caso de que estos defectos estén motivados por reacciones molde-metal, su localización suele ser variada y su distribución más uniforme por toda la pieza.

Por lo general, durante el proceso inicial de fusión de las aleaciones no se aporta hidrógeno en el metal base, salvo que se utilicen cargas metálicas con altos contenidos de este gas. Adicionalmente, en el caso de las fundiciones grafiticas esferoidales el posterior tratamiento aplicado con la ferroaleación de magnesio se encarga de eliminar prácticamente la totalidad del posible hidrógeno contenido en el metal líquido. Por ello, la presencia de este gas se debe asignar a fenómenos de absorción posteriores a la etapa de fusión.

Un metal tratado con FeSiMg (fabricaciones de fundición grafitica esferoidal) puede contener aproximadamente 2 ppm de hidrógeno y hasta 60 ppm de nitrógeno. Si este metal se cuela en moldes de arena en verde cuya humedad oscila en el intervalo 3.0–3.5%, existen pocas probabilidades de que aparezcan poros en las piezas fabricadas. Cuando el contenido de humedad en la mezcla de arena es superior (3.5–4.0%) o los materiales refractarios de las cucharas se encuentran húmedos, pueden aparecer cantidades importantes de poros en las piezas debido a un aumento en el nivel de hidrógeno en el metal que está en contacto con estos materiales.

En la Figura 10 se comparan las variaciones térmicas de la solubilidad del hidrógeno y nitrógeno en una aleación de hierro fundido (%C = 3.25, %Si = 1.90; %Mn = 0.70 y %S = 0.05). Al igual que en el caso del nitrógeno, la solubilidad del hidrógeno experimenta un descenso importante a medida que disminuye la temperatura en el metal líquido. Por tanto, en el caso de que el contenido de esta sustancia sea elevado, es de esperar que a lo largo de la solidificación del material tenga lugar una saturación de este gas y se generen las correspondientes porosidades.

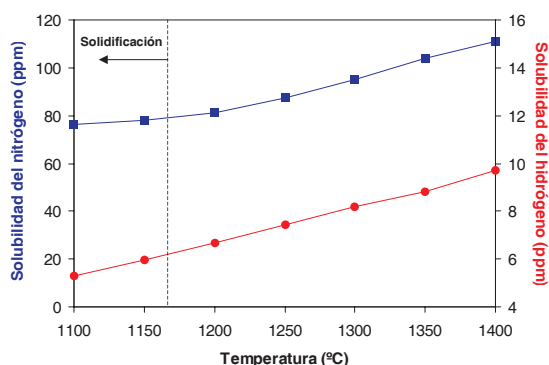
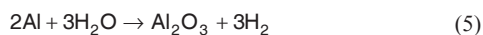


Figura 10. Evolución térmica de la solubilidad del hidrógeno (curva roja) y nitrógeno (curva azul) en una fundición grafitica.

Por otra parte, la existencia de concentraciones elevadas de elementos fácilmente oxidables (Mg, Al, Ti, Zn, etc.) en el metal fundido favorece en gran medida la aparición de poros en las piezas. Todos estos elementos pueden reaccionar vigorosamente con el vapor de agua procedente de la humedad de los moldes y generan hidrógeno en base a las siguientes reacciones químicas:



Además de aumentar el contenido de hidrógeno en el medio, la reacción de estos elementos también genera óxidos en forma de microcristales que pueden actuar de centros de nucleación para las burbujas gaseosas formadas tras la saturación.

Aunque la bibliografía define al aluminio como el elemento más activo en la formación de poros originados por el hidrógeno, es conveniente no olvidar la presencia de los otros elementos fácilmente oxidables, por lo que se deben vigilar sus contenidos en los materiales utilizados como carga de fusión y en el propio metal líquido preparado. En fundición grafitica esferoidal, se puede considerar un mayor riesgo en la aparición de poros para contenidos de aluminio que superan

los 100 ppm (0.010%), aunque valores inferiores también pueden favorecer la aparición de este tipo de defectos.

En el caso del zinc, su presencia puede potenciar los efectos debidos a elementos como el aluminio. Habitualmente, las cargas metálicas basadas en paquete de acero (especialmente si proceden del sector de automoción) presentan concentraciones elevadas de zinc debido a los procesos de galvanizado en los aceros utilizados en carrocerías. Aunque el zinc es un elemento fácilmente vaporizable a lo largo del proceso de fusión del metal, su absorción en el metal líquido puede alcanzar valores elevados si no se controlan adecuadamente las metodologías de fusión.

El nitrógeno contenido en el metal líquido también contribuye a la aparición de los poros de hidrógeno, introduciéndose en ellos durante su formación y acelerando su crecimiento. Por otra parte, elementos como el titanio (<0.020%), telurio, azufre o el mismo aluminio modifican la tensión superficial del metal líquido e influyen en la facilidad con la que se forman las porosidades de gas. Este hecho junto con la temperatura de la aleación líquida en el momento de la colada influye decisivamente en la capacidad de formación de los poros y su posterior eliminación del material antes de que se alcance el estado sólido.

Teniendo en cuenta la variabilidad de factores que pueden dar lugar a la presencia de este tipo de defectos en las piezas, los poros se clasifican generalmente en dos grandes grupos atendiendo al origen del gas que los provoca. Por un lado, se conocen los poros formados por burbujas de hidrógeno y/o hidrógeno-nitrógeno, cuyo origen puede asociarse con elevados contenidos de elementos oxidables en el metal (Al, Zn, etc.), altos contenidos de agua en los moldes de arena, humedad en los dispositivos utilizados en la preparación del metal líquido (revestimiento de hornos, cucharas, etc.), empleo de chatarras muy oxidadas y/o excesivos aportes de nitrógeno al metal.

En este tipo de poros, las superficies interiores pueden aparecer recubiertas por un fino recubrimiento constituido por grafito cristalino y cuya textura es lisa (Figura 11). Las zonas metálicas próximas a estos poros aparecen exentas de grafito y con una matriz constituida por un anillo ferrítico (decarburation).

En las aleaciones de aluminio, el riesgo de porosidades de hidrógeno es especialmente elevado debido a la propia capacidad del material para generar el gas (ecuación 5). A este

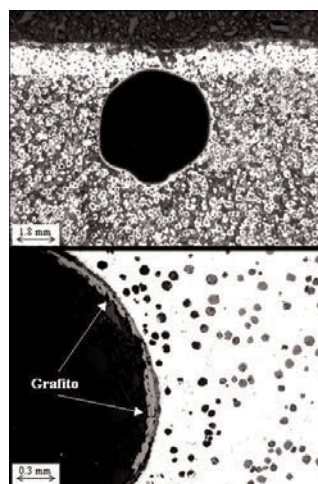


Figura 11. Decarburation y recubrimiento de grafito en la superficie interna de un poro de hidrógeno.

hecho es necesario añadir la gran solubilidad del hidrógeno en el aluminio líquido a altas temperaturas y la disminución de este parámetro cuando se produce el enfriamiento de la aleación. Cuando se alcanza el nivel de saturación, se forman burbujas que originan discontinuidades en el material con formas redondeadas (Figura 12), alargadas o incluso dendríticas, pudiéndose confundir con otras porosidades debidas a los fenómenos de contracción del metal (rechupes y/o microrrechupes).



Figura 12. Poros de hidrógeno detectados en una pieza de aluminio fundido.

En las piezas de aluminio, el número, tamaño y forma de los poros de hidrógeno dependen del contenido de este elemento, la velocidad de solidificación y del tipo de aleación utilizada en el proceso de fabricación. De este modo, para una misma aleación y un mismo contenido de hidrógeno, las velocidades de solidificación lentas generan poros de mayor tamaño y, por tanto, mayores rechazos en las piezas fabricadas. Desde un punto de vista experimental, se recomienda no superar el 0.2–0.3% de contenido de hidrógeno en el aluminio fundido con el fin de evitar la formación de porosidades en la etapa de solidificación.

Por otra parte, la presencia de pequeños cristales de Al_2O_3 en el aluminio líquido aumenta el riesgo de aparición de poros tras la solidificación de las piezas. Este efecto se debe a que dichos microcristales ejercen de núcleos o gérmenes en los que puede formarse el gas cuando éste satura su solubilidad debido al enfriamiento del metal. Como consecuencia, es necesario eliminar la presencia de estas partículas en la aleación antes del proceso de colada en los moldes.

Por ello, en las aleaciones base aluminio resulta imprescindible llevar a cabo procesos de deshidrogenación del metal cuando éste es aún líquido. El hecho de hacer pasar un gas durante un determinado período de tiempo a través del metal es un método bastante eficaz para este fin. La utilización de nitrógeno y/o argón disminuye la presión parcial de hidrógeno y también la cantidad de hidrógeno disuelto en el fundido. Simultáneamente se consigue un efecto de lavado de óxidos y otras impurezas que son arrastradas a la superficie en forma de escorias.

Por otra parte, existe otro tipo de poros relacionado directamente con la presencia de materiales residuales ocluidos en el metal durante la solidificación. En este caso, el gas que origina los defectos procede de la degradación térmica de escorias, dando lugar a cavidades con una morfología macroscópicamente similar a la encontrada en los poros formados por hidrógeno gas. En estas porosidades, el gas causante del defecto es el monóxido de carbono que se forma cuando el carbono disuelto en el metal líquido o el contenido en la arena de contacto (procedente de los materiales carbonosos) reac-

ciona con los silicatos de magnesio y las escorias constituidas por óxidos o sulfuros metálicos. Estos compuestos son potentes oxidantes por lo que pueden reaccionar con el carbono, generándose el monóxido de carbono gas.

Los poros de escoria se caracterizan por presentar formas redondeadas, superficies internas tanto lisas como irregulares, habitualmente no muestran recubrimiento de grafito en su interior y aparecen en zonas de la pieza donde existen inclusiones no metálicas, arenas, escorias procedentes de los hornos de fusión, escorias del tratamiento con FeSiMg (fundición grafitica esferoidal) o debidas a turbulencias en el sistema de llenado de los moldes (Figura 13). En las fundiciones grafiticas laminares con elevados contenidos de sulfuros de hierro y manganeso, este tipo de porosidades suelen aparecer asociadas a las inclusiones generadas por dichos compuestos.

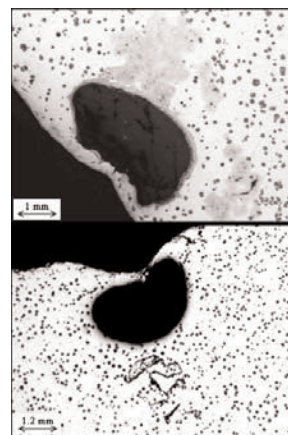


Figura 13. Poros de gas asociados a la presencia de escorias en el metal

Estos aspectos pueden constituir la principal característica a la hora de distinguir los poros de escoria de aquellos originados exclusivamente por el hidrógeno y/o hidrógeno-nitrógeno gas. El hidrógeno, y algunas veces el nitrógeno, puede difundirse desde el metal líquido hasta los microporos de monóxido de carbono, incrementando de este modo su tamaño.

3.4. Sopladuras

En este tipo de defectos se agrupan todas aquellas porosidades provocadas por la generación más o menos masiva de un gas como consecuencia de la colada de los moldes. Estos gases pueden ser consecuencia de las reacciones de combustión de los materiales carbonosos utilizados en la fabricación de moldes de arena en verde o bien de los productos químicos empleados en el fraguado de machos y/o moldes (moldeo químico). Otra posibilidad para la formación de sopladuras radica en la presencia de aire atrapado en el interior de los moldes cuando éstos son colados con una aleación metálica líquida y no existen vías de evacuación para la salida de estos gases hacia el exterior.

Las sopladuras se manifiestan en forma de cavidades en el metal que pueden aparecer de forma individual o agrupadas. La mayoría de las sopladuras tienen mayor tamaño que los poros de gas (dependiendo de la presión metalostática en la zona analizada) y presentan unas superficies interiores lisas debido a la morfología de las burbujas de gas que las configuran. Este tipo de porosidades puede manifestarse también con superficies irregulares, aunque normalmente presentan productos no metálicos depositados en ellas y relacionados

con la oxidación de la fase metálica. Excepto en aquellas ocasiones en las que se produce una solidificación rápida del metal, las sopladuras se detectan predominantemente en la parte superior de las piezas según posición de colada (flotación del gas generado).

Aunque este tipo de defecto puede manifestarse en piezas fabricadas en acero, fundición grafitica o metales no férricos, generalmente afectan en mayor medida a las piezas de fundición grafitica laminar debido a la elevada cantidad de elementos capaces de formar escorias. Estas sustancias pueden sufrir combustiones provocadas por las elevadas temperaturas del metal, originar gases durante el proceso de colada y dar lugar a sopladuras en las piezas ya sólidas. La Figura 14 muestra dos ejemplos de sopladuras detectadas en piezas fabricadas con fundición grafitica laminar. En ambos casos las superficies interiores del defecto son lisas, aunque en ocasiones puede aparecer una formación redondeada en su interior originada como consecuencia de la excesiva concentración de fósforo en el metal líquido (exudación fosforosa).

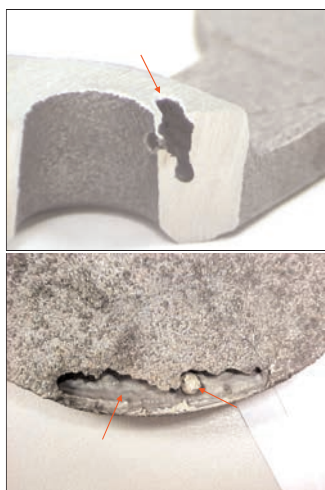


Figura 14. Diferentes tipos de sopladuras en piezas fabricadas con fundición grafitica laminar.

Las sopladuras se originan debido a una serie de deficiencias en las características de los machos y/o moldes utilizados en la fabricación de las piezas. Los factores más importantes son la existencia de permeabilidades reducidas (capacidad insuficiente para evacuar los gases), una gran formación de gases durante la colada o tras finalizar ésta (contenidos elevados de materiales carbonosos en los moldes y/o resinas en los machos) y un exceso de humedad en las mezclas de arena utilizadas para fabricar los moldes. En lo que se refiere exclusivamente a los moldes de arena en verde, otros factores que pueden influir de forma decisiva son: la utilización de mezclas de arena calientes (condensaciones de humedad en determinadas zonas del molde), la presencia de grandes contenidos de sustancias absorbentes de agua (bentonita, materiales carbonosos, finos de aspiración, etc.) y una compactación excesiva de las mezclas de arena durante las operaciones de moldeo.

Por su colocación, los machos presentan carencias importantes en su capacidad de evacuación de los gases generados durante la colada (este hecho se acentúa con los machos de tamaño reducido). Con el fin de compensar esta desventaja, en la fabricación de machos se utiliza habitualmente una arena de grano más grueso y con una mayor permeabilidad que la empleada en la preparación de la arena de moldeo. En

el caso de no ser suficiente, se debe dotar al macho de canales especiales para la evacuación de los gases generados. Adicionalmente, se puede emplear un recubrimiento (pinturas) para forzar la salida de los gases a través de estos canales e impedir su distribución por otras áreas de la pieza. Otro de los motivos por los que se pueden generar sopladuras en las piezas es la presencia de agua libre en la arena de moldeo, por ejemplo debido a deficiencias en el proceso de mezclado. Por otra parte, los materiales inertes y partículas extrañas incrementan notablemente la demanda de agua en la arena, debiéndose minimizar los contenidos de estas sustancias no deseables.

De cara a un reconocimiento eficaz de este tipo de defectos en las piezas, en ocasiones su morfología se muestra distorsionada por efecto de la presión ejercida por el metal líquido en el interior del molde. En la Figura 15 se muestran dos ejemplos de sopladuras formadas en una zona superficial de la pieza y que han quedado aplastadas por efecto de la presión metalostática ejercida durante la colada (gas lineal). Aunque este tipo de morfologías puede confundir el diagnóstico del defecto, la presencia de superficies interiores lisas con productos derivados de la oxidación del metal y su localización en las partes superiores de la pieza sirven de importantes indicadores.



Figura 15. Sopladura deformada por la presión del metal líquido durante la colada.

4. Conclusiones

Teniendo en cuenta las crecientes exigencias de mercado en cuanto a la calidad de las piezas fabricadas con metales fundidos, es necesario incrementar el grado de conocimiento y control de los defectos metalúrgicos que pueden aparecer en condiciones industriales de fabricación. En este sentido, las porosidades de gas generadas durante el proceso de solidificación del metal colado en los moldes suponen la formación de discontinuidades en el material sólido obtenido. Estas irregularidades representan un serio problema a la hora de garantizar las propiedades mecánicas y tecnológicas de dicho material y, por tanto, la funcionalidad de las piezas.

El conocimiento adecuado de estos defectos y sus características permite facilitar su detección, determinar las posibles causas de proceso que lo provocan y realizar cuanto antes las acciones correctoras necesarias para eliminar y/o minimizar su formación en los nuevos lotes de piezas fabricados. Al igual que con el resto de defectos metalúrgicos, este hecho

es especialmente importante a la hora de alcanzar y mantener la competitividad de un proceso de fabricación y reducir al máximo sus costes.

Con este propósito, en este trabajo se resumen los principales tipos de porosidades de gas que pueden aparecer en las piezas fabricadas con fundición de acero, hierro y aluminio. Estos tres materiales cubren la gran mayoría de piezas que se fabrican actualmente con aleaciones fundidas y coladas en moldes. A pesar de la naturaleza diferente de estos materiales, los mecanismos por los que se generan las porosidades de gas en ellos son bastante similares y responden a patrones de formación comunes. Por esta razón, es posible llevar a cabo un estudio general, respetando las singularidades de cada uno de los materiales analizados.

Es necesario destacar los efectos sinérgicos entre los diferentes gases que pueden formarse en el seno de una aleación líquida que inicia su solidificación. Aunque se han tratado de forma separada, estos gases son consecuencia de procesos químicos y/o físicos que se producen en mayor o menor medida y de forma simultánea. Aunque este comportamiento sinérgico puede dificultar en muchas ocasiones la realización de un diagnóstico efectivo, únicamente debe originar algún retraso en la caracterización del defecto y su posterior erradicación.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo desean agradecer a todas las instituciones relacionadas con el mundo de la fundición de hierro, acero y aluminio las facilidades prestadas en la toma de los datos experimentales utilizados para la elaboración del presente trabajo.

Bibliografía

- [1] T. S. Piwonka, S. Kuyucak, K. G. Davis, *AFS Transactions* **2002**, 110, paper 02–113.
- [2] A. M. Samuel, F. H. Samuel, *Metall. Mater. Trans. A* **1995**, 26A, 2359–2372.
- [3] F. Mampaey, K. Beghyn, *AFS Transactions* **2006**, 114, paper 06–115.
- [4] H. Kambayashi, Y. Kurokawa, H. Miyake, *AFS Transactions* **2005**, 113, paper 05-016.
- [5] Y. Kurokawa, H. Kambayashi, N. Ozoe, H. Ota, H. Miyake, *AFS Transactions* **2006**, 114, paper 06–004.
- [6] A. S. Sabau, *AFS Transactions* **2006**, 114, paper 06–004.
- [7] T. Kano, I. Kang, Y. Fukuda, T. Mizuki, S. Kiguchi, *AFS Transactions* **2006**, 114, paper 06–084.
- [8] J. W. Woolley, D. M. Stefanescu, *AFS Transactions* **2005**, 113, paper 05–094.
- [9] D. M. Stefanescu, H. Q. Qiu, C. H. Chen, *AFS Transactions* **1995**, 189–197.
- [10] J. Sertucha, R. Suárez, *Arenas de moldeo en verde, 2nd Ed.; Azterlan, Durango, 2005*.
- [11] R. A. Hardin, X. Shen, J. Gu, C. Beckermann, *AFS Transactions* **1999**, 57, 433–440.
- [12] D. M. Stefanescu, *Int. J. Cast Met. Res.* **2005**, 18, 129–143.
- [13] Nitrogen in cast iron. British Cast Iron Research Association, **1975**, Broadsheet No. 41.
- [14] J. M. Greenhill, N. M. Reynolds, Unpublished report 1189. **1975**.
- [15] A. L. Graham, B. A. Mizzi, L. J. Pedicini, *AFS Transactions* **1987**, 343–350.

II Escuela de Verano sobre Historia de la Química

Logroño, 9 – 11 julio, 2008



CONFERENCIANTES

Prof. Pedro J. Campos (Director)
Universidad de La Rioja, Logroño

Prof. Javier García-Martínez
Universidad de Alicante

Prof. Pere Grapí
CEHIC, Universitat de Barcelona

Prof. Ernst Homburg
Univ. Maastricht, Maastricht, NL

Prof. Marcos Martínón-Torres
University College, London

Prof. Agustí Nieto
Universitat Autònoma, Barcelona

Prof. Raúl Rodríguez Nozal
Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares

Prof. Pascual Román
Universidad del País Vasco, Bilbao

Prof. Margarita San Andrés
Universidad Complutense, Madrid

Prof. Ángel Toca
Universidad de Cantabria, Santander



http://fundacion.unirioja.es/cursosdeverano/historia_quimica/

Biosorción de metales pesados por algas marinas: posible solución a la contaminación a bajas concentraciones

Norma A. Cuizano^a y Abel E. Navarro^b

Resumen: La contaminación por metales pesados constituye hoy en día uno de los más serios problemas ambientales. La biosorción, por medio de biomateriales de desecho como algas marinas, hongos, bacterias y levaduras, es considerada como una biotecnología rentable y de gran aplicabilidad para el tratamiento de grandes volúmenes de aguas residuales conteniendo baja concentración de metales pesados en el orden de 1 a 100 mg/L. Entre los biosorbentes estudiados en el área, las algas marinas han destacado por encima de sus análogos por su rentabilidad eficiencia y selectividad por metales pesados. En la presente revisión se detallan las propiedades químicas y mecánicas de las algas marinas con elevada afinidad por metales pesados, principalmente los divalentes. Finalmente, se compara la biosorción de diferentes metales por algas marinas con la de otros biomateriales al igual que las técnicas de mayor uso en biosorción y caracterización de biosorbentes.

Palabras clave: algas marinas, metales pesados, mecanismo de adsorción, isoterma, biosorción.

Abstract: Pollution by heavy metals is one of the most serious environmental problems today. Biosorption, by means of biomaterials such as marine seaweeds, mushrooms, bacteria and yeast, is considered a viable and applicable biotechnology for the large-scale treatment of residual waters with low heavy metals concentration in the range of 1 to 100 mg/L. Among the biosorbents used in this field, marine seaweeds have shown a higher efficiency, applicability, and selectivity for heavy metals than their analogs. The chemical and mechanical properties of marine seaweeds that show higher affinity with mainly divalent heavy metals; the comparison of biosorption by marine seaweeds and other biomaterials and finally the most prevalent techniques used in biosorbent's characterization and biosorption are detailed in the present review.

Keywords: marine seaweeds, heavy metals, mechanism of adsorption, isotherms, biosorption.

Introducción

El incremento de la industria de manufactura y metal-mecánica exige la extracción exhaustiva de metales pesados como materia prima, lo que conlleva una elevada presencia de metales trayendo como consecuencia que los ambientes acuáticos presenten concentraciones de metales que exceden los criterios de calidad de agua.^[1-3] Los metales pesados bajo su forma iónica son vertidos a ríos y mares provenientes de industrias como de curtiembre, fotográfica, pigmentos, plásticos, de baterías y metalúrgica sin el debido control ambiental.^[4]

Las características tóxicas de los metales pesados se pueden analizar desde diferentes puntos de vista: (1) toxicidad a largo plazo; (2) transformación a formas más tóxicas bajo ciertas condiciones (i.e. el mercurio); (3) biomagnificación a través de la cadena alimenticia lo que puede poner en peligro la vida humana; (4) no se degradan por ningún método, incluyendo bio-tratamientos y finalmente; (5) la toxicidad de metales pesados ocurre, incluso a bajas concentraciones desde 1.0 a 10 mg/mL. Algunos metales tóxicos tales como Hg y Cd, son muy tóxicos, incluso en concentraciones del orden de 0.001 a 0.1 mg/mL.^[4-6]

Numerosos esfuerzos han sido realizados con el fin de eliminar dichos metales tóxicos de aguas de desecho, entre los que destacan: micro-precipitación, electro-deposición, ósmosis, adsorción, filtración, ultra-centrifugación, resinas de intercambio iónico, etc. obteniendo resultados satisfactorios. Desafortunadamente, dichos métodos no son efectivos a bajas concentraciones de metales pesados en disolución, tornándose altamente costosos y de bajo rendimiento a condiciones reales.^[7,8] Por ejemplo, la precipitación química y tratamiento electroquímico son ineficientes, especialmente cuando la concentración del metal en disolución acuosa es alrededor de 100 mg/L, y además producen una elevada cantidad de lodo, cuyo tratamiento, es de por sí, difícil y costoso. Las resinas de intercambio iónico, adsorción por carbón activo y tecnología de membranas son procesos extremadamente caros, especialmente cuando se tratan grandes volúmenes y aguas de desecho conteniendo metales pesados en bajas concentraciones, lo que los hace poco recomendable para su aplicación a gran escala.^[3,4]

Actualmente, los procesos biotecnológicos presentan un gran interés por la variedad de métodos detoxificantes de metales pesados.^[9-10] Dentro de este contexto, la biotecnología ha separado dos grandes áreas dentro del mismo objetivo: bioacumulación y biosorción. Entendida la primera como un proceso activo de eliminación de metales pesados mediante mecanismos metabólicos involucrando biomasa viviente y biosorción como un proceso pasivo con un mecanismo netamente fisicoquímico, por medio de biomasa no viviente. Por ende, la biosorción es un área de investigación con muchos aportes a la comunidad industrial, por brindar una alternativa técnica y económicamente viable y por ser considerada una tecnología "limpia" en la eliminación de metales tóxicos de aguas residuales o de desecho de actividades productivas.^[11] Los microorganismos utilizados como biosorbentes, aislados a partir de ecosistemas contaminados, retienen los metales pesados presentes en agua en tiempos relativamente cortos al entrar en contacto con soluciones de dichos metales.^[12-13] Esto minimiza los costos en un proceso de remediación, ya



N. A. Cuizano



A. E. Navarro

^a Departamento Académico de Química, Facultad de Ciencias y Filosofía, Universidad Peruana Cayetano Heredia Calle Honorio Delgado 430, Urb. Ingeniería, L31, Perú.

^b Chemistry Department, Graduate School of Arts and Science, New York University

24 Waverly Place, New York, NY, 10003, US.

C-e: aen234@nyu.edu

Recibido: 19/03/2007. Aceptado: 25/06/2007.

que no requiere la adición de nutrientes al sistema, al no requerir un metabolismo microbiano activo. La biomasa capaz de participar en estos procesos es fácilmente extraíble de sistemas acuosos, como cursos de aguas o efluentes de diversos orígenes, por lo que el proceso global de biorremediación sería rentable. Todas estas ventajas hacen que la búsqueda de este tipo de microorganismos se encuentre en crecimiento constante, junto con el estudio de sistemas biosorbentes como por ejemplo la utilización de consorcios microbianos, o sistemas mixtos formados por microorganismos y macromoléculas (polímeros) adsorbentes, que incrementarían los rendimientos y selectividad de la captación de mezclas de metales pesados.

Los metales pesados mencionados en el ámbito de la biosorción pueden ser clasificados en 3 categorías importantes: metales tóxicos (Hg, Cr, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, As, Co, Sn, etc.), metales preciosos (Pd, Pt, Ag, Au, Ru, etc.) y radionúclidos (U, Th, Ra, Am, etc.) cuyos pesos específicos son usualmente mayores que 5 g/mL.^[9]

La biosorción se caracteriza por la retención del metal mediante una interacción fisicoquímica del metal con ligandos presentes en la superficie celular, la cual se produce con grupos funcionales expuestos hacia el exterior celular pertenecientes a partes de moléculas componentes de las paredes celulares, como por ejemplo carboxilo, amino, hidroxilo, fosfato y sulfhidrilo. Es un mecanismo de cinética rápida que no presenta una alta dependencia con la temperatura y en muchos casos puede estudiarse en detalle mediante la construcción de los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich.^[14] La biosorción se ha aplicado a la eliminación de cadmio de aguas residuales, obteniendo buenos resultados mediante el uso de, una variedad de biomasa, entre ellas: algas,^[14-15] hongos, levaduras, quitosano, entre otros.^[16] Dentro de los constituyentes de los biosorbentes podemos identificar dos tipos de grupos funcionales: a) débilmente reactivos como lípidos o glucanos en los cuales los grupos hidroxilos son reactivos y b) fuertemente reactivos como ácidos carboxílicos, aminoácidos, proteínas, ligninas, polifenoles, quitina y productos derivados.^[17-18]

Por razones económicas, la biotecnología ha prestado mucha atención a las algas, porque son producidas naturalmente en grandes cantidades, yaciendo a las orillas de las playas y siendo consideradas material de desecho. Su aplicación como biosorbentes para la biosorción de metales pesados y radionúclidos, podría interpretarse como el uso de desechos para eliminar desechos. Las embarcaciones pesqueras que arrastran enormes cardúmenes de peces, arrastran también gran cantidad de algas, las cuales pueden ser vendidas y pueden ahorrándose de esta manera el costo asociado a la eliminación de las mismas, consideradas como "basura" por ellas.^[19] Por lo expuesto, las algas marinas constituyen una poderosa herramienta biotecnológica para la eliminación de metales pesados, sin embargo, han sido publicadas pocas revisiones. Esta revisión se centra en las propiedades biosorbentes basados en un sustancial número de referencias en biosorción de metales y en nuestro propio trabajo.

Proceso de biosorción de metales pesados. Generalidades

El término "biosorción" se utiliza en relación a la captación de metales que lleva a cabo una biomasa muerta completa, a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el

intercambio iónico. El proceso de biosorción involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente agua) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato, i.e. iones metálicos). Debido a la gran afinidad del biosorbente por las especies del sorbato, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido (a una concentración final o en el equilibrio). La afinidad del biosorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases líquida y sólida. La calidad del biosorbente está dada por la cantidad del sorbato que pueda atraer y retener en forma inmovilizada.^[20]

Ventajas del uso de algas como biosorbente en la eliminación de metales pesados

Primeramente, las algas marinas crecen de forma natural en los zócalos continentales de mares y océanos. Las costas Pacíficas, por lo general, se encuentran revestidas de algas marinas, que yacen en las riveras, sin ningún uso beneficioso. Por el contrario, dan mal aspecto y se transforman en materiales de desecho que con el tiempo causan mal olor y constituyen un gasto extra para las municipalidades.

Segundo, la gran diversidad de algas marinas permite aumentar su selectividad y eficiencia; se han descubierto diferentes capacidades de adsorción y selectividad por algas rojas, verdes y pardas (Figura 1) frente a diversos metales pesados.^[21] La composición química y presencia de diferentes centros de adsorción (fucanoides, alginatos, proteínas fosfatadas, etc.)^[18] permiten una mayor adsorción de ciertos metales debido a su tamaño, grado de solvatación, presencia de iones quelantes, tamices moleculares, intercambio iónico con especies presentes en el alga, etc.^[22,23,24]



Figura 1. Diferentes especies de algas marinas: (izquierda) alga parda, (central) alga roja y (derecha) alga verde.

Tercero, las algas marinas son especies inocuas, con un contenido inorgánico rico en calcio, magnesio, sodio y potasio, los cuales son identificados en procesos celulares.^[23] Por lo tanto los biosorbentes hechos a partir de algas pueden ser fácilmente aceptados por el público cuando se apliquen biotecnológicamente.^[25]

Finalmente, el alto contenido de alginatos en las algas marinas (en comparación con los demás grupos funcionales identificados como centros de adsorción), las convierte en modelos ideales para identificar el mecanismo de biosorción en la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas, especialmente para investigar las interacciones metal-alga a nivel molecular. La existencia de un solo grupo funcional responsable de la adsorción de metales pesados, permite elucidar claramente su mecanismo mediante diferentes técnicas, como la determinación de la constante de ionización^[13] de las algas, efecto de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción, desor-

ción de metales adsorbidos por especies quelantes y ácidos, intercambio iónico, espectroscopia infrarroja, microscopía de barrido electrónico, etc. Otros grupos de investigación, han demostrado la adsorción de metales pesados como cadmio (II),^[24,26] cromo (VI),^[27] plomo (II)^[28] y cobre (II)^[21] basados en las técnicas mencionadas, con muy poca interferencia de otros centros activos. Las algas marinas son quizá los únicos adsorbentes cuya capacidad de adsorción se deba exclusivamente a los alginatos en más de un 90%. Nuestro grupo de investigación ha determinado las constantes de ionización de varias algas del litoral peruano (rojas, pardas y verdes) identificando claramente las constantes de ionización, con un único punto de equivalencia (resultados no publicados).

Centros de adsorción de las algas marinas

La efectividad de las algas para adsorber selectivamente cationes metálicos pesados se debe a la presencia de grupos funcionales con elevada densidad electrónica: alginatos y fucoidanos. Siendo los alginatos, los mayoritariamente responsables de la biosorción.^[29] El alginato pertenece a la familia de los polisacáridos lineales compuestos por unidades de ácido 1,4 β-D manurónico (M) y α-L galurónico (G) dispuestos de una manera irregular, coexistiendo las secuencias MM, GM, MG y GG como se muestra en la Figura 2. Esta particular geometría le confiere la propiedad de melificarse en presencia de iones calcio (II). La formación de geles de los alginatos es favorecida por la dimerización de cadenas de alginato en solución, formando el llamado "egg box",^[30] donde los cationes divalentes se quedan "atrapados" dentro de la estructura dimérica del alginato, tal como se muestra en la Figura 3. Asimismo, cabe resaltar, que los centros activos más accesibles para cationes divalentes, se encuentran en la secuencia, GG, la cual tiene una geometría cóncava y permite la formación de quelatos.^[31]

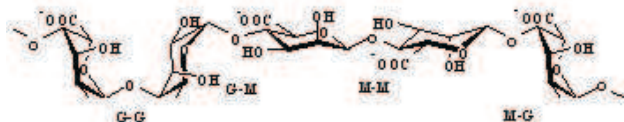


Figura 2. Secuencia de polímero de alginato.

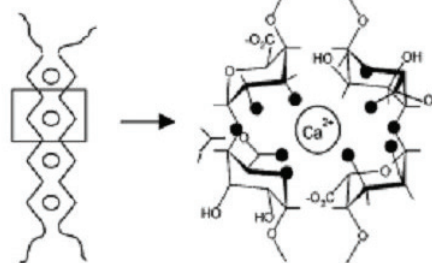


Figura 3. (Derecha) Coordinación del calcio con el alginato bajo el modelo egg-box. (Izquierda) dimerización de alginato.

Los segundos grupos funcionales importantes en las algas son los fucoidanos, los cuales son polisacáridos con grupos sulfato esterificados con pKa alrededor de 1 a 2.5.^[32] Si bien su capacidad de adsorción es relativamente baja, su efectividad se manifiesta a bajo pH, mediante la desprotonación de sus grupos ácidos. Es por ello que si bien muchos adsorbentes, como quitosano, quitina y hongos poseen capacidades de adsorción casi nula a pH menor que 3,^[18,22] las algas mari-

nas, aún mantienen cierta capacidad adsorbente de metales pesados bajo estas condiciones, incluso a valores cercanos a 2.^[14,16] Los fucanoides podrían constituir una poderosa herramienta frente a condiciones extremas de las aguas residuales (fuertemente ácidas) ya que adsorben metales tóxicos bajo esas condiciones, pero desafortunadamente, las cadenas polisacáridas de alginato (enlaces glicosídicos) son inestables y la hidrólisis es un factor limitante para su uso extensivo, deteriorando sus propiedades mecánicas al aumentar su solubilidad en agua como producto de su fraccionamiento.

Modificaciones de las algas marinas en Biosorción

Desde el punto de vista económico, es importante conocer las modificaciones a las que las algas marinas son sometidas para afianzar su capacidad de adsorción o propiedades termomecánicas así como su selectividad. El principal objetivo de la modificación química de las algas es la de facilitar el contacto de los iones de metales pesados con los grupos funcionales responsables de la adsorción y la de crear nuevas cadenas de biopolímeros o la de entrecruzarlas.^[29,33] Entre las principales modificación, resaltan:

- CaCl₂: provoca el entrecruzamiento de cadenas polialgínicas.^[34]
- Formaldehído y glutaraldehído: también causan el entrecruzamiento de cadenas de polialginato entre grupos funcionales adyacentes, principalmente los grupos hidroxilo.^[35]
- NaOH: generalmente este tratamiento disminuye la protonación de grupos funcionales adsorbentes. Mediante el mismo se sustituyen los iones sodio en los grupos funcionales, incrementando la atracción electrostática hacia cationes de metales pesados, facilitando el intercambio iónico.^[36]
- HCl: El lavado con ácido origina el desplazamiento de metales ligeros por protones en la superficie del adsorbente. Además, el tratamiento ácido puede disolver a los polisacáridos exteriores dañados de la pared celular externa, creando nuevos y adicionales centros de adsorción.^[37]

Sin embargo, la modificación de la biomasa no siempre mejora la capacidad de adsorción. Algunas veces, la capacidad de eliminación de metales pesados disminuye debido a la solubilización de las diferentes formas del alginato, como ha sido demostrado ^[38] en presencia de NaOH.

De los resultados, se ha demostrado que la modificación química no es rentable y no da lugar a notables incrementos en la capacidad de adsorción de las algas. Cabe resaltar, que dicha inversión en la modificación química, podría ser únicamente beneficiosa cuando se desea mejorar la estabilidad física de la biomasa, especialmente en procesos continuos (columnas).^[25,34]

Tabla 1. Biosorción por algas marinas de algunos metales pesados.

Clase de Metal	Metal	Referencia
Metales Tóxicos	Pb	1, 8, 28, 32, 42, 52
	Cd	14, 15, 16, 26, 32, 41, 42, 47, 51, 52
	Zn	1, 32, 41,
	Cu	1, 21, 32, 41, 47, 52
	Cr	27, 40, 41, 47
	Fe	25
	Mn	25, 31
Metales Preciosos	Ni	32, 41, 42,
	Ag	44, 49
	Au	43, 44, 48
Radionúclidos	U	39
	La, Eu y Yb	45
Metales Ligeros y otros	Al	25
	Ce	46

Capacidad de adsorción de las algas marinas

Eliminación de iones metálicos

Existe una gran variedad de trabajos que muestran que las algas marinas son capaces de eliminar metales tóxicos, recuperar metales preciosos y limpiar radionúclidos de soluciones acuosas. La Tabla 1, muestra una serie de metales típicos adsorbidos en algas marinas. Sorprendentemente, metales ligeros como aluminio son adsorbidos también por algas.^[25] Asimismo, Jalali-Rad *et al.* han determinado la capacidad de adsorción de Cesio por parte de *Padina australis* y *Sargassum glaucescens*.

Plomo, cadmio, cobre y cinc han sido estudiados con mayor profundidad que manganeso, cesio, lantánido, uranio, hierro, metales preciosos, etc. De la Tabla se desprende que la adsorción de cationes divalentes está favorecida.^[16]

Capacidad de adsorción y selectividad de las algas marinas

La determinación de la capacidad de adsorción por biosorbentes, se basa a menudo en el estado de equilibrio del sistema. La capacidad de adsorción *q*, se expresa generalmente en miligramos del metal adsorbidos por gramo de biosorbente (seco), o en mmol/g o meq/g cuando se consideran estequiometrías y/o mecanismos.^[4,10] La capacidad de adsorción "*q*" de metales pesados por algas marinas aparece recogida en un gran número de trabajos bibliográficos. La Tabla 2 presenta algunos datos de equilibrio para la eliminación de diferentes metales pesados.

Basados en la Tabla 2, la afinidad de las algas marinas por el plomo resalta de entre los demás metales. Por ejemplo

Tabla 2. Capacidad de Adsorción por algas marinas (mg metal/g biomasa seca).

Metal	Alga Marina	q ^a	Referencia
Pb	<i>Ulva. Latuca</i>	126.5	8
Pb	<i>Sargassum natans</i>	238.0	8
Pb	<i>Sargassum hystrix</i>	285.0	8
Pb	<i>Cladophora fascicularis</i>	198.5	28
Pb	<i>Padina</i> sp.	259.0	32
Pb	<i>Gracillaria</i> sp.	93.2	32
Pb	<i>Sargassum vulgare</i>	248.6	42
Pb	<i>Undaria pinnatifida</i>	403.0	50
Cd	<i>Ascophyllum nodosum</i>	529.4	14
Cd	<i>Lessonia trabeculata</i>	120.5	15
Cd	<i>Ascophyllum nodosum</i>	248.23	16
Cd	<i>Spirulina</i> sp.	355.0	26
Cd	<i>Padina</i> sp.	84.3	32
Cd	<i>Ulva</i> spp. (pre-tratado)	90.7	41
Cd	<i>Sargassum vulgare</i>	118.1	42
Cd	<i>Spirulina</i> sp.	198.9	47
Cd	<i>Fucus vesiculosus</i>	72.9	51
Zn	<i>Padina</i> sp.	53.0	32
Zn	<i>Gracillaria</i> sp.	26.16	32
Zn	<i>Ulva</i> sp.	35.3	32
Zn	<i>Ulva</i> spp. (pre-tratado)	74.6	41
Cu	<i>Ascophyllum nodosum</i>	69.26	52
Cu	<i>Ulva</i> sp.	20.7	21
Cu	<i>Padina</i> sp.	72.45	32
Cu	<i>Ulva</i> spp. (pre-tratado)	57.3	41
Cu	<i>Spirulina</i> sp.	391.8	47
Cr	<i>Sargassum</i> sp. (pre-tratado)	58.4	27
Cr	<i>Ecklonia</i> sp.	12.0	40
Cr	<i>Spirulina</i> sp.	556.4	47
Ni	<i>Gracillaria</i> sp.	16.44	32
Ni	<i>Padina</i> sp.	37.0	32
Ni	<i>Ulva</i> sp.	17.0	32
Ni	<i>Sargassum vulgare</i>	55.8	42
Au	<i>Chlorella vulgare</i>	10.0	48
Ag	<i>Chlorella vulgare</i>	57.0	49

Sargassum vulgare^[42] adsorbe el doble de plomo que de cadmio y aproximadamente 5 veces la cantidad de níquel. Por otro lado, un gramo del alga *Padina* sp. ^[32] elimina 53 mg de cinc y 84 mg de cadmio, los cuales equivalen a la quinta y tercera parte de lo que elimina de plomo, respectivamente. Este comportamiento ha sido explicado por Navarro *et al.* ^[16] en base al concepto de acidez de Lewis, definida como la relación masa/carga de un catión determinado. Poseer una gran masa involucra tener un volumen adecuado que genera una eficiente separación de cargas dentro del ion metálico, permitiendo una alta polarizabilidad dentro del ion que minimiza las repulsiones electrón-electrón entre adsorbente y adsorbato. En otras palabras, si tenemos cationes isovalentes (como en el caso de plomo, cadmio y cinc) el ion de mayor peso atómico será mejor y mas eficientemente adsorbido en comparación a los demás debido a su acidez, y su interacción con el adsorbente será favorecida. Este teoría ha sido corroborada por otros estudios espectroscópicos y de equilibrio.^[53,54]

De la Tabla 2 también se puede concluir que las algas marinas, muestran una alta selectividad por cationes divalentes. Oro y plata, que presentan estados de oxidación +3 y +1, respectivamente, presentan bajas capacidades de adsorción, lo cual concuerda con los hallazgos biológicos,^[31,55] donde se han observado desplazamiento de iones calcio (II) por metales pesados en sitios activos enzimáticos, causando malfuncionamiento y daño celular.

Para determinar que metal pesado tiene mayor afinidad por las algas marinas, es necesario comparar las capacidades de biosorción de diferentes iones metálicos bajo las mismas condiciones experimentales. Asimismo, la biosorción por algas marinas no sólo ha sido definida como selectiva, sino también como competitiva, en ciertos casos. Los sistemas polimetálicos, son un claro ejemplo en los cuales diferentes iones metálicos compiten por el mismo centro de adsorción, prevaleciendo la definición de "acidez de Lewis" sustentada anteriormente.^[56,57]

Comparación con otros biomateriales

Bakkaloglu *et al.*^[58] investigaron la biosorción de diversos metales con varios tipos de biomasa, incluyendo bacterias (*S. rimosus*), levaduras (*S. cerevisiae*), hongos (*P. chrysogenum*), lodos activados y algas marinas (*A. nodosum* y *F. vesiculosus*). Compararon la eliminación de cobre, cinc y níquel, observando la superioridad de *A. nodosum* por encima de los demás adsorbentes. Por otro lado, Navarro *et al.*^[16] estudiaron bajo las mismas condiciones experimentales, la capacidad de adsorción de iones cadmio mediante el alga *L. trabeculata*, quitosano, quitosano reticulado y cascarilla de arroz, observando una alta afinidad del alga frente a los otros adsorbentes.

Además de las algas marinas, las levaduras son quizá los segundos biomateriales más prometedores para la biosorción de metales pesados,^[19] en función de rentabilidad y aplicabilidad para la descontaminación de aguas residuales. Por ejemplo, la levadura *S. cerevisiae* ha sido ampliamente investigada en forma paralela con las algas marinas, mostrando 3 importantes ventajas: primero que las levaduras son fácilmente cultivadas a grandes escalas con alto rendimiento sin necesidad de equipos de fermentación sofisticados y sólo requieren medios de cultivo convencionales; segundo: *S. cerevisiae* también puede ser obtenido de las industrias de alimentos y bebidas, obtenida como subproducto y finalmente, al igual que

las algas, las levaduras son consideradas inocuas y fácilmente aceptadas por el público y entidades ambientales para su uso biotecnológico, ya que no crea subproductos tóxicos o de difícil eliminación como la precipitación o filtración.^[4,9]

Herramientas instrumentales y técnicas usadas en estudios de biosorción de metales

Los estudios de biosorción se han realizado mediante el empleo de numerosas técnicas analíticas bajo diferentes modalidades o modificaciones, incluyendo estudio del equilibrio, elucidación de mecanismo, caracterización del adsorbente, cinética de adsorción, etc.; entre las principales técnicas analíticas figuran: Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA), Electrodo Selectivo de Iones (EIS), Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), Microscopía de Barrido Electrónico (SEM), Titulaciones Potenciométricas y Conductométricas, Microscopía de Transmisión Electrónica, determinación de superficie por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) y la Espectroscopia Foto-electrónica de rayos X.

Fourest y Volesky comprobaron que iones cadmio y grupos carboxilos del alginato, forman un complejo bidentado utilizando FT-IR.^[59] Ramos *et al.* también determinaron los grupos funcionales comprometidos en la adsorción de iones cadmio en *Lentimus edodes* por FT-IR mediante cambios en los modos vibracionales y desplazamiento batocrómicos de amidas y metilenos.^[24] Doshi *et al.* ^[26] evidenciaron mediante SEM, que los iones cobre se adhieren a la superficie del adsorbente formando núcleos de adsorción y no descartan la penetración de iones al interior del adsorbente. Asimismo, para la adsorción de cromo hexavalente,^[27] se caracterizó *Sargassum sp.* mediante SEM, mostrando una superficie con protuberancias y microtúbulos que podrían deberse a calcio y otras deposiciones de sales cristalinas. Esta última evidencia, avala la hipótesis de un posible intercambio iónico entre metales pesados divalentes e iones calcio tanto en la superficie del adsorbente como en su interior tras una difusión intraparticular del contaminante a través de sus poros.

Las constantes de ionización de algas marinas se han determinado mediante titulaciones potenciométricas y conductométricas,^[13,21] esta información es de suma importancia porque, complementando los resultados de FT-IR, permite la identificación de grupos funcionales ácidos que pueden estar comprometidos con el proceso de adsorción. Es necesario saber el pH al cual la biomasa está desprotonada, porque es bajo esas condiciones en las cuales la adsorción se maximiza (máximas interacciones electrostáticas).^[16] Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que los grupos funcionales de las algas marinas se ionizan a partir de pH 4, hecho constatado por la inexistencia en la bibliografía de valores máximos de adsorción para algas marinas a pH inferiores a 4.

Finalmente, conscientes de que la biosorción es un proceso físico-químico de adsorción, el área superficial con la que cuenta el adsorbente también cumple un papel importante en su eficiencia para la eliminación de metales pesados. La técnica BET, mediante la adsorción de nitrógeno permite conocer con exactitud la superficie accesible de un adsorbente y establecer comparaciones con otros biomateriales disponibles.

Consideraciones Generales y Conclusiones

Las algas marinas constituyen un biosorbente prometedor para la eliminación de metales pesados y, debido a sus características intrínsecas, han recibido una atención que se ha incrementado en las últimas décadas. Lamentablemente la biosorción, a pesar de su desarrollo durante los últimos años, está reducida a procesos discontinuos básicamente a nivel de laboratorio. El mecanismo de biosorción está siendo elucidado, pero no se conoce con exactitud el tipo de interacción ión metálico-adsorbente ni sus factores. Asimismo, las condiciones óptimas alcanzadas no se ajustan completamente a las condiciones de las aguas residuales convencionales (fuerza iónica, iones interferentes, detergentes, acidez, contenido orgánico, etc.).

En el futuro, consideramos que se deben tener en cuenta muchos aspectos con respecto al mecanismo de adsorción, como la de estudiarlo con mayor intensidad utilizando varias técnicas y combinaciones de ellas, al igual que los factores que influyen el estado de equilibrio como pH, temperatura y el rol que juega el co-ion (anión) en el proceso de biosorción. También se requieren mejores modelos matemáticos de equilibrio y cinética que se adapten a condiciones reales y que incluyan parámetros que los modelos convencionales descuidan. Esto podría ser afianzado por una mejor aplicación de la tecnología de la biosorción como mejorar las condiciones físico-químicas con pH y contenido iónico similares a las reales aguas de desecho, y finalmente analizar la posibilidad de recuperar el metal pesado después de ser eliminado de la solución y adsorbido en el biosorbente.

Resumiendo, si bien la biosorción de metales pesados por algas marinas ha sido estudiado extensivamente durante las últimas décadas, aún existen muchas preguntas sin resolver y aspectos que determinar para su completa optimización, pero de lo que si se puede estar seguro es que el uso de algas marinas es una de las mejores "armas ecológicas" con las que contamos para la descontaminación de nuestro planeta.

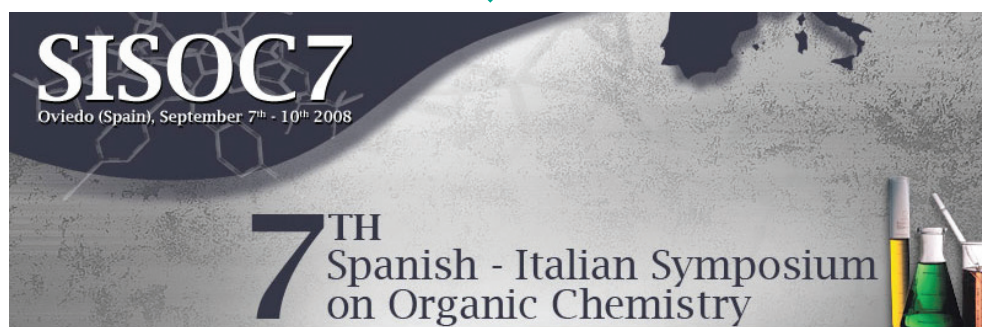
Agradecimientos

El presente trabajo se realizó gracias a la financiación del Fondo Concursable para Apoyo a la Investigación en la Universidad Peruana Cayetano Heredia. N. A. C. es acreedora del Premio Cobián como incentivo a las publicaciones en la UPCH y A.E. N. a la Beca doctoral Mc Cracken en NYU. Los autores deseamos agradecer a Bertha Llanos por sus importantes comentarios y discusiones.

Bibliografía

- [1] K. Gin, Y. Z. Tang, M. A. Aziz. *Water Res.*, **2002**, *36*, 1313–1323.
- [2] E. Guibal, N. von Offenberg, M. Zikan, T. Vincent, J. M. Tobin. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2001**, *28*, 401–408.
- [3] J. C. Ng, W. H. Cheung, G. McKay. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *255*, 64–74.
- [4] B. Volesky. *Biosorption and biosorbents*. Florida CRC press, **1990**, 3–5.
- [5] J. L. Wang. *Immobilization techniques for biocatalysts and water pollution control*. Beijing Science press, **2002**.
- [6] I. Alkorta, J. M. Hernández-Allica, I. Amezcua, I. Albizu, C. Garbisu. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2004**, *3*, 71–90.
- [7] F. Veglio, F. Beolchini, M. Prisciandaro. *Water Res.* **2003**, *37*, 4895–4903.

- [8] R. Jalali, H. Ghafourian, Y. Asef, S. Davarpanah, S. Sepher. *J. Hazard. Mater.* **2002**, B92, 253–262.
- [9] P. L. Bishop. *Pollution prevention: fundamentals and practice*, Beijing Tsinghua University Press, **2002**.
- [10] B. Volesky. *Hydrometallurgy*, **2001**, 59, 203–216.
- [11] R. Viera, B. Volesky. *Internacional Microbiology*, **2000**, 3, 17–24.
- [12] P. Miretzky, A. Saralegui, A. Cirelli. *Chemosphere*, **2006**, 62, 247–254.
- [13] A. E. Navarro, K. Ramos, R. Agapito, N. A. Cuizano, *Rev. Latinoamer. Rec. Natur.* **2006**, 2, 45–52.
- [14] A. E. Navarro, D. Blanco, B. Llanos, J. Flores, H. Maldonado, *Rev. Soc. Quím. Perú*, **2004**, 70, 147–157.
- [15] D. Blanco, B. Llanos, N. A. Cuizano, H. Maldonado, A. E. Navarro, *Rev. Soc. Quím. Perú*, **2005**, 71, 237–245.
- [16] A. E. Navarro, K. Ramos, K. Campos, H. Maldonado, *Rev. Iberoamer. Polim.*, **2006**, 7, 113–126.
- [17] E. Guibal, C. Roulph, P. Le Cloirec. *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 2496–2503.
- [18] G. Rojas, J. Silva, J. Flores, A. Rodríguez, M. Ly, H. Maldonado, *Separ. & Purif. Technol.*, **2005**, 44, 31–36.
- [19] A. Kapoor, T. Viraraghavan. *Bioresour. Technol.*, **1995**, 53, 195–206.
- [20] R. O. Cañizares-Villanueva. *Rev. Latinoamer. Microbiol.*, **2000**, 42, 131–143.
- [21] V. Murphy, H. Hughes, P. McLoughlin. *Water Res.*, **2007**, 41, 731–740.
- [22] K. Ramos, A. E. Navarro, L. Chang, H. Maldonado. *Rev. Soc. Quím. Perú*, **2004**, 70, 137–146.
- [23] S. Ródenas, A. Ergueta, F. Sánchez, Ma. T. Larrea. *Schironia*, **2002**, 1, 10–15.
- [24] K. P. Ramos, B. P. Llanos, H. J. Maldonado, A. E. Navarro. *An. Quím.*, **2007**, 103(2), 36–40.
- [25] A. Díaz, J. Arias, G. Gelves, A. Maldonado, D. Laverde, J. Pedraza, H. Escalante. *Rev. Fac. Ingeniería, Universidad de Antioquia*. **2003**, 30, 34–48.
- [26] H. Doshi, A. Ray, I. Kothari. *Current Microbiol.* **2007**, 54, 213–218.
- [27] L. Yang, J. Chen. *Bioresour. Technol.*, **2008**, 99, 297–307.
- [28] L. Deng, Y. Su, H. Su, X. Wang, X. Zhu. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 143, 220–225.
- [29] T. Davis, B. Volesky, A. Mucci. *Water Res.*, **2003**, 37, 4311–4330.
- [30] E. Morris, D. Rees, D. Thom. *Carbohydrate Res.*, **1978**, 66, 145–154.
- [31] N. Emmerichs, J. Wingender, H. Flemming, C. Mayer. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2004**, 34, 73–79.
- [32] P. Sheng, Y. Ting, J. Chen, L. Hong., *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 275, 131–141.
- [33] G. Yan, T. Viraraghavan. *Water SA.*, **2000**, 26, 119–123.
- [34] J. Matheickal, Q. Yu, G. Woodburn., *Biores. Technol.*, **1999**, 69, 223–229.
- [35] P. Kaewsarn, Q. Yu., *Environ. Pollut.*, **2001**, 112, 209–213.
- [36] G. Yan, T. Viraraghavan. *Water Res.*, **2003**, 37, 4486–4496.
- [37] C. H. Huang, C. P. Huang., *Water Res.*, **1996**, 30, 1985–1990.
- [38] M. Figuera, B. Volesky, V. Ciminelli, F. Roddick., *Water Res.*, **2000**, 34, 196–204.
- [39] M. H. Khani, A. R. Keshtkar, B. Meysami, M. F. Zarea y R. Jalali, *Electr. J. of Biotechnol.*, **2006**, 9, 2, 100–106.
- [40] D. Park, Y. S. Yun y J. M. Park., *Chemosphere*, **2005**, 60, 1356–1364.
- [41] Y. Suzuki, T. Kametani y T. T. Maruyama., *Water Res.*, **2005**, 39, 1803–1808.
- [42] O. Raize, Y. Argaman y S. Yannai., *Biotechnol & Bioengineering*, **2004**, 87, 4, 451–458.
- [43] B. Greene, M. Hosea, M. McPherson, M. Henzi, M. Alexander y D. Darnall., *Environ. Sci Technol.*, **1986**, 20, 627–632.
- [44] E. Torres, Y. Mata, M. Blázquez, J. Muñoz, F. González y A. Ballester., *Langmuir*, **2005**, 21, 7951–7958.
- [45] V. Diniz y B. Volesky., *Water Res.*, **2005**, 39, 239–247.
- [46] R. Jalali-Rad, H. Ghafourian, Y. Asef, S. Dalir, M. Saha-fipour y B. Gharanjik., *J. Hazard. Mater.*, **2004**, B116, 125–134.
- [47] K. Chojnacka, A. Chojnacki y H. Górecka., *Chemosphere*, **2005**, 59, 75–84.
- [48] A. Korenevskii, K. Khamidova y Z. Avakyan., *Microbiology*, **1999**, 68, 2, 139–145.
- [49] J. Cordery, A. Wills, K. Atkinson y B. Wills., *Miner. Eng.*, **1994**, 7, 1003–1015.
- [50] Y. Kim, J. Park, Y. Yoo y J. Kwak., *Process. Biochem.*, **1999**, 34, 647–652.
- [51] Z. Holan, B. Volesky e I. Pratzeyo., *Biotechnol. Bioeng.*, **1993**, 41, 819–825.
- [52] Q. Yu, J. Matheickal, P. Yin y P. Kaewsarn., *Water Res.*, **1999**, 33, 1534–1537.
- [53] F. Pagnanelli, A. Espósito, L. Toro y F. Veglio., *Water Res.*, **2003**, 37, 627–633.
- [54] H. Mohapatra y R. Gupta., *Bioresour. Technol.*, **2005**, 96, 1387–1398.
- [55] E. Barán, *Química Bioinorgánica*, Editorial McGraw-Hill, España, **1995**.
- [56] H. S. Lee y B. Volesky., *Water. Qual. Res. J. Canada*, **1999**, 34, 519–531.
- [57] Z. Aksu, Ü. Acikel y T. Kutsal., *Sep. Sci. Technol.*, **1999**, 34, 501–524.
- [58] I. Bakkaloglu, T. J. Butter, L. M. Evison, F. S. Holland y I. C. Hancock., *Water Sci. Technol.*, **1998**, 38, 6, 269–277.
- [59] E. Fourest y B. Volesky., *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30, 277–282.



La química en la mitigación del cambio climático. Reducción de la generación de dióxido de carbono

Ramón Mestres Quadreny

Resumen: La mitigación del calentamiento climático supone el control del CO₂ atmosférico. La generación de CO₂ es debida principalmente a la producción de energía a partir de combustibles fósiles y puede ser reducida mediante la disminución del consumo de energía, una mayor eficiencia en el uso de los carburantes fósiles y el uso de fuentes renovables de energía. La Química tiene mucho que aportar en cada una de estas estrategias, especialmente en el desarrollo de las energías renovables.

Palabras clave: Cambio climático, dióxido de carbono, energías renovables, biomasa, biocombustibles.

Abstract: Mitigation of climate warming depends on the control of CO₂ in the atmosphere. Generation of CO₂ is mainly due to the production of energy from fossil fuels and can be minimized by reduction of energy consumption, higher efficiency in the use of fossil fuels and by shifting to renewable energy sources. Chemistry can contribute significantly to these strategies, especially for the development of renewable sources.

Keywords: Climate change, carbon dioxide, renewable energies, biomass, biofuels.

Introducción

La aplicación del método científico deja escaso margen para la duda acerca de la aportación humana al calentamiento del sistema climático global experimentado en los últimos sesenta años. Lo que en la física y la química sirve para demostrar la validez de una hipótesis o teoría, es decir, la obtención del resultado esperado en unas experiencias en condiciones bien determinadas, se ha cumplido también ahora. En efecto, la omisión de las aportaciones debidas a la actividad humana en los modelos matemáticos desarrollados para la comprensión y predicción del clima, lleva a una notable desviación de los valores de las temperaturas experimentales obtenidas a lo largo del siglo pasado.^[1] Existe un paralelismo entre el descubrimiento de los efectos negativos de la actividad humana sobre el medio ambiente y la preocupación actual por el calentamiento climático. *De igual manera que la preocupación ambiental está llevando a la reorientación de actividades, a la toma de medidas correctoras y abre nuevas líneas de investigación y tecnología, también el temor a unos efectos nocivos presenta ahora nuevos retos y está abriendo nuevos horizontes para la ciencia y la tecnología, en particular, para la química.*

Los diversos fenómenos que son considerados como manifestación del cambio climático: incremento del nivel del mar, reducción de la superficie nevada, sequías en el Sahel, lluvias torrenciales en el norte de Europa, frecuencia de huracanes en el Caribe, son atribuibles a una elevación global de la temperatura, que tiene su origen a su vez en un desplazamiento del balance energético que se establece entre la superficie terrestre, la troposfera y el espacio exterior, bajo la acción de la radiación solar. De manera muy simplificada, una parte de la radiación solar que llega a la troposfera es reflejada por las

nubes y por los aerosoles. La radiación que incide sobre la superficie terrestre provoca su calefacción, aunque una fracción es reflejada sin provocar calentamiento (el albedo). A su vez la superficie terrestre emite radiación infrarroja al espacio, una porción de la cual es absorbida por gases atmosféricos como el agua, el dióxido de carbono, o el metano, según el conocido efecto invernadero.^[2]

El desplazamiento del balance energético que provoca el calentamiento climático reciente podría ser atribuido, de acuerdo con la anterior visión, a modificaciones en la radiación solar, a los aerosoles (directamente y como núcleos de formación de nubes), al albedo, o a los gases invernadero. Cuando las magnitudes de las modificaciones de estos factores en los últimos años son expresadas en forma de refuerzo radiante,^[3] de todos ellos destaca el relacionado con los gases invernadero (Figura 1).^[1,4-6] La mitigación del cambio ha de buscarse en consecuencia en los factores que afectan al balance energético: la radiación solar, los aerosoles, el albedo, o los gases invernadero. *De entrada puede adelantarse que la mitigación del calentamiento climático no tiene una solución única. Debe ser acometida mediante la aplicación de múltiples medidas: muchas y modestas.* Algunas de ellas suponen una contribución importante de la química y a ellas se va a dedicar atención.^[7]

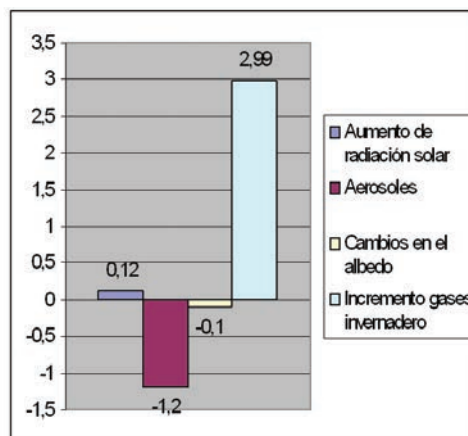


Figura 1. Refuerzo radiante (W/m²) de la radiación solar y de las contribuciones humanas.



R. Mestres

Red Española de Química Sostenible. Universidad de Valencia
Álvarez de Castro, 63 - 08100-Mollet del Vallés, Barcelona
C-e: ramon.mestres@uv.es
Recibido: 10/09/2007. Aceptado: 19/11/2007.

Se ha propuesto la mitigación de la radiación solar por reducción de su incidencia en el planeta mediante un parasol en órbita,^[8] o por dispersión por las gotículas de ácido sulfúrico.

co que resultarían del lanzamiento de azufre a la estratosfera, como ha sugerido P. J. Crutzen.^[9] Un incremento de aerosoles en la troposfera podría causar un enfriamiento, pero también serios problemas de salud. Las nubes, como efecto en parte de los aerosoles, son una de las incógnitas en la predicción de los efectos del calentamiento climático y también en su mitigación.^[1] Por lo que se refiere al albedo, un efecto refrigerante significativo exigiría la modificación de superficies enormes, como por ejemplo, la conversión de todos los bosques del hemisferio norte en prados, con consecuencias ambientales extraordinarias.^[10]

Donde existe una mayor posibilidad de cambios en la práctica actual y en el desarrollo de nuevas tecnologías, es en el control de los gases invernadero. Suelen considerarse cuatro gases invernadero con tiempo prolongado de residencia en la atmósfera: dióxido de carbono, metano, monóxido de dinitrógeno (N₂O, óxido nítrico) y el conjunto de los compuestos halocarbonados industriales (Figura 2). A ellos hay que añadir el ozono troposférico, que se forma como resultado de la contaminación atmosférica, con un tiempo de residencia menor.^[7,11]

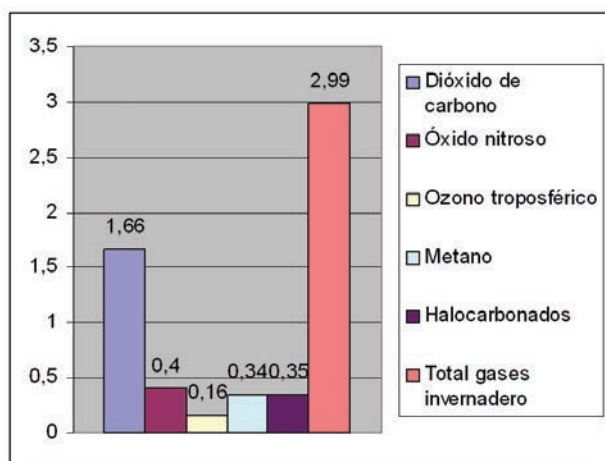


Figura 2. Refuerzo radiante (W/m²) de los gases invernadero de origen humano.

La mayor contribución humana al efecto invernadero está asociada a las emisiones de dióxido de carbono. La concentración de este gas en la atmósfera es el resultado de un equilibrio de emisión y absorción dentro del ciclo natural del carbono, que mueve unas 700 Gt de CO₂ al año. A esta cantidad se suman ahora las emisiones resultantes de la combustión de materia carbonada, principalmente combustibles fósiles, que se elevan a 26,5 Gt anuales de CO₂ en el período 2000–2005 (Figura 3), junto a otras emisiones industriales y agrícolas de 5,9 Gt/a, de inferior magnitud.^[1,5,6,12] Estimaciones recientes, que incluyen valores del año 2006, elevan ligeramente las emisiones globales en el periodo 2000–2006 a 33,3 Gt anuales de CO₂, de ellas 27,8 Gt debidas al uso de combustibles fósiles y producción de cemento y 5,5 Gt asociadas al empleo del suelo.^[13]

El metano es emitido en grandes cantidades por el medio natural y también en la producción energética, la agricultura, especialmente los cultivos de arroz, la ganadería y la degradación de residuos, por ejemplo en los vertederos. El óxido nítrico tiene origen en la actividad agrícola, como consecuencia de la aplicación de los fertilizantes nitrogenados; aunque su concentración es pequeña, su elevado tiempo de

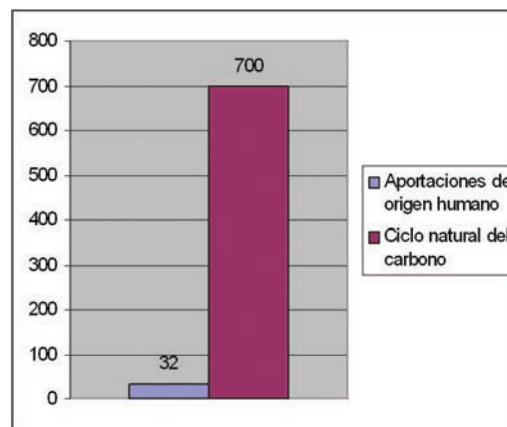


Figura 3. Cantidades anuales de CO₂ (Gt/a) emitidas a la atmósfera.

residencia en la atmósfera puede provocar efectos notables con el tiempo. La sustitución de los compuestos halocarbonados, que también son gases de efecto invernadero, por otros gases o sistemas que eviten sus efectos ambientales constituye un objetivo actual de la industria química.

A la vista de lo presentado hasta ahora, se aprecia que la mitigación del calentamiento climático guarda una íntima relación, si bien no exclusiva, con la generación y el empleo de la energía. Dejando pues para otro momento otras líneas posibles, el presente estudio se centra en las alternativas que ofrece la química para un uso y generación de la energía más eficientes, que conduzcan a un menor impacto sobre el sistema climático.

Como procedimiento para la presentación de medidas y líneas de actuación para la reducción del contenido de CO₂ en la atmósfera se pueden considerar tres fases:

- 1) Reducción de la generación de dióxido de carbono
- 2) Reducción de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera
- 3) Reducción del contenido de dióxido de carbono presente en la atmósfera

Aquí se va a considerar tan solo la primera de ellas, apuntando aportaciones que la química debe hacer a fin de reducir la generación de dióxido de carbono. Se dejan así para otra ocasión las otras dos fases.

Sobre la base de que el dióxido de carbono se genera en su mayor parte de forma concomitante a la producción de energía, la reducción de la generación de dióxido de carbono puede ser el resultado de medidas dentro de las tres líneas siguientes:

- * Reducción del consumo energético
- * Mejora de la eficiencia en el empleo de fuentes fósiles
- * Sustitución de fuentes fósiles por otras fuentes de energía

Reducción de Consumo Energético

La comparación entre el estilo de vida y comodidades materiales del habitante actual de una ciudad occidental con las de los ciudadanos de otras partes menos favorecidas del planeta, delata el enorme privilegio de la mayoría de los ciudadanos de los países desarrollados, que disfruta de un estilo de vida y unas comodidades a costa de un elevado consumo de energía.^[5] Existen muchas posibilidades de ahorro energético

en el día a día del ciudadano occidental.^[14] Sin embargo, no parece aquí el mejor lugar para entrar en el detalle de estas formas que, de manera efectiva pueden y deben contribuir a mitigar el efecto invernadero.

La industria química no constituye uno de los sectores industriales de mayor consumo energético. Resulta patente que existen campos muy importantes abiertos al ahorro energético: metalurgia, cemento, entre otros, como se presenta en la Tabla 1 y en la Figura 4.^[6,15] Sin embargo, al prestar atención a la química, no se puede dejar de citar aquí que la reducción de consumo energético en la industria química constituye uno de los objetivos propios de la Química Sostenible.

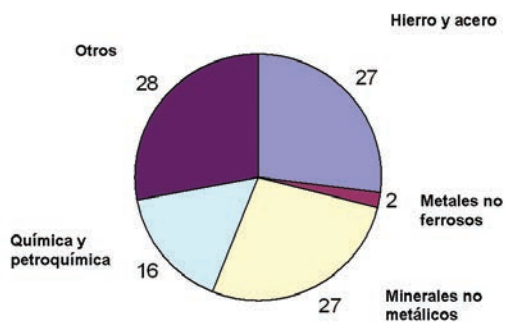


Figura 4. Porcentajes de emisiones anuales de CO₂ a la atmósfera por sectores industriales.

Tabla 1. Grandes fuentes estacionarias industriales de CO₂, con emisiones de más de 100.000 t anuales.^[6]

Fuente	E misiones (Mt/año)
Generación de electricidad	10.359
Producción de cemento	932
Refinerías	798
Hierro y acero	646
Industria petroquímica	379
Procesado de petróleo y gas	50
Otras fuentes	30
Bioetanol y bioenergía	91
Total	13.466

El ahorro en el consumo energético por razones económicas ha sido una de las preocupaciones tradicionales de la ingeniería química: la contribución del coste energético en la producción química se cifra en un 10 % de media; 2 % en la farmacéutica y 40 % en la básica.^[16] La visión de la química sostenible añade ahora la constatación de que todo consumo energético comporta de manera indirecta la emisión de dióxido de carbono a la atmósfera. Se reduce el consumo energético cuando las materias de partida del proceso químico industrial y reactivos presentan un bajo impacto histórico por ser próximas a las fuentes, preferentemente renovables; cuando una eficiencia elevada en el proceso químico provoca una

mínima formación de productos secundarios y concomitantes y la simplificación de los procesos de separación y de purificación; cuando la seguridad y limpieza intrínsecas del proceso reducen la necesidad de medidas paliativas, energéticamente costosas, que eviten accidentes y diseminación de sustancias contaminantes.^[17–20]

La química tiene que hacer valiosas aportaciones dentro de la reducción del consumo energético. Un número considerable de ellas tiene relación con la consecución de nuevos materiales. Algunos objetivos pueden ser los siguientes:

- Espumas de poro suficientemente pequeño para conseguir aislantes térmicos que combinen las propiedades térmicas que ofrecen los paneles a vacío con las propiedades mecánicas y estabilidad de la lana de vidrio, o las espumas de poliuretano o de poliestireno. De esta forma se puede conseguir un mejor aislamiento térmico de edificios.
- Materiales superconductores de más fácil aplicación y menor coste que los de óxido de itrio-bario-cobre actuales, para conseguir una menor resistencia en la conducción eléctrica, sin pérdidas de carga ni disipación de calor.
- Materiales que reúnan la aparente contradicción de una buena conductividad eléctrica y una mala conductividad térmica y así poder aplicar de manera eficiente el efecto termoelectrónico para la conversión directa del calor en electricidad.
- La superación del conflicto entre la ligereza de los materiales y unas propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia a la corrosión, que permita la construcción de vehículos más ligeros y un ahorro importante en el transporte.
- Nuevos materiales para los electrodos y electrolitos de las baterías electroquímicas y los condensadores de doble capa (supercondensadores) electrolíticos, las formas más eficientes y comunes de acumulación de la electricidad.^[16]

Mejora de la eficiencia en el empleo de los combustibles fósiles

Motores y generadores. Pilas de combustible

Resulta notable la baja eficiencia de los motores Diesel o de gasolina (15–35 %) o de las turbinas (35–50 %) empleados en tracción y en la generación de electricidad, en contraste con los motores y los generadores eléctricos (90–97 %).^[8] Existen fundadas esperanzas de que las pilas de combustible aporten un notable incremento en la eficiencia de los sistemas de generación de energía, aun cuando se tenga que recurrir al uso de hidrógeno producido a partir de fuentes fósiles (véase más abajo). Como puede constatar en una excelente revisión acerca del tema,^[21,22] las pilas de combustible son razonablemente eficientes y se pueden emplear en electro-tracción, como generadores portátiles o estacionarios de electricidad. Existe ya una variedad de tipos de pilas de combustible, basadas en diferentes materiales, temperaturas de funcionamiento (desde 1000 °C a temperatura ambiente) y combustibles, tales como por ejemplo, hidrógeno para los automóviles, metanol para equipos pequeños o gas natural o biogas para los generadores fijos. Sin embargo, se han de solucionar un número importante de problemas relacionados con los materiales que constituyen la estructura de las pilas, los catalizadores, los electrolitos y, en especial, los electrodos. En relación con estos últimos, es importante superar la necesidad de empleo de metales nobles; son importantes los

problemas de corrosión y la disolución del metal empleado como electrodo. En cualquier caso, se necesita una reducción de coste y un incremento de duración para que se generalice su empleo.

Descarbonización. Hidrógeno a partir de fuentes fósiles

Otro enfoque para plantear una reducción de la generación de dióxido de carbono se apoya en el concepto de descarbonización del combustible, que supone en definitiva el uso del hidrógeno como vector energético. El hidrógeno es actualmente producido a partir de los combustibles fósiles. El procedimiento más extendido se basa en el reformado al vapor del gas natural, según las ecuaciones 1–3.^[23–25]



La capacidad energética del combustible fósil de partida transferida al hidrógeno no supera el 76 % y el cociente CO₂/kJ es más desfavorable con hidrógeno que con la combustión directa del material fósil. La energía basada en el hidrógeno tenía en el año 2000 un coste tres veces superior al de la derivada del gas natural.^[26,27]

Se puede también producir hidrógeno por craqueo térmico del gas natural, que lleva a la formación de carbón junto al hidrógeno, según la ecuación 4.^[23–25,28]



El proceso es endotérmico y requiere temperaturas por encima de los 1200°C, a menos que se utilicen catalizadores metálicos (700–900°C) o mejor, carbón (1000–1100°C). En comparación con el reformado del gas natural, el craqueo presenta ventajas en cuanto a generación de CO₂ (0,05 frente a 0,43 mol/mol de H₂) y evita la necesidad de su captura y fijación, pero la eficiencia de generación de hidrógeno a partir del metano está a favor del proceso de reformado (75 frente a 58 %). El carbón que se forma en el craqueo resulta útil en la producción de composites ligeros, con buenas propiedades mecánicas, o para la mejora de terrenos de cultivo agrícola.^[28]

El empleo del hidrógeno como vector energético tiene muchos partidarios y ofrece unos atractivos notables junto a riesgos e incógnitas.^[29] La materia de partida obvia para la producción del hidrógeno es el agua. La disociación del agua puede tener lugar termoquímicamente de manera directa a 2000°C, o bien mediante ciclos redox, que pueden transcurrir entre 500 y 800°C y ser alimentados por energía térmica solar, o nuclear.^[26,27] La disociación electroquímica del agua presenta una eficiencia relativamente buena (60–73 %), pero está condicionada por la generación de la electricidad necesaria.

Resulta necesario hacer aquí una llamada de atención al posible impacto ambiental asociado al uso tecnológico del hidrógeno como vector energético. El uso generalizado a escala mundial conlleva la necesaria existencia de fugas. Las referencias que se encuentran en la Bibliografía acerca del impacto del hidrógeno quedan restringidas al referente de los procesos de su producción. Sin embargo, la estimación es que el contenido de hidrógeno en la atmósfera debe aumentar, de

ahí llegar a la estratosfera y convertirse en agua, en forma de cristallitos de hielo que pueden catalizar la destrucción del ozono estratosférico.^[30]

Sustitución de fuentes fósiles por otras fuentes de energía

Existen fuentes de producción energética que no suponen un incremento de dióxido de carbono en la atmósfera, algunas de ellas denominadas renovables que, de una manera más o menos directa, aprovechan la energía solar: la propia energía solar, la hidráulica, la eólica, además de las diversas posibilidades de energía oceánica y geotérmica. La biomasa es una fuente renovable de energía y constituye de hecho una forma acumulada de energía solar, pero difiere de las anteriores en que es a la vez consumidora y generadora de CO₂. Por este motivo es frecuente referirse a la biomasa como una fuente neutra.^[31] Sólo se van a comentar aquí la energía solar y la biomasa, dado que las demás fuentes se basan en principios físicos y no requieren unas aportaciones específicas de la química. Debe destacarse de entrada una característica limitante común a las aplicaciones basadas en la energía solar y en la biomasa: su bajo rendimiento energético por unidad de superficie.

Energía solar

Se calcula que la potencia de la energía solar incidente sobre el planeta se eleva a 120.000 TW, cantidad muy superior a unas necesidades humanas (20 TW) que podrían ser satisfechas con 0,16 a 0,3 % de la superficie terrestre cubierta por receptores con un 10 a un 25 % de conversión.^[5,16] Como atractivo adicional importante, la energía solar ofrece la posibilidad de proporcionar la energía en lugares apartados, con dificultades de suministro a través de una red; la situación actual de unos 1.600 millones de personas. Con todas las limitaciones debidas a su carácter difuso (170 W·m⁻²) e intermitencia, la energía solar es muy probablemente la fuente renovable con mayores posibilidades de futuro, que justifican el esfuerzo para el desarrollo de técnicas de aprovechamiento basadas en las conversiones térmica, fotovoltaica, fotoelectroquímica y fotosintética.

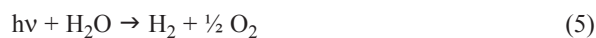
La conversión térmica puede trabajar a baja temperatura para la calefacción de líquidos, como ya se está utilizando en la actualidad para uso doméstico y de ella sólo falta por añadir que no es despreciable su contribución a la reducción del consumo de combustibles fósiles. Parece ahora más interesante, sin embargo, el desarrollo de la conversión térmica a alta temperatura, que puede dar lugar a aplicaciones de interés industrial y puede llegar a ser la forma fundamental de aprovechamiento de la energía solar para la generación de electricidad.^[32] La pieza clave que necesita desarrollo para la conversión térmica de la luz solar es el colector. Su eficiencia actual es de un 75 % y sus elementos esenciales son materiales absorbentes y aislantes, un transferidor de calor y el reflector. Es urgente la búsqueda de nuevos materiales para los absorbentes actualmente usados, problemáticos ecológicamente o muy costosos, y para el fluido transferidor.

Con respecto a la conversión fotovoltaica en energía eléctrica, actualmente predominan las células solares de silicio cristalino, que no resultan eficientes económicamente, con eficiencias energéticas entre 5 y 15 %, duración de cerca de 30

años, amortización energética de 2 a 4 años y una productividad que, al fin puede alcanzar 10 veces su coste de producción.^[5] No resulta trivial la cuestión acerca del impacto ambiental que pueden crear estas placas solares una vez obsoletas. El coste de fabricación, la baja eficiencia y la baja duración de las placas fotovoltaicas reclaman nuevos principios y nuevos materiales. Varias empresas químicas están invirtiendo cantidades importantes en el desarrollo de sistemas moleculares orgánicos, que de momento presentan una eficiencia muy baja (< 5%), pero que deben permitir rebajar costes y peso y aumentar la superficie y la flexibilidad de las células.^[5]

La conversión fotoelectroquímica emplea electrodos semiconductores de dióxido de titanio junto a colorantes que potencian la absorción de la radiación solar, para generar hidrógeno por disociación del agua.^[5,26] El nivel de eficiencia por ahora sólo alcanza un 11 % a escala de laboratorio y valores inferiores a mayor escala, excesivamente bajos por el momento para poder llegar a una producción tecnológica de hidrógeno.

Se habla con frecuencia de sistemas químicos, bioquímicos o biomiméticos, que aprovechan la energía radiante para la disociación del agua, o imitan la función del sistema fotosintético de las plantas. Uno de ellos por ejemplo, emplea catalizadores de rutenio.^[26] La fotosíntesis artificial puede conducir a la producción de hidrógeno a partir del agua, o de etanol a partir del dióxido de carbono, según las ecuaciones 5 y 6, por imitación de la organización molecular y supramolecular de la fotosíntesis natural. Una de las dificultades que presenta el proceso consiste en que, mientras la absorción de luz tiene lugar por transferencia de un solo electrón, tanto la disociación del agua, como la reducción del dióxido de carbono, implican transferencias de más de un electrón.^[5] Aunque esperanzadores, estos estudios están todavía en sus comienzos y muy lejos todavía de su aplicación tecnológica.



Biomasa

La biomasa es la fuente renovable de energía de más larga tradición; de hecho la primera empleada en la historia. La biomasa debe satisfacer a escala mundial las necesidades alimentarias, de materiales y de materias primas para la industria, ahora y en el futuro. No existe unanimidad en la visión, pero parece bastante general la aceptación de que no existe peligro para asegurar la alimentación de una población mundial que tiende a estabilizarse, y para la producción de los productos y materiales industriales. La previsión se hace menos optimista cuando se considera la generación de energía; parece que la biomasa sólo puede cubrir un 16 % de la demanda energética presumible para 2050.^[33-36]

De acuerdo con diversos estudios, el potencial energético actual de la producción vegetal a escala mundial es aprovechado tan solo en sus dos quintas partes, si bien con una distribución muy irregular;^[34] resulta preocupante la producción futura, especialmente en Europa,^[35] y la opinión general es que la satisfacción de la demanda energética exigirá la expansión de los cultivos a unas dimensiones muy superiores a las actuales, con el consiguiente impacto ambiental.^[33,36-39] Sin embargo podría resultar muy conveniente una expansión de los cultivos en zonas desérticas o en terrenos de baja cali-

dad, como podría representar el cultivo de plantas como la jatrofa para la producción de biodiesel.^[38] Se considera también la necesidad de una agricultura y una silvicultura basadas en la biotecnología, con el cultivo de plantas idóneas para la producción de energía.^[39,40] Destacan así mismo las ventajas de la vegetación silvestre, en terrenos de escaso valor para el cultivo agrícola.^[32,41]

Idealmente el dióxido de carbono emitido a la atmósfera en la combustión de materia vegetal, o de un carburante producido a partir de ella, no debería ser superior al que las plantas han consumido de la atmósfera para su crecimiento. Sin embargo, el cultivo supone una roturación de terreno, el empleo de fertilizantes y pesticidas y la recolección y conversión en bio-combustible en la refinería, todo ello con un consumo de energía que puede ser próximo al que proporciona el carburante obtenido. Por ejemplo, el exceso energético del biogásóleo es de un 93 %, pero el bioetanol sólo proporciona un 25 % de energía superior a la consumida en su producción.^[42]

La forma más antigua de utilización de la biomasa para la generación de energía, la combustión de residuos agrícolas o forestales para calefacción doméstica o para la generación de electricidad, resulta muy poco eficiente (entre 15 y 20 %).^[43,44] Mejor resulta su conversión en biogásóleo, etanol, aceites (biooil), biogás, gas de síntesis, o incluso hidrógeno, combustibles que pueden ofrecer una mayor eficiencia y mayor facilidad de manejo. Pero estas conversiones (Figura 5) implican tecnologías en un estado claramente inmaduro.

CULTIVOS ESPECÍFICOS

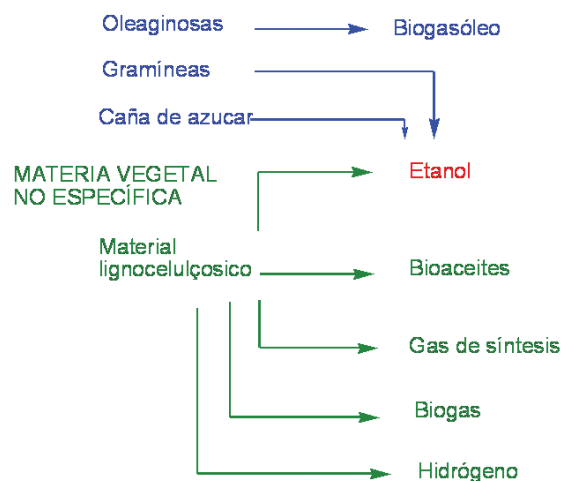


Figura 5. Carburantes asequibles a partir de la biomasa.

La producción de biogásóleo se basa en un proceso de transesterificación. A pesar de la simplicidad del proceso, se hace necesaria la optimización de catalizadores, mejora de rendimientos, reducción de consumo energético y técnicas que faciliten la separación de las fases, constituidas por líquidos moderadamente viscosos.

Una consecuencia de la producción de biogásóleo es una extraordinaria disponibilidad de glicerina. De hecho se obtiene 1 kg de glicerina por cada 9 kg de carburante. La glicerina y algunos de sus esteres tiene aplicaciones en alimentación, cosmética, preparados farmacéuticos, o como plastificante, pero la demanda habitual de estos productos no es capaz de consumir toda la que se genera ahora en la producción del biogásóleo. La necesidad de una mayor rentabilidad en la producción del carburante y el fácil acceso, lleva a

la búsqueda intensa de nuevas aplicaciones de la glicerina.^[45,46] Como ejemplo del interés en este tema, uno de los *Green Chemistry Presidential Awards* fue concedido el pasado año a una empresa por la conversión de la glicerina en 1,2-propilenglicol, un sustituto menos tóxico del etilenglicol.^[47]

Las cuestiones que plantea el proceso de producción de etanol son mucho mayores y variadas. La formación de etanol tiene su base en la fermentación de las hexosas, según la ecuación 7, que se encuentran originariamente en forma polimérica como almidón o, en mayor abundancia como celulosa.



En la actualidad se está produciendo etanol a partir del grano de maíz en Estados Unidos de Norteamérica y de la caña de azúcar en Brasil, pero la aplicabilidad futura de la producción de etanol depende de la rentabilidad de su obtención a partir del material lignocelulósico, la materia realmente abundante en el reino vegetal y que no requiere competir con la producción agrícola alimentaria.^[48]

El proceso consiste, según se muestra en la Figura 6, en el tratamiento para la separación de lignina y celulosas, que en la actualidad es todavía poco efectivo y económico. Esta separación proporciona una mezcla de celulosa y hemicelulosas, que debe ser hidrolizada por catálisis ácida o enzimática. Cualquiera de los dos métodos es todavía muy problemático: el primero viene acompañado de deshidrataciones y el segundo resulta muy lento.^[49] Por otro lado, los enzimas empleados presentan un coste elevado con relación al valor económico del producto final. La hidrólisis en cualquier caso proporciona una mezcla de glucosa y pentosas. La conversión con fermentos convierte las hexosas en etanol, pero no es efectiva para las pentosas. Aunque en los últimos años se han conseguido cepas modificadas genéticamente que permiten también la conversión de las pentosas, no tienen todavía un uso generalizado. El etanol así formado debe ser separado de la disolución acuosa por destilación, en un proceso que consume una cantidad considerable de energía y luego desecado por destilación azeotrópica o con tamiz molecular para conseguir etanol absoluto, si debe ser empleado como aditivo de la gasolina. El rendimiento del proceso en su conjunto es bajo y reclama mejoras sustanciales en cada una de sus fases. El bajo rendimiento energético está asociado en gran medida a la destilación, que parte de una disolución acuosa diluida. Esta es una consecuencia de una dificultad íntimamente vinculada a los procesos fermentativos, como es la inhibición de la conversión que ocasiona el producto de la misma. Esta situación puede mejorar notablemente mediante la introducción de técnicas adecuadas de separación, con membranas selectivas para alcanzar disoluciones con mayor concentración de

etanol, o membranas de pervaporación para simplificar la destilación.^[50] La rentabilidad de la producción de etanol puede aumentar, por otra parte, si se consigue dar utilidad a las fracciones secundarias, tales como las ligninas o la mezcla resultante de la fermentación, en la que se encuentran cantidades importantes de aminoácidos y proteínas. El uso del bioetanol como aditivo a la gasolina no está exento, por otra parte, de varios problemas técnicos asociados al carácter corrosivo del etanol y a la fácil separación de fases.^[51]

Un procedimiento simple de transformación de la biomasa en un combustible consiste en la fermentación anaeróbica que conduce al llamado biogas. La materia de partida puede estar constituida por residuos vegetales, solos o junto a residuos de origen animal, con una composición óptima 25/1 en C/N. El biogas está compuesto fundamentalmente por metano (65 %), dióxido de carbono (30 %) y una pequeña cantidad (5 %) de amoníaco, sulfuro de hidrógeno y otros componentes minoritarios. El biogas puede dar calor, alumbrado, o accionar motores. Se considera una excelente fuente de energía para zonas rurales, en las que los barros resultantes de la fermentación tienen un buen valor adicional como fertilizante.^[52] Se utiliza el biogas en las industrias de alimentación y de bebidas, con aguas residuales de alto contenido orgánico y se proyecta ya su producción a gran escala.^[43] Se estima que en el año 2002 existían en Europa 4500 equipos de biogas y se espera que su producción de calor y electricidad sean 10 veces superiores en 2020.^[53] Esto ha estimulado el estudio de la mejora de los procesos fermentativos y del aprovechamiento de los productos secundarios, en particular de los compuestos nitrogenados y fosforados.^[16]

El metano se genera en cantidades significativas en los vertederos de materia orgánica. Resulta económicamente rentable la instalación de sistemas de recogida del gas para uso como fuente energética, que de otra forma incrementaría el efecto invernadero.^[43]

Las diversas formas de tratamiento termoquímico permiten la transformación de la biomasa en combustibles o en materias primas para la industria química. Existen diversos procesos que ofrecen claras perspectivas de uso en el futuro, al proporcionar una mayor eficiencia energética de la biomasa y no requerir monocultivos específicos.^[48] Estos procedimientos generan gases utilizables directamente para la generación de calor o en motores de explosión, o aceites que pueden entrar en el tren de refinado y proporcionar carburantes asimilables a los derivados del petróleo.^[54] Cualquiera de los procedimientos termoquímicos produce cantidades de carburantes muy superiores (entre 3 y 5 veces) a las de etanol obtenible a partir de la misma fuente.^[32]

La pirólisis anaeróbica de la biomasa a temperaturas alrededor de los 500 °C produce gases, aceites y carbón sólido o

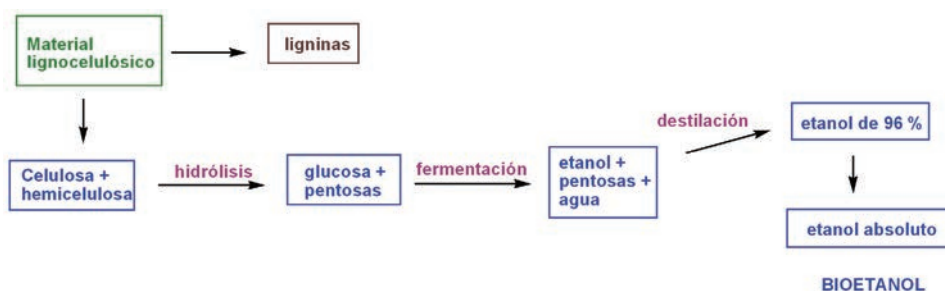
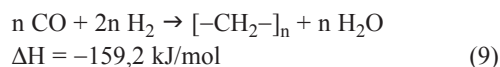


Figura 6. Proceso de producción de etanol a partir de material lignocelulósico.

alquitranes. Se puede conseguir del orden del 70 % de un aceite (biooil) ácido y corrosivo, con un contenido de oxígeno próximo al 40 %, que requiere una hidrogenación previa a cualquier uso.^[43]

La gasificación de la biomasa produce mezclas de monóxido de carbono e hidrógeno, junto a metano, dióxido de carbono, otros gases minoritarios y alquitranes. El proceso es ampliamente utilizado en zonas rurales, en las que se emplean residuos agrícolas, tales como la cascarilla de arroz, para generar calor y electricidad. Por otra parte, la mezcla de gases de la gasificación de la biomasa constituye, con variaciones de composición, el llamado gas de síntesis. La aplicación del bien conocido proceso de Fischer-Tropsch conduce a la formación de hidrocarburos de cadena adecuada para uso como carburantes, según la ecuación 9. El procedimiento no está exento de dificultades, tales como la regulación de las proporciones de monóxido de carbono e hidrógeno, o la eliminación de cualquier cantidad de amoníaco, sulfuro de hidrógeno o alquitranes presente en los gases de partida.^[55]



La biomasa puede ser también fuente para la producción de hidrógeno. Una de las formas consiste en su gasificación, ya comentada, seguida de la separación del hidrógeno del resto de los componentes de la mezcla.^[56] Existen estudios interesantes en fase de laboratorio para la producción de hidrógeno por fermentación en dos fases de material lignocelulósico procedente de residuos agrícolas y de industrias alimentarias.^[57]

Con lo expuesto a lo largo de este escrito, queda de manifiesto que la química juega un papel crucial en la mayoría de las tecnologías necesarias para conseguir una reducción substancial en la generación de CO₂ y con ella sus emisiones a la atmósfera. No existe un único campo ni disciplina química exclusiva para este fin. En lo expuesto aparece evidente la importancia de la catálisis, la ciencia de los materiales, la fotoquímica, la electroquímica, o la química de los procesos fermentativos. Pero todo especialista ha de ser capaz de detectar aquellas aportaciones más afines a su experiencia. En cualquier caso resulta patente la necesidad urgente de líneas de investigación multidisciplinarias: Física-Química-Biología, que den soporte a las tecnologías necesarias.

Bibliografía

- [1] IPCC. *Climate Change 2007: The Physical Basis, Summary for Policy Makers*, Paris, February 2007; <http://ipcc-wg1.ucar.edu/wg1/wg1-report.html>, visitado el 1/11/2007.
- [2] J. E. Figueruelo, M. M. Dávila, *Química Física de los Procesos Medioambientales*, Reverté, Barcelona, 2004, p 13 y ss.
- [3] Refuerzo radiante (*radiative forcing*) expresa cualquier perturbación en el balance energético del sistema climático en forma equivalente a un incremento positivo o negativo (normalmente en W/m²) de la radiación incidente. El *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC en sus siglas inglesas) toma como referencia la situación del año 1750.
- [4] J. Hansen, M. Sato, R. Ruedy, A. Lacis, V. Oinas, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2000, 97, 9875–9880.
- [5] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 52–66.
- [6] IPCC Special Report. *Carbon Dioxide Capture and Storage*, prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Eds.: B. Metz, O. R. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer). Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [7] IPCC. *Summary for Policy Makers en: Climate Change 2007. Mitigation of Climate Change*. Contribution of the Working Group III to the Fourth Assessment Report in the Intergovernmental Panel on Climate Change (Eds.: B. Metz, O. R. Davidson, P. R. Bosch, R. Dave, L. Meyer). Cambridge University Press, Cambridge, 2007, pp. 1–23; http://www.mnp.nl/ipcc/pages_media/AR4-chapters.html, visitado el 12/11/2007.
- [8] M. I. Hoffert, K. Caldeira, G. Benford, D. R. Criswell, C. Green, H. Herzog, A. K. Jain, H. S. Khesghi, K. S. Lackner, J. S. Lewis, H. D. Lightfoot, W. Manheimer, J. C. Mankins, M. E. Mauel, L. J. Perkins, M. E. Schlesinger, T. Volk, T. M. L. Wigley, *Science*, 2002, 298, 981–987.
- [9] P. J. Crutzen, *Climatic Change*, 2006, 77, 211–220.
- [10] G. Bala, K. Caldeira, M. Wickett, T. J. Phillips, D. B. Lobell, C. Delire, A. Mirin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2007, 104, 6550–6555.
- [11] J. H. Holder en *Handbook of Green Chemistry and Technology* (Eds.: J. Clark y D. Macquarrie), Blackwell Publishing, Oxford, 2002, p 28.
- [12] S. Pacala, R. Socolow, *Science*, 2004, 305, 968–971.
- [13] J. G. Canadell, C. Le Quéré, M. R. Raupach, C. B. Field, E. T. Buitenhuis, P. Ciais, T. J. Conway, N. P. Gillett, R. A. Houghton, G. Marland, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2007, en prensa; <http://www.pnas.org/cgi/reprint/0702737104v1.pdf>, visitado el 12/11/2007.
- [14] H. Pilcher, *Chemistry World*, 2007, 4(2), 40–43.
- [15] R. Dixon, *Tracking Industrial Energy Efficiency and CO₂ Emissions*, International Energy Agency, OECD/IEA, 2007.
- [16] *Energieversorgung der Zukunft. Der Beitrag der Chemie*, März, 2007, 1–39; <http://www.gdch.de/oearbeit/energie.pdf>, visitado el 16/11/2007.
- [17] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry. Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, 2000.
- [18] R. Mestres, *An. Quím.*, 2003, 99(3), 58–65.
- [19] R. Mestres, *Green Chem.*, 2004, 6, G10–G12.
- [20] R. Mestres, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2005, 12, 128–132.
- [21] J. Peña-Martínez, D. Pérez-Coll, J. C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, P. Núñez-Coello, B. Ballesteros-Pérez, P. Gómez-Romero, J. Canales-Vázquez, *An. Quím.*, 2006, 102(3), 22–30.
- [22] J. Peña-Martínez, D. Pérez-Coll, J. C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, P. Núñez-Coello, B. Ballesteros-Pérez, P. Gómez-Romero, J. Canales-Vázquez, *An. Quím.*, 2006, 102(4), 5–14.
- [23] M. Steinberg, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 1999, 24, 771–777.
- [24] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nichofas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Samorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Turnas, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 953–996.
- [25] R. M. Navarro, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 3952–3991.

- [26] S. S. Penner, *Energy*, **2006**, *31*, 33–43.
- [27] J. A. Turner, *Science*, **2004**, *305*, 972–974.
- [28] N. Z. Muradov, T. N. Vaziroglu, *Hydrogen Energy*, **2005**, *30*, 225–237.
- [29] A. Midilli, M. Ay, I. Dincer, M. A. Rosen, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2005**, *9*, 255–271.
- [30] T. K. Tromp, R. L. Shia, M. Allen, M. J. Eiler, Y. L. Yung, *Science*, **2003**, *300*, 1740.
- [31] B. Sørensen, *Renewable Energy. Its physics, engineering use, environmental impacts, economy and planning aspects*, Third Ed, Elsevier, Amsterdam, **2004**, pp 478–510.
- [32] R. Shinnar, F. Citro, *Science*, **2006**, *313*, 1243–1244.
- [33] B. Dale, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2003**, *78*, 1093–1103.
- [34] M. Parikka, *Biomass Bioenerg.*, **2004**, *27*, 613–620.
- [35] G. Tuck, M. J. Glendinning, P. Smith, J. I. House, M. Wattenbach, *Biomass Bioenerg.*, **2006**, *30*, 183–197.
- [36] C. Okkerse, H. van Bekkum, *Green Chem.*, **1999**, *1*, 107.
- [37] L. Reijnders, *Energy Policy*, **2006**, *34*, 863–876.
- [38] D. Fairless, *Nature*, **2007**, *449*, 652–655.
- [39] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Exkert, W. J. Frederick Jr., J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *Science*, **2006**, *311*, 484–489.
- [40] J. S. McLaren, *Trends Biotechnol.*, **2005**, *23*, 339–342.
- [41] D. Tilman, J. Hill, C. Lehman, *Science*, **2006**, *314*, 1598–1600.
- [42] J. Hill, E. Nelson, D. Tilman, S. Polansky, D. Tiffany, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2006**, *103*, 11206–11210.
- [43] A. P. C. Faaij, *Energy Policy*, **2006**, *34*, 322–342.
- [44] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 4044–4098.
- [45] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4434–4440.
- [46] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2411–2502.
- [47] S. K. Ritter, *Chem. Eng. News*, **2006**, *84*(27), 10.
- [48] DG ENV B1 Agriculture, Forest and Soil, *Environmental Aspects of Bio-Energy Developments*, March **2007**.
- [49] M. H. Penner, A. G. Hashimoto, A. Estghalian, J. J. Fenske, en *Agricultural Materials as Renewable Resources* (Eds.: G. Fuller, T. A. McKeon, D. B. Bills), ACS Symposium Series 647, American Chemical Society, Washington, **1996**, 12–31.
- [50] L. M. Vane, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2005**, *80*, 603–629.
- [51] R. K. Niven, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2005**, *9*, 535–555.
- [52] C. Polprasert, *Organic Waste Recycling*, 2^a Ed., John Wiley, New York, **1996**.
- [53] International Energy Agency, *Good Practice Guidelines. Bioenergy Project Development and Biomass Supply*, OECD/IEA, **2007**.
- [54] G. W. Huber, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7184–7201.
- [55] M. J. Prins, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, *Fuel Process. Technol.*, **2004**, *86*, 375–389.
- [56] M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, K. Sumathy, *Fuel Process. Technol.*, **2006**, *87*, 461–472.
- [57] I. K. Kapdan, F. Kargi, *Enzyme Microb. Tech.*, **2006**, *38*, 569–582.



ICIQ summer school

Tarragona, July 21-25, 2008



Speakers:

Prof. Varinder Aggarwal
Bristol University

Prof. Ernesto Carmona
Universidad de Sevilla

Prof. Dennis P. Curran
University of Pittsburg

Prof. Mark Lautens
University of Toronto

Prof. Angel R. de Lera
Universidade de Vigo

Prof. Kilian Muñiz
Université de Strasbourg

Prof. Andreas Pfaltz
University of Basel

Prof. Miguel Á. Sierra
Universidad Complutense de Madrid

Prof. Antonio M. Echavarren
Institute of Chemical Research of Catalonia

Directors:

Antonio M. Echavarren
Miguel Ángel Sierra

Contact:

<http://www.iciq.es>



VI PREMIOS *Lilly* de INVESTIGACIÓN para ALUMNOS DE DOCTORADO

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

31 de julio de 2008

Finaliza el plazo para la recepción de solicitudes.

24 de octubre de 2008

Entrega de premios en las instalaciones de Lilly de Alcobendas (Madrid).

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

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

Eli Lilly en Europa:

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



Lilly
Respuestas que importan.

Metodologías activas en el marco del EEES: Aprendizaje cooperativo basado en trabajos en equipo coordinados

Luis E. Ochando Gómez^a, Rosendo Pou Américo^b, Rosa García-Lopera^b, José R. Bertomeu Sánchez^c

Resumen: En la Facultad de Química de la Universitat de València se desarrolla desde el curso académico 2003–2004 una experiencia piloto de innovación educativa dentro del marco del EEES con grupos completos. Una de las prioridades ha sido incluir actividades participativas para convertir al estudiante en protagonista de su aprendizaje. De las muchas acciones llevadas a cabo, la más enriquecedora y mejor valorada en primer curso es, probablemente, la elaboración de un trabajo en equipo en formato "mini-simpósio" con presentaciones orales y pósters. Se presenta la evolución del diseño de esta actividad y los detalles de la experiencia del curso académico 2006–2007.

Palabras clave: Proyecto piloto de Innovación Educativa, Facultad de Química, Metodologías activas, Aprendizaje cooperativo, Coordinación.

Abstract: A pilot experience of teaching innovation on the EEES framework is being developed at the Faculty of Chemistry (University of Valencia) since 2003–2004 academic year. One of the main objectives has been to design collaborative activities based on active methodologies, in which the student becomes the centre of the learning process. Among them, the most enriched and, probably, best valued by the first year students, is the teamwork designed with a "mini-symposium" format, that is, with oral and poster presentations. Here, we present the evolution and results of this activity from the beginning until its present format.

Keywords: Teaching Innovation Pilot Project, Active Methodologies, Cooperative Learning, Faculty of Chemistry, Coordination task.

Introducción

En el año académico 2003–2004 un pequeño grupo de profesores de la Facultad de Química de la Universitat de València solicitamos un Proyecto de Innovación Educativa en virtud de la convocatoria propuesta por el Vicerrectorado de Estudios y Organización Académica de nuestra universidad,^[1] la cual tenía por objeto la adaptación paulatina de los métodos de enseñanza-aprendizaje a las recomendaciones y necesidades del Espacio Europeo de Educación Superior (EEES).^[2,3] En el marco del amplio y ambicioso proyecto en que nos embarcamos, propusimos como pieza clave... *"un cambio de los modelos de formación centrado fundamentalmente en el trabajo y aprendizaje del estudiante y el fomento del desarrollo de competencias que le posibiliten para un aprendizaje continuo a lo largo de la vida y una adaptación a la variedad y pluralidad cultural de nuestro espacio europeo"*.

De entre las numerosas iniciativas de aprendizaje cooperativo, activo y participativo que, a lo largo de los cinco años de funcionamiento del proyecto, hemos impulsado,^[4-8] una de las que ha resultado más eficaz, más enriquecedora y más gratificante ha sido la realización de un trabajo en equipo de carácter multidisciplinar por parte de los estudiantes de primer curso, y su posterior presentación en un formato de "mini-simpósio".^[9-11] La actividad, que ha ido creciendo en complejidad a lo largo del tiempo, constituye, en nuestra opinión, un



L. E. Ochando R. Pou R. García-Lopera J. R. Bertomeu

^a Departamento de Geología, Universitat de València, Avda. Dr. Moliner, 50, 46100-Burjassot, Valencia

^b Departamento de Química Física, Universitat de València, Avda. Dr. Moliner, 50, 46100-Burjassot, Valencia

^c Departamento de Historia de la Ciencia y Documentación, Universitat de València, Avda. Blasco Ibáñez, 17, 46010-Valencia
C-e: ochando@uv.es

Recibido: 28/02/2008. Aceptado: 28/05/2008.

pequeño ejemplo de lo que una estrecha coordinación del profesorado universitario permite lograr. Como es bien sabido, el marco ECTS, en el cual se diseñan las nuevas titulaciones, convierte dicha coordinación en un elemento esencial. Por ello, el hecho de que varios profesores de departamentos y centros diferentes diseñen, realicen y evalúen una actividad de aprendizaje de manera conjunta, como en el caso que a continuación se detalla, nos parece de un indudable valor.

Objetivos de la actividad

La iniciativa persigue, además de reforzar el aprendizaje de conocimientos específicos de los temas del programa de cada asignatura abordados en clase, que los alumnos desarrollen toda una serie de competencias genéricas o transversales.

De todas las competencias relacionadas en el Libro Blanco del Grado en Química elaborado por la ANECA^[12] (ver Tabla 1),

Tabla 1. Competencias genéricas incluidas en el Libro Blanco del Grado en Química.

Instrumentales	Personales	Sistémicas
Capacidad de análisis y síntesis	Trabajo en equipo	Aprendizaje autónomo
Capacidad de organización y planificación	Trabajo en un equipo de carácter interdisciplinar	Adaptación a nuevas situaciones
Comunicación oral y escrita en la lengua nativa	Trabajo en un contexto internacional	Creatividad
Conocimiento de una lengua extranjera	Habilidades en las relaciones interpersonales	Liderazgo
Conocimientos de informática	Reconocimiento a la diversidad y la multiculturalidad	Conocimiento de otras culturas y costumbres
Capacidad de gestión de la información	Razonamiento crítico	Iniciativa y espíritu emprendedor
Resolución de problemas	Compromiso ético	Motivación por la calidad
Toma de decisiones		Sensibilidad hacia temas medioambientales

esta actividad fomenta y creemos que consigue desarrollar algunas de ellas, como por ejemplo:

- Capacidad de trabajo en equipo
- Búsqueda y selección de información
- Destrezas de comunicación, tanto oral como escrita
- Capacidad de análisis y síntesis
- Creatividad
- Capacidad de organización y planificación
- Toma de decisiones y resolución de conflictos
- Aprendizaje autónomo y cooperativo
- Uso de las nuevas tecnologías (TICs)

Historia y evolución de la actividad

Para comprender el contexto en el que se lleva a cabo la experiencia en el curso 2006–2007, es imprescindible hacer un breve balance de la evolución que ha tenido año tras año. La iniciativa no ha sido nunca una actividad cerrada y definitiva, sino una propuesta viva, que los profesores, en función de nuestro propio aprendizaje continuo y de las circunstancias propias de cada curso académico, hemos ido modificando y mejorando.

Curso 2003–2004

La iniciativa partió del profesor de la asignatura de Química General, que sin programarlo previamente, implicó a los profesores de las asignaturas de Enlace y Estructura de la Materia, Geoquímica y Mineralogía, e Historia de la Química. Se hizo una presentación oral ante los cuatro profesores y el resto de compañeros. Los trabajos se realizaron en grupos de 4–5 estudiantes. Sólo se les evaluó con un porcentaje significativo de la nota final (20 y 10%) en dos de las cuatro asignaturas (Química General y Geoquímica y Mineralogía, respectivamente).

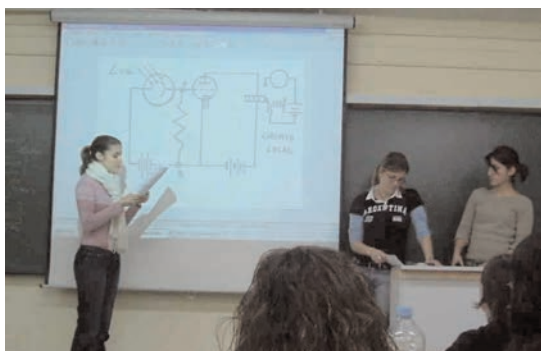


Figura 1. Imagen de las presentaciones orales del curso 2003–2004.



Figura 2. Recreación de la entrega del Premio Nobel al científico Van't Hoff durante las presentaciones orales del curso 2003–2004.

Curso 2004–2005

De un modo programado previamente, ya se incluyó en la Guía Docente de tres asignaturas (Química General, Historia de la Química y Geoquímica y Mineralogía) la obligatoriedad de participar en esta actividad y su contribución en la evaluación global. Además, participaron también los profesores de Física, Enlace y Estructura de la Materia y Aplicaciones Informáticas para la Química, por lo que hubo claramente un enfoque multidisciplinar de los temas elegidos. La participación del profesorado se concretó en la selección de los temas propuestos, tutorización y seguimiento previos y evaluación del trabajo. Finalmente, se hizo también una presentación oral ante todos los profesores participantes.



Figura 3. Imagen de las demostraciones realizadas en las presentaciones orales del curso 2004–2005.

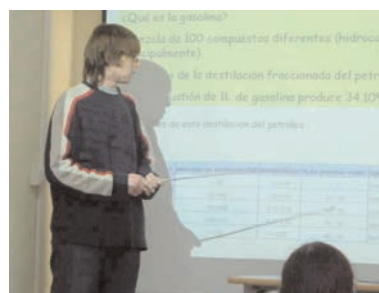


Figura 4. Imagen de las presentaciones orales del curso 2004–2005.

Curso 2005–2006

Coordinaron la actividad los profesores de las asignaturas de Química General e Historia de la Química, teniendo que hacer la presentación en dos días diferentes, por el número de grupos de estudiantes. Participaron activamente, además, los profesores de Geoquímica y Mineralogía, Enlace y Estructura de la Materia, Aplicaciones Informáticas y Bioquímica. Como gran novedad, se estableció una sesión posterior de evaluación conjunta por parte de los profesores, con unos criterios claramente definidos de antemano, de modo que durante la presentación los profesores ya sacaron conclusiones respecto a contenido, trabajo en equipo y exposición oral. Muchos de



Figura 5. Demostraciones experimentales realizadas durante las presentaciones orales del curso 2005–2006.

estos aspectos fueron valorados, además de por la exposición pública, por el trabajo previo y su seguimiento en las sesiones de tutorización.

La actividad en formato "mini-simposio"

Al formato anterior, en el curso 2006–2007 le hemos añadido una sesión de pósters con la correspondiente defensa al estilo congreso o "mini-simposio".^[9-11] Asimismo, hemos contado con la participación de un profesor externo a nuestro proyecto en calidad de conferenciante invitado, el profesor Pascual Román Polo. Nos pareció oportuno conmemorar el centenario de la muerte de D.I. Mendeléiev (1834–1907) dando la opción a los estudiantes de que al menos la mitad de los trabajos estuviese dedicado a esa efeméride (p.ej. los temas titulados "Vida y Obra de Mendeléiev" o "Mendeléiev y la Tabla Periódica"). El resto de trabajos tuvo como hilo conductor su relación con temas de sensibilización medioambiental y desarrollo sostenible (p.ej. "Pilas de Combustible" o "Desalinización").^[13]

Tareas previas

- El profesorado participante se coordina para seleccionar un conjunto de temas multidisciplinares, asignar los temas a los grupos, establecer un calendario de tutorías y seguimiento de los trabajos y consensuar los criterios de evaluación.
- Se les informa de la tarea a realizar insistiendo en que han de demostrar la cooperación de todos los miembros del grupo (5–6 estudiantes). Esta información se proporciona en una sesión específica en la que se explican pautas para trabajar en equipo, para elaborar una presentación y para elaborar un póster. Además, se les entrega material ad hoc y un dossier con bibliografía, fechas y calendario de tareas y criterios de evaluación.
- Se les invita a elaborar un "reglamento" para el buen funcionamiento del grupo, de modo que ellos mismos han de resolver cualquier problema de entendimiento y disciplina que surja.
- Han de elaborar un "diario de grupo" y otro individual, de modo que se pueda hacer un seguimiento de su implicación en el trabajo. Además las sesiones de tutoría periódicas servirán para controlar su evolución.

Desarrollo de la actividad

- Se invita a estudiantes y profesorado de la Facultad de Química a la actividad organizada en conmemoración del centenario de la muerte de Mendeléiev.



Figura 6. Imagen de las presentaciones orales del curso 2006–2007.

- En una primera parte tiene lugar la presentación oral de los trabajos, en la que los estudiantes han de presentarlo de modo coherente y atractivo en un tiempo límite de 12 minutos, siendo evaluable la correcta expresión oral, la participación de todos los miembros y la originalidad de la misma.
- En la segunda parte se presentan los pósters y su defensa ante el resto de estudiantes y profesorado externo. Se valora el diseño del mismo y la originalidad con que se aporta la información. Es de destacar que esta parte resultó tremendamente fructífera y animada.



Figura 7. Demostraciones durante las presentaciones orales del curso 2006–2007.



Figura 8. La "defensa a pie de póster" (curso 2006–2007).



Figura 9. Otra imagen de la segunda sesión: la "defensa a pie de póster" (curso 2006–2007).

Evaluación de la actividad

Es importante señalar que previamente a la realización de la actividad el profesorado participante se había coordinado para realizar la evaluación y había marcado unos criterios consensuados. Se había comunicado a los estudiantes, en las Guías Docentes, que la nota del trabajo contaría en la nota final de las asignaturas "Química General", "Geoquímica y Mineralogía" e "Historia de la Química" con unos porcentajes del 20; 10 y 25 %, respectivamente. La calificación se obtiene teniendo en cuenta los siguientes aspectos:

- capacidad para trabajar en equipo (40 %)
- contenido del trabajo expuesto en el panel (30 %)
- presentación oral (30 %)

Respecto a la primera, se evalúa mediante el trabajo demostrado en tutorías y mediante la entrega del diario colectivo del grupo y diarios individuales de cada uno de sus miembros. En ellos, los alumnos han de detallar de qué manera han llevado a cabo el trabajo y cómo han logrado satisfacer cada uno de los requisitos que un trabajo en equipo conlleva.

Respecto al segundo, se valora la selección apropiada de información, la distribución de los datos, conceptos y análisis de un modo coherente y su presentación en el panel de una manera adecuada y atractiva. Para hacer más asequible la evaluación de este apartado sobre la marcha de la actividad, habíamos preparado un cuestionario, con aspectos como por ejemplo:

- El contenido, ¿ha sido organizado de forma lógica?
- ¿Han tomado como punto de partida conocimientos vistos en clase? ¿Se han explicado correctamente?
- ¿Han relacionado conceptos y/o aspectos vistos en distintas asignaturas?
- El nivel de contenido, ¿estaba de acuerdo con sus conocimientos actuales o "han copiado" material que probablemente no han entendido?

Por último, respecto al tercer aspecto, se valoró, ante todo, la claridad de la exposición y, en segundo lugar, la originalidad/atractivo de la presentación. La evaluación, de igual modo, se efectuó por el conjunto de profesores del equipo usando un cuestionario elaborado previamente, para facilitar la posible puntuación. Algunos aspectos valorados fueron:

- ¿Ha resultado clara e inteligible?
- ¿Han mostrado interés y preocupación por lograr que los oyentes entendiesen las explicaciones? ¿Han puesto ejemplos adecuados que ayudasen a comprenderlas?
- ¿Han empleado recursos (pequeñas demostraciones, etc.) para captar nuestra atención y fomentar nuestro interés?
- ¿Se han ajustado al tiempo establecido?
- ¿Se expresan oralmente de forma correcta con un lenguaje apropiado?

Es de destacar el esfuerzo de coordinación del profesorado participante, ya que con posterioridad a la actividad, se reunió para hacer una evaluación conjunta e incluirla en la evaluación de su propia asignatura en el porcentaje que cada uno había considerado en su Guía Docente. Así mismo, nos gustaría añadir que, tras varios años de experiencia, en el presente curso 2007–08 hemos introducido como propuesta de mejora, la co-evaluación por parte de los estudiantes de sus propios compañeros, con el fin de potenciar su capacidad crítica e incentivar la atención de cada alumno por el trabajo del resto. Esta capacidad evaluadora ha sido, a su vez, juzgada por los profesores e incorporada a la nota final con un pequeño porcentaje.

Valoración y opinión de los participantes

Cualquier iniciativa o actividad encaminada a conseguir unos objetivos no tiene sentido sin un análisis posterior respecto de la consecución de los mismos. Es interesante hacer una reflexión por parte de los profesores que han participado y de las opiniones vertidas por los protagonistas, los estudiantes.

Aunque no se han utilizado herramientas cuantitativas y estadísticas para evaluar el grado de consecución de los objetivos marcados, las evidencias que hemos recopilado (a través de la opinión de los profesores implicados, de profesores externos invitados, y de los propios alumnos durante las sesiones de valoración programadas a final de cuatrimestre) muestran que la actividad ha permitido un avance significativo en la adquisición de las competencias antes mencionadas. Es evidente que su desarrollo completo es un objetivo de la titulación, y en ningún caso se puede pretender lograrlo en un único curso. Sin embargo, constatamos un progreso indudable, habida cuenta de que son estudiantes de primer curso y es su primera experiencia de este tipo. En consecuencia, estamos satisfechos por:

- la calidad de todos los trabajos presentados
- las destrezas, habilidades y aptitudes mostradas por los/ las estudiantes, habida cuenta de que son de primer curso y de que dispusieron de tres semanas para preparar el trabajo
- haber implicado a varios profesores en una tarea multidisciplinar, tanto en la participación como en la evaluación
- la asistencia de otros estudiantes y de algunos profesores ajenos a la actividad e incluso al proyecto de innovación de primer curso
- haber conseguido claramente la consolidación de la actividad como herramienta de aprendizaje

Como viene siendo habitual, tanto el coordinador de primer curso como el coordinador general de la Facultad intentan recopilar, a través de cuestionarios, las opiniones emitidas por los estudiantes respecto de cualquier actividad "extra" llevada a cabo en el marco del proyecto. De las muchas opiniones aportadas, extraemos aquí algunas:

- *"hace que nos planifiquemos, que distribuyamos las tareas y que discutamos"*
- *"la exposición nos sirve para quitarnos la vergüenza a la hora de hablar en público"*
- *"nos sirve para aprender a investigar sobre las cosas y a buscarnos la vida un poco por nuestra cuenta"*
- *"lo pasé muy bien trabajando con mis compañeros aunque el día de la exposición se hizo demasiado pesada"*
- *"aprendes a argumentar porque no estás de acuerdo con alguna idea de tus compañeros"*
- *"hacer el trabajo fue ameno y divertido, ... pero requiere mucho tiempo"*
- *"creo que se ajusta claramente a una de las competencias perseguidas en el proyecto de innovación educativa"*
- *"al alumno no solo se le debe enseñar a trabajar en grupo, también hay que enseñarlo a trabajar por sí solo, a valerle por sí solo, a sobrevivir"*
- *"la mayor dificultad fue seleccionar la información más importante. Ordenarla y transformarla en el ppt y en el póster fue sencillo. Si alguien del grupo no sabía cómo hacer algo, otro lo solucionaba. Estaría encantada de volver a hacer otro"*.

Por todo ello, animamos al profesorado a incorporar este tipo de actividades en su docencia, adaptando obviamente el formato al nivel del curso y a cada asignatura concreta. Creemos sinceramente que otra educación es posible.

Agradecimientos

Al profesor Pascual Román, de la Universidad del País Vasco, por participar como conferenciante y como "evaluador" externo, y por contribuir a la actividad como experto en la figura de D.I. Mendeléiev.^[14]

A Juan José Borrás y Teresa Climent, por su inestimable ayuda con los medios audiovisuales.

A los auténticos protagonistas del proceso de enseñanza-aprendizaje, los estudiantes, cuyo esfuerzo e ilusión en este trabajo en equipo nos permite afirmar rotundamente que ha sido "rentable".

Bibliografía

- [1] Convocatoria para el desarrollo de experiencias de innovación educativa en el contexto de la Convergencia Europea para el curso 2003–2004. Vicerectorat d'Estudis i Organització Acadèmica de la Universitat de València. <http://www.uv.es/oce/> Visitada el 25/04/2008.
- [2] The official Bologna process website. <http://www.ond.vlaanderen.be/hogeronderwijs/bologna/> Visitada el 25/04/2008.
- [3] Página del Ministerio de Educación y Ciencia de España sobre el Espacio Europeo de Educación Superior. <http://www.mec.es/universidades/eees/index.html> Visitada el 25/04/2008.
- [4] R. Pou Amérigo, *Revista de la Red Estatal de Docencia Universitaria* **2004**, 4, 47–59.
- [5] R. Pou Amérigo, L. E. Ochando Gómez, *Actas de las Jornadas nacionales de intercambio de experiencias piloto de implantación de metodologías ECTS. Aplicaciones prácticas de la convergencia europea*. Universidad de Extremadura, Badajoz, **2006**. ISBN: 84-7723-746-8.
- [6] R. Pou-Amérigo, L. E. Ochando Gómez, L. Serrano-Andrés, *INTED2007 Proceedings*. IATED, Valencia, **2007**. ISBN: 978-84-611-4517-1.
- [7] L. E. Ochando Gómez, R. Pou Amérigo, en *Aprendizaje activo de la Física y la Química* (ed.: G. Pinto), Equipo Sirius, Madrid, **2007**, pp. 175–182.
- [8] Proyecto de Innovación Educativa de Química. Universitat de València. <http://www.uv.es/giequim>. Visitada el 25/04/2008.
- [9] R. García-Lopera, R. Pou, L. E. Ochando, Actas del II Congreso de Innovación Docente en Química INDOQUIM, Vigo, España, **2007**, 127–128.
- [10] L. E. Ochando, R. Pou, R. García, J. R. Bertomeu, Actas de la XXXI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, Toledo, España, **2007**, 220.
- [11] L. E. Ochando Gómez, R. Pou Amérigo, Actas de las II Jornadas Nacionales de Metodologías ECTS, Badajoz, España, **2007**, 57–58.
- [12] Libro blanco del Título de Grado en Química, Agencia Nacional de Evaluación de la Calidad y Acreditación (ANECA), **2004**.
- [13] L. E. Ochando, *An. Quim.*, **2007**, 103(1), 67.
- [14] P. Román, *El profeta del orden químico, Mendeléiev, Nivola ediciones*, **2002**.



Las aleaciones amorfas en el aula

Fernando Ignacio de Prada Pérez de Azpeitia^a y Alberto Apaolaza Sáez de Viteri^b

Resumen: Las aleaciones que presentan estructura amorfa masiva, o vidrios metálicos, son un nuevo material, formado por una mezcla de varios metales, que enfriados adecuadamente presentan características semejantes a los vidrios aislantes pero con una resistencia superior. Estas aleaciones permiten mostrar a los estudiantes las relaciones entre las nuevas tecnologías y los avances científicos; entre la estructura atómica y las propiedades físicas; entre las nuevas propiedades de los materiales y sus innovadoras aplicaciones que proporcionan importantes beneficios en numerosos campos, entre ellos, el del ocio y deporte.

Palabras clave: Aleaciones amorfas, vidrios metálicos, coeficiente restitución.

Abstract: The amorphous alloys, or bulk metallic glasses, are a mixture of several metals that when they are rapidly quenched present similar characteristics to the plastics but higher tensile strength. This alloy allows the teacher to show the relationships between: the new technologies and the scientific progress, the atomic structure and the physical properties, and finally, the new properties of the materials and their novel application provide such important benefits in numerous fields, among them, leisure and sports.

Keywords: Amorphous alloys, bulk metallic glass, restitution coefficient.

Introducción

Objetos tan diversos como raquetas de tenis, bates de béisbol, tablas de esquí, palos de golf, fibra óptica para telecomunicaciones, bisturís quirúrgicos, materiales para vehículos espaciales, carcasas para telefonía y colectores solares, sorprendentemente todos tienen algo en común, relacionado con los nuevos materiales que proporciona la Ciencia. Todos están fabricados con aleaciones metálicas formadas por diferentes átomos de metales enfriados por debajo del punto de solidificación mediante un nuevo procedimiento. Evitando la congelación normal, el líquido súper enfriado se espesa y deja de fluir, el resultado es que la mezcla solidifica de forma diferente formando una estructura molecular amorfa con propiedades mecánicas sorprendentes. Dado que su estructura se parece a la de los vidrios, estas aleaciones se denominan aleaciones amorfas o vidrios metálicos.

La disciplina que estudia la relación entre las propiedades macroscópicas de los materiales con la estructura microscópica de los sólidos se conoce como físico-química del estado sólido y constituye la base de la ciencia de los materiales. La investigación de técnicas de fabricación y procesos de nuevos materiales han permitido obtener compuestos y aleaciones cuyas sorprendentes propiedades mantienen a la ciencia viva y en continua revisión.

Este tipo de avances científicos no sería posible sin la necesaria cooperación científica y tecnológica que desarrollan grandes organizaciones públicas y privadas para hacer progresar a la ciencia. Los centros de enseñanza también pueden y deben desempeñar una función esencial, no sólo transmi-

tiendo conocimientos, sino también acercando a las nuevas generaciones a las fronteras de la investigación, impartiendo una enseñanza de la ciencia viva y de calidad que contribuirá decisivamente al desarrollo de nuevas vocaciones y a la valoración positiva de la ciencia en nuestra sociedad.

Aunque todos los estudiantes han oído hablar de átomos, no todos comprenden realmente cómo el empaquetamiento de los átomos puede afectar a las propiedades de los materiales y el significado correcto del término amorfo o vítreo. Como consecuencia, el objetivo propuesto es relacionar los conceptos de estructura cristalina y amorfa de las sustancias, con sus propiedades y aplicaciones, de ello la necesidad de diseñar experiencias que estimulen su curiosidad para analizar y comprender las analogías y diferencias entre los dos tipos de estructuras.

Origen y creadores

Los principales científicos responsables del descubrimiento y de la creación de las aleaciones amorfas o no cristalinas (*Vitreloy*) son el Dr. William L. Johnson profesor de ingeniería y Ciencia Aplicada del Instituto de Tecnología de California, y sus colaboradores, entre los que destacan el Dr. Atakan Peker director científico de *Tecnologías Liquidmetal* con sede en Lake Forest, California. Una de sus metas era desarrollar una aleación metálica elástica, resistente a la fractura y a la corrosión,^[1] que pudiese ser utilizada en alas de aviones a reacción y en componentes de motores para cohetes espaciales.

Si bien ya desde finales de la década de 1960, el científico belga Pol Duwez^[2] y sus colaboradores, realizaron investigaciones enfriando rápidamente átomos de oro y silicio para obtener las primeras aleaciones que permanecían amorfas a temperatura ambiente ($\text{Au}_{80\%}\text{Si}_{20\%}$), sin embargo, fue en el año 1992^[3,4] cuando los Drs. Johnson y Peker (Figura 1) iniciaron el desarrollo de propiedades y aplicaciones para el uso comercial de las aleaciones que contenían cinco elementos metálicos: circonio, titanio, níquel, cobre y berilio. La primera de estas aleaciones estaba formada por la siguiente composición centesimal: $\text{Zr}_{41,2\%}\text{Ti}_{13,8\%}\text{Cu}_{12,5\%}\text{Ni}_{10,0\%}\text{Be}_{22,5\%}$ a la que siguieron numerosas variaciones, tanto en los porcentajes ($\text{Zr}_{46,75\%}\text{Ti}_{8,25\%}\text{Cu}_{7,5\%}\text{Ni}_{10,0\%}\text{Be}_{27,5\%}$) como en los componentes metálicos ($\text{Zr}_{52,5\%}\text{Ti}_{5,0\%}\text{Cu}_{17,9\%}\text{Ni}_{14,6\%}\text{Al}_{10,0\%}$).



F. I. De Prada

A. Apaolaza

^a Dpto. de Física y Química. IES Las Lagunas
Avda. Gabriel García Márquez s/n. Rivas-Vaciamadrid. Madrid-28523

^b Laboratorio de Control de Calidad de Edificación del Gobierno Vasco. Vitoria-Gasteiz

C-e: fernando.pradaperez@educa.madrid.org

Recibido: 14/10/2007. Aceptado: 15/02/2008.

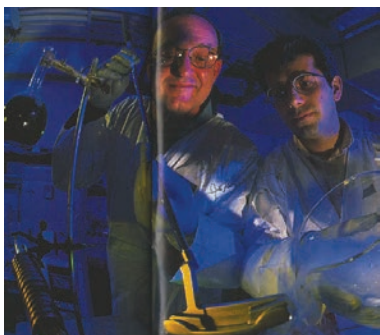


Figura 1. Drs. L. Johnson y A. Peker investigando las propiedades de un palo de golf fabricado con *Vitreloy*.

Actualmente existen numerosas patentes y marcas registradas mundiales creadas por *Liquidmetal Technologies* (California) relativas a la composición, el proceso de fabricación y el uso de esta nueva tecnología. Diferentes centros de investigación de todo el mundo, entre los que se encuentran la Universidad Complutense de Madrid y la Autónoma de Barcelona, han participado en las investigaciones sobre esta clase de aleaciones.

El descubrimiento de estos nuevos materiales proporciona soluciones revolucionarias que prosiguen en continuo desarrollo. Sin embargo, no todo son ventajas, un inconveniente es su elevado precio, en la actualidad son varias veces más caros que el aluminio y mucho más que el acero, debido a que sus constituyentes necesitan ser de elevada pureza, una pequeña cantidad de oxígeno o carbono en la mezcla puede originar la cristalización de la aleación, por ello continúan las investigaciones para obtener aleaciones amorfas utilizando componentes más económicos.

El Doctor L. Johnson opina que en el futuro todos los metales y aleaciones se fabricarán con estructuras amorfas para optimizar sus propiedades, mejorando la seguridad de casas, edificios y vehículos. Sus recientes trabajos están encaminados al desarrollo de una teoría que establezca el principio físico fundamental que explique el movimiento de los átomos para configurar estructuras amorfas.

Estructura y propiedades

Dos son las principales características que presentan estas aleaciones. En primer lugar una estructura atómica amorfa, cualidad sin precedentes para una estructura metálica. En segundo lugar, una composición química de varios componentes metálicos, que en función de sus porcentajes (Figura 2) puede ser optimizada para obtener diferentes propiedades y aplicaciones.

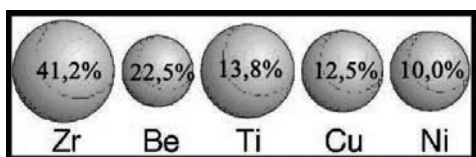
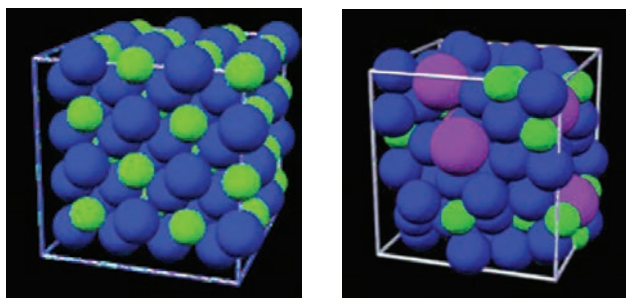


Figura 2. Composición de la aleación (% en peso).

La estructura atómica es el aspecto más interesante de las aleaciones amorfas por ser la diferencia fundamental respecto a los metales y aleaciones normales, caracterizados por su periodicidad, con una disposición de los átomos que muestra patrones repetidos a lo largo del espacio. Esta disposición cristalina limita el comportamiento y propiedades de los me-

tales. Sin embargo, las aleaciones amorfas o no cristalinas, poseen una estructura atómica desordenada. La clave está en las condiciones en que los átomos son enfriados, dependiendo del procedimiento pueden adoptar diferentes tipos de estructuras: ordenada o desordenada (Figuras 3a y 3b).



Figuras 3a y 3b. Estructura cristalina (izquierda) frente a estructura amorfa (derecha).

En el proceso clásico de obtención de aleaciones, la mezcla fundida solidifica formando un sólido cristalino con un estado de mínima energía. Así es como se forman los metales normales, y la mayoría de los sólidos. En el proceso global de producción de un vidrio metálico se distinguen dos etapas: la fabricación de la aleación, generalmente a partir del tratamiento a elevada presión y por encima del punto de fusión de los elementos en forma de polvo, que se puede realizar en forma óptima con horno de inducción,^[5] y un enfriamiento ultrarrápido del líquido para formar la aleación. Cuando la mezcla fundida se enfría rápidamente, del orden de 1°C a 100°C por segundo,^[6] los átomos no tendrán ni el tiempo ni la energía suficiente para desplazarse y colocarse en una estructura ordenada y solidificarán en un estado amorfo evitando la cristalización.

El subenfriamiento es un proceso físico que consiste en reducir la temperatura de un líquido por debajo del punto normal de congelación mientras permanece en estado líquido sin solidificarse. El fenómeno del subenfriamiento se presenta en sustancias puras, que se enfrían lentamente. Mientras que los átomos no se agrupan para formar un núcleo sólido, la muestra permanece en el estado líquido. Una vez formado este núcleo crece rápidamente por toda la muestra que empieza a enfriarse mientras cambia del estado líquido al sólido. El resultado es un sólido cuyos átomos se mantienen dispersos en una red amorfa. Esta estructura desordenada, encontrada más comúnmente en los vidrios de las ventanas, tiene propiedades que mejoran las del resto de aleaciones:

- Elevado límite de elasticidad, reteniendo su forma original después de ser sometido a elevadas cargas y tensiones.
- Alta resistencia a la deformación, sobrepasa la resistencia propia de los metales y otras aleaciones cristalinas
- Elevado módulo elástico o de Young, este parámetro indica la fuerza que se necesita ejercer para alargar o estirar un material.
- Elevada dureza
- Alta resistencia a la corrosión y al desgaste.
- Buena relación resistencia/peso

En la Tabla 1 se observa como el valor de la resistencia a la tracción de la aleación vitreloy es dos y tres veces mayor que para el resto de los metales. Esta magnitud es una medida de la tensión necesaria para deformar permanentemente el mate-

Tabla 1 [7]: Propiedades mecánicas de la aleación Vitreloy frente a otras aleaciones.

Propiedades	Vitreloy	Aluminio	Titanio	Acero
Densidad (kg/m ³)	6.000	2.600-2.900	4.300-5.100	7.800
Resistencia a la tracción (GPa)	1.90	0.10-0.63	0.18-1.32	0.50-1.60
Límite de elasticidad (%)	2	~ 0.5	~ 0.5	~ 0.5
Módulo de Young (GPa)	95	70	116	200
Resistencia a la fractura (MPa·m ^{1/2})	20-140	23-45	55-115	50-154
Resistencia/Densidad (GPa·g ⁻¹ ·cm ⁻³)	0.32	< 0.24	< 0.31	< 0.21

rial e indica la resistencia a la flexión, a romperse, y a la compresión. Además, la buena relación resistencia/densidad, hace posible que pueda reemplazar al aluminio en las aplicaciones en que el peso es un factor determinante y debe ser reducido (diseño aeroespacial), con la ventaja de que es mucho más resistente a la deformación y a la fractura. Comparado con otras aleaciones, las amorfas tienen una densidad intermedia pero mayor límite de elasticidad, semejante a los polímeros (figura 4), incluso después de aplicar elevadas fuerzas de tracción el material recupera elásticamente su forma inicial.

La capacidad de las aleaciones amorfas de recuperar su forma inicial, aun estando sometidas a elevadas tensiones, es una de las razones por la que se emplea en material deportivo: tablas de esquí y snowboard, bates de béisbol, palos de golf, raquetas de tenis, etc.

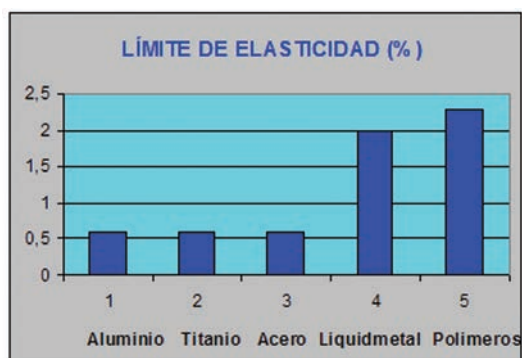
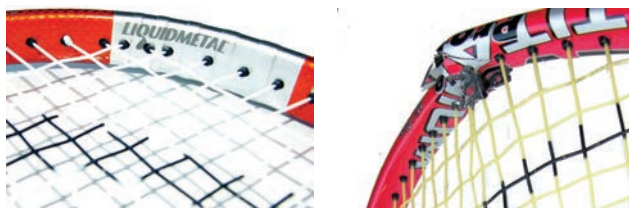


Figura 4. Límite de elasticidad (%) de diferentes materiales.

En las raquetas de tenis, la propiedad de este material de no deformarse por el impacto de la pelota, evita la dispersión de la energía y aumenta la resistencia a la torsión del marco (Figuras 5a y 5b), como resultado la pelota se golpea con más control y mayor potencia.



Figuras 5a y 5b. Las raquetas que presentan esta tecnología (izquierda) ofrecen un marco más resistente a la torsión y a la deformación que las convencionales. A la derecha marco de raqueta (aleación de titanio) fracturado por el impacto de una pelota de tenis.

Sin embargo, no todo son ventajas, algunas aleaciones amorfas no pueden ser utilizadas a temperaturas elevadas, porque bajo tales condiciones, el material se ablanda y pierde su dureza. Aunque su bajo punto de fusión hace más fácil su moldeo, también limita su uso; por ejemplo, se fundirían si se utilizaran en las turbinas del motor de un avión. Además, puesto que la aleación se debe enfriar de forma rápida, no debe tener demasiado grosor. Así una placa se puede fabricar de varios metros de largo y ancho, pero solamente de unos centímetros de grosor. El coste es otra desventaja, con un precio similar al titanio, pero varias veces más costoso que el aluminio o el acero inoxidable. El elevado coste limita su uso en la fabricación de productos de consumo frecuentes como las carrocerías de los automóviles.

Sin embargo, no todo son ventajas, algunas aleaciones amorfas no pueden ser utilizadas a temperaturas elevadas, porque bajo tales condiciones, el material se ablanda y pierde su dureza. Aunque su bajo punto de fusión hace más fácil su moldeo, también limita su uso; por ejemplo, se fundirían si se utilizaran en las turbinas del motor de un avión. Además, puesto que la aleación se debe enfriar de forma rápida, no debe tener demasiado grosor. Así una placa se puede fabricar de varios metros de largo y ancho, pero solamente de unos centímetros de grosor. El coste es otra desventaja, con un precio similar al titanio, pero varias veces más costoso que el aluminio o el acero inoxidable. El elevado coste limita su uso en la fabricación de productos de consumo frecuentes como las carrocerías de los automóviles.

Aplicaciones

Las características especiales de la aleación amorfa y el hecho de que puedan procesarse utilizando técnicas convencionales las hace útiles en numerosas aplicaciones comerciales, que van desde el sector de consumo, al industrial y militar.

- Las primeras aplicaciones se realizaron en 1996 en el diseño de palos de golf. Es conocido que un material muy resistente transfiere mejor la energía del impacto de un palo de golf a la bola. Estas aleaciones son más de dos veces más resistentes que muchos otros materiales habitualmente utilizados en el golf, como el titanio y el acero, y poseen una densidad intermedia entre ambos. De este modo, la bola del golf puede ser golpeada más lejos. Algunas pelotas de golf también se fabrican con la base interna de este material y con el mismo objetivo.
- En el año 2003, otra marca deportiva, incorporó la aleación *liquidmetal*® en una nueva línea de raquetas de tenis, aplicándola a cuatro áreas estratégicas del marco de las raquetas (Figura 6). Como el material absorbe menos energía, permite una transferencia más eficiente de la energía a la bola. Esto trae como consecuencia que casi toda la energía del impacto puede ser utilizada para despedir la pelota, de forma que no se pierde prácticamente nada de energía al golpear la pelota de tenis. Este modelo de raqueta ha sido utilizado por tenistas como Andre Hagáís, Marat Safín o Anastasia Myskina.
- También dentro del mundo del deporte, un importante fabricante mundial de bates de béisbol ofrece una gama completa de bates de alto rendimiento recubiertos de una capa de *liquidmetal*®, si bien, actualmente no están homologados por la Federación Española de Béisbol.
- En telecomunicaciones y electrónica, se fabrican cubiertas de teléfonos portátiles elásticas y resistentes, así como piezas



Figura 6. La Ciencia no debe mostrarse exclusivamente en los libros de texto. Estudiante mostrando las aplicaciones de las aleaciones amorfas en la VIII Feria Madrid es Ciencia (2007).

y bisagras elásticas que forman parte de diferentes dispositivos electrónicos (reproductores *MP3*, memorias *flash USB*).

- En medicina, se están desarrollando productos ortopédicos biocompatibles para implantes tales como prótesis de cadera y de rodilla, sustituyendo a los actuales de titanio o acero. También se utilizan en láminas de escalpelos que son más fuertes y afiladas que el acero, menos costosas que el diamante, y más duraderas que las actuales.

- Debido a su resistencia de la corrosión y al desgaste, se aplica en forma de capas protectoras en maquinaria industrial y en la utilizada para prospecciones petrolíferas bajo el mar. Para la industria, esta tecnología ofrece una maquinaria que proporciona las ventajas de una superficie resistente en situaciones de elevado desgaste y corrosión. Estos productos poseen las características adecuadas para ampliar la vida de los materiales, incluyendo un bajo coeficiente de fricción, baja contracción y una buena resistencia al desgaste.

- El departamento de defensa militar de EEUU, está investigando sustituir la actual munición perforante (KEP: *Kinetic Energy Penetrator*), utilizada contra vehículos blindados, puesto que contiene barras de uranio agotado, que al ser ligeramente radiactivas pueden causar efectos perjudiciales para la salud, por la nueva aleación amorfa que es un material más seguro y no presenta ningún peligro medioambiental.

- *Liquidmetal Technologies*, *NASA's Jet Propulsion Laboratory* y el Departamento de Energía de Estados Unidos investigan conjuntamente la aleación en condiciones de microgravedad buscando materiales útiles para la industria aeroespacial. En el año 2001 lanzaron una nave espacial con la misión de capturar muestras del viento solar sobre una placa de este material diseñada especialmente con el fin de absorber los iones procedentes del Sol y determinar la composición isotópica de la materia solar.

Además de los productos comerciales actualmente disponibles, numerosos proyectos de investigación en marcha proporcionarán para los próximos años materiales con mejores propiedades, nuevas aplicaciones y menor coste.

Experiencia: determinación del coeficiente de restitución

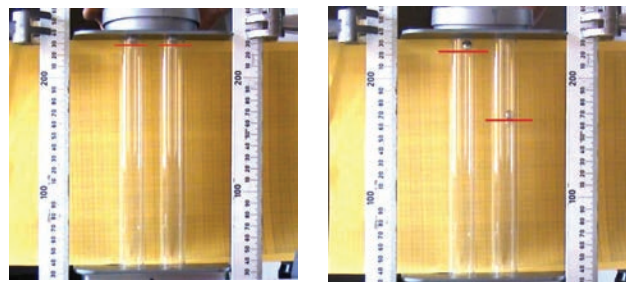
Esta experiencia tiene como objetivo que los estudiantes comprendan y comprueben las relaciones y conexiones entre distintos sectores de la Ciencia, en este caso entre la Física, la Química y la Tecnología, trabajando unidas para proporcionar materiales útiles a la sociedad. La demostración puede

llevarse a cabo como introducción a la Física y Química en diferentes niveles educativos preuniversitarios (ESO y Bachillerato), o más adelante, al desarrollar los temas de estructura de la materia y enlace, o el de energía y sus transformaciones. Lo más interesante didácticamente es que permite relacionar contenidos de química; enlace químico, estructuras cristalinas y amorfas, propiedades de los metales y aleaciones, con otros de física; principio de conservación de la energía, choques elásticos e inelásticos, y coeficiente de restitución.

Comparado con las aleaciones metálicas cristalinas, la aleación amorfa puede soportar una elevada tensión sin perder su forma, ser mucho más resistente a la deformación permanente por el impacto, y tres veces más elástica. Un sencillo experimento permite comprobar algunas características y propiedades que hacen posible sus múltiples aplicaciones.

Materiales

- Un disco de titanio (aluminio o acero) y otro disco de la aleación *liquidmetal*^[8] $Zr_{41.2\%} Be_{22.5\%} Ti_{13.8\%} Cu_{12.5\%} Ni_{10.0\%}$
- Dos tubos de plástico de 20 cm, dos bolas de acero inoxidable y un imán con palanca para accionar la caída simultánea de las bolas (Figura 7a).
- Dos reglas graduadas, papel milimetrado y cronómetro.



Figuras 7a y 7b: Posición inicial de las bolas de acero (izquierda) y altura máxima alcanzada en el primer bote (derecha)

Procedimiento experimental

- En el interior de los tubos de plástico se colocan sendas bolas de acero imantadas sobre una lámina magnética situada en la parte superior. A continuación, mediante un sistema de palanca se desplaza el imán para que caigan simultáneamente las dos bolas, desde la misma altura, sobre las bases metálicas: una de titanio (aluminio o cualquier otro material) y otra de la aleación amorfa.
- En el primer bote se mide la altura que alcanza cada bola (Figura 7b). Después de repetir varias veces el proceso, se obtiene un valor medio de las alturas y con este dato se calcula el coeficiente de restitución de los materiales a partir de las alturas inicial y final.
- Otras magnitudes que se pueden medir y comparar son el tiempo total que permanecen botando las dos bolas sobre cada disco y el número total de rebotes hasta que se detienen.

Experimentalmente podemos comprobar que si dejamos caer una pelota de goma al suelo desde una altura h , después de rebotar no vuelve a la posición de partida, lo que indica que la energía cinética no se conserva. Para cuantificar las pérdidas de energía se introduce el coeficiente de restitución^[9] k ,

que se define como el cociente entre los módulos de los impulsos de recuperación (I_r) y de deformación (I_d):

$$k = I_r / I_d$$

Cuando una pelota se deja caer libremente desde una altura h_0 hasta el suelo, la expresión que relaciona el coeficiente de restitución con las alturas alcanzadas después de cada rebote, se determina a partir de las velocidades que alcanza la pelota en el momento de cada choque. La velocidad de caída libre desde una altura h_0 es:

$$v_1 = (2gh_0)^{1/2}$$

Después del primer rebote la altura alcanzada es h_1 y la velocidad al chocar nuevamente contra el suelo:

$$v'_1 = (2gh_1)^{1/2}$$

De acuerdo con la definición del coeficiente de restitución para dos partículas que colisionan y sustituyendo los impulsos por la variación en la cantidad de movimiento, se obtiene:

$$k = (v'_1 - v'_2) / (v_1 - v_2)$$

Donde v_2 y v'_2 corresponden a la velocidad del suelo que se considera fijo, por tanto son nulas, resultando que para una bola que rebota en el suelo, el coeficiente k se puede expresar en función de la altura alcanzada por la bola antes y después del choque:

$$k = (v'_1 / v_1) = (h_1 / h_0)^{1/2}$$

Razonando del mismo modo para el segundo rebote:

$$k = (h_2 / h_1)^{1/2} = (h_2 / h_0)^{1/4}$$

Y generalizando:

$$k = (h_1 / h_0)^{1/2} = (h_2 / h_1)^{1/2} = (h_n / h_{n-1})^{1/2}$$

es decir,

$$k = (h_1 / h_0)^{1/2} = (h_2 / h_0)^{1/4} = (h_3 / h_0)^{1/6} = (h_n / h_0)^{1/2n}$$

El coeficiente de restitución o de elasticidad representa el grado en el que el choque es elástico. En un choque perfectamente elástico, las pérdidas de energía cinética son nulas, siendo el coeficiente de restitución igual a uno. Después de la colisión, uno o los dos cuerpos pueden deformarse, pero rápidamente recuperan su forma. En el choque totalmente inelástico, no hay rebote, el coeficiente de restitución es cero, y uno o ambos objetos quedan deformados permanentemente. Por ejemplo, al dejar caer una pelota plástica (de las utilizadas para relajación o en rehabilitación) se deforma, no recupera su forma y no tiene lugar ningún bote.

Resultados

En la experiencia, el coeficiente de restitución de los materiales se determina a partir de la altura inicial de caída y de la altura que alcanza en el primer bote la bola de acero. De los datos de la tabla 2, se comprueba como para la aleación amorfa el coeficiente de restitución se encuentra muy próximo al valor máximo, superando los valores obtenidos para el resto de los metales. Comprobándose como las pérdidas de energía cinética son muy pequeñas, inferiores a la disipada por los otros materiales. De los datos obtenidos, se deduce que las pérdidas de energía mecánica en el primer bote son sólo del 4% para la aleación *liquidmetal*, frente al 33% para el titanio y al 44% para el aluminio.

El tiempo total se ha medido desde que se deja caer cada bola hasta que termina de rebotar y se detiene sobre cada uno

Tabla 2. Valores medios obtenidos de diferentes magnitudes relacionadas con el rebote.

Material	Altura Inicial h_0 (cm)	Número de rebotes	Tiempo Total (s)	Altura 1º bote h_1 (cm)	Coficiente Restitución $k = (h_1/h_0)^{1/2}$
<i>Liquidmetal</i> ®	20,0	60	13,0	19,2	0,98
Titanio	20,0	19	4,1	13,5	0,82
Aluminio	20,0	10	2,6	11,2	0,75

de los discos metálicos. Según los datos proporcionados por el fabricante, en condiciones óptimas, las bolas llegan a rebotar sobre la superficie de aluminio y titanio durante 17s y 22s respectivamente, y sobre la superficie de *liquidmetal* durante 1min. y 21s. En el experimento los valores obtenidos son bastante menores, 17s para la aleación y menos de 5s para los otros dos metales, si bien las proporciones entre ellos se mantienen dentro del mismo orden. El tiempo total de rebote de la aleación *liquidmetal* triplica los valores para el caso del titanio y aluminio. La misma relación se observa en el número veces que rebota la bola de acero hasta que se detiene totalmente sobre la superficie de los discos.

Las magnitudes analizadas confirman las mejores propiedades mecánicas de estas nuevas aleaciones frente a otros metales y como la investigación y el desarrollo de nuevos materiales se encuentra en continua revisión y progresión.

Discusión

Al dejar caer las bolas desde la misma altura, son diversas las formas de disipación de la energía cinética, desde los choques y fricción con las moléculas de aire en el interior del tubo hasta la producción de calor y sonido al colisionar contra los átomos de los discos situados sobre la superficie. Considerando que para ambos materiales, estos factores son los mismos, la diferencia en la altura alcanzada y el tiempo de rebote se debe fundamentalmente a la diferencia en la energía transferida entre la bola y cada una de las superficies. Es evidente que debe haber algo muy diferente en la estructura de ambos materiales que explique la diferencia en su comportamiento al botar.

Para comprender mejor la diferente interacción entre la bola y la superficie es necesario analizar la estructura de los materiales; el titanio y el aluminio, con estructura cristalina, y la aleación, con estructura amorfa. Los metales se caracterizan por su estructura cristalina, estando los átomos colocados de forma ordenada, se repite una pequeña unidad denominada celda elemental, en algunos casos formada por diferentes átomos, en las tres direcciones del espacio, y de esta forma, se construye una estructura con los átomos perfectamente ordenados.^[10] Pero realmente esto solo ocurre en un sólido perfecto e ideal. Todas las estructuras cristalinas contienen defectos, entre los que se incluyen vacantes o espacios vacíos que deberían estar ocupados por átomos, impurezas formadas por átomos de otros elementos, y dislocaciones o presencia de semiplanos atómicos extra, que ejercen una gran influencia en las propiedades físicas y químicas de los sólidos. Aunque los átomos en un sólido están empaquetados densamente, el sólido puede deformarse debido a la movilidad causada por las dislocaciones presentes en el cristal, efecto que origina un desplazamiento de los planos, existiendo muchas direcciones en las que se puede producir. Por ejemplo, los cables de cobre

son fáciles de doblar debido a que la estructura contiene planos de átomos compactos que pueden deslizarse unos sobre otros. En la estructura amorfa el sólido no tiene una estructura regular y periódica. Los átomos de la aleación amorfa se encuentran empaquetados densamente, pero dispuestos sin orden. A causa de los diferentes tamaños de estos átomos y de su disposición desordenada en el sólido, no hay grupos de átomos que puedan deslizarse unos sobre otros. Una consecuencia de esta baja movilidad atómica es un bajo rozamiento interno que minimiza la conversión de la energía cinética durante el choque en calor.

Otra diferencia se puede apreciar en las marcas que se producen en la base del disco de aluminio donde la bola ha rebotado (Figura 8). Observándola con una lupa binocular de ocho aumentos, se encuentran unos pequeños hoyos consecuencia de los choques de las bolas de acero sobre la superficie que evidencian el efecto de una pérdida de energía. Las marcas son resultado directo del impacto que provoca la formación de numerosas dislocaciones causando una deformación permanente del material. Si la bola contiene inicialmente una cantidad de energía cinética, parte de esta energía se pierde en cada bote y se invierte en el movimiento de las dislocaciones y en el deslizamiento de los planos atómicos.



Figura 8. Marcas sobre la superficie de aluminio originadas por el impacto de una bola de acero al caer.

Estas marcas no se producen en la base de la aleación amorfa porque la disposición al azar de los átomos en este material dificulta el movimiento, de este modo la energía cinética no se pierde en el movimiento de las dislocaciones. La diferencia se debe, en gran medida, a la incapacidad de los átomos de las aleaciones amorfas para deslizarse unos sobre otros durante la colisión. Sólo una pequeña parte de la energía cinética de la bola se convierte en calor, lográndose mayor altura en el bote.

Conclusión

La ciencia contribuye a mejorar continuamente la calidad de vida y el bienestar de la sociedad a través de sus múltiples aplicaciones. Sin embargo, los estudiantes no siempre son conscientes de la necesidad de los avances tecnológicos en el campo de la química ni del efecto favorable que su desarrollo genera sobre la mejora continua de la calidad de vida. Este desconocimiento repercute negativamente en la valoración positiva de la química, que se refleja tanto en el descenso de vocaciones científicas como en cierto rechazo social al término química.

Muchos estudiantes de secundaria y bachillerato se preguntan acerca de la importancia del conocimiento de la química, y en concreto, de la estructura de la materia, en su entorno más cercano y de cómo puede afectar a sus vidas. Los profesores debemos dar respuestas a estas preguntas estimulando su curiosidad (Figura 9) e incentivando a los alumnos a proseguir sus estudios en áreas científicas.



Figura 9. La ciencia más útil es aquella cuyo fruto es el más aplicable y comunicable. Jóvenes interesadas en las propiedades de los nuevos materiales.

Desde una perspectiva científica, el conocimiento de la estructura microscópica de un material permite modificar sus propiedades. Las nuevas aleaciones que proporciona la ciencia, son un buen ejemplo de como la investigación sobre la estructura de las sustancias conduce a la obtención de nuevos materiales con mejores propiedades y numerosas aplicaciones que nos hacen la vida más cómoda. A la vez, es una buena ocasión para ilustrar cómo la química puede considerarse una ciencia central al interactuar con todos los campos científicos.

Agradecimientos

A la Consejería de Educación –Dirección General de Universidades e Investigación– de la Comunidad de Madrid por la creación de la Feria Madrid por la Ciencia, y a todos sus organizadores, que estimulan al profesorado en la búsqueda de nuevos recursos didácticos para poner en práctica en los centros de enseñanza preuniversitarios y, de esta forma, mejorar la calidad de la enseñanza científica. Conocimientos que posteriormente serán transmitidos por los propios estudiantes a todos los ciudadanos interesados por la Ciencia en general y la Química en particular.

Bibliografía

- [1] C. G. Gilbert, R. O. Ritchie, W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71(4), 476–478.
- [2] P. Duwez, W. Klement, R.H. Willens, *Nature* **1960**, 187(4740), 869–870.
- [3] A. Peker, W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 63(17), 2342–2344.
- [4] W. L. Johnson, *Mater. Sci. Forum* **1996**, 225–227(Part 1), 35–50.
- [5] G.A. Hernando en *Nuevos Materiales: Los Vidrios Metálicos*, EUEDEMA, Ediciones de la Universidad Complutense, **1987**, pp. 43–48.
- [6] R. Busch, S. Schneider, A. Peker, W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67(11), 1544–1546.
- [7] M. Telford, *Materials Today*, **2004**, 7(3), 36–43.
- [8] K. J. Nordell, N. D. Stanton, G. C. Lisensky, A. B. Ellis en *The Atomic Trampoline Kit: Demonstrations with Amorphous Metal*. Institut for Chemical Education, University of Wisconsin-Madison, **2000**.
- [9] P. A. Tipler en *Física para la Ciencia y la Tecnología*, Vol. I, Ed. Reverté, Barcelona, **2001**.
- [10] R. Chang en *Química*. Ed. Mac Graw Hill, 6ª Edición, México, **1999**.

La historia de la química: Pequeña guía para navegantes. Parte II: Libros, revistas, sociedades, centros de investigación y enseñanza

José Ramón Bertomeu Sánchez^a y Antonio García Belmar^b

Resumen: Este trabajo pretende ser una guía de las investigaciones en historia de la química. Consta de dos partes muy relacionadas entre sí. En la primera parte se ha descrito el desarrollo de la historia de la química como área de investigación, desde sus orígenes hasta el siglo XX. En esta segunda parte se ofrece una lista ordenada de fuentes de información indispensables para trabajar en historia de la química. También se describen las características de las principales instituciones europeas dedicadas a la historia de la química, a partir de una encuesta recientemente realizada por la sociedad europea de sociedades químicas. Información bibliográfica adicional se ofrece en <<http://www.uv.es/bertomeu>>.

Palabras clave: Historia de la química, historiografía, biografías, textos clásicos de la química.

Abstract: This paper offers a guide on the history of chemistry. It is made of two closely related parts. The first one (published in a former issue of this journal) describes the development of history of chemistry as an academic discipline from its origins until the twentieth-century. This second part offers the main sources of information (encyclopaedias, textbooks, journals, etc) and the characteristics of the most outstanding European teaching and research institutions on history of chemistry, relying on a survey recently carried out by the Historical Group of EuCheMs. Additional information is offered in <<http://www.uv.es/bertomeu>>.

Keywords: History of chemistry, historiography, biographies, classical texts on history of chemistry.

Introducción

Esta pequeña revisión pretende ofrecer una guía de los estudios de historia de la química. Consta de dos partes muy relacionadas entre sí. En la primera hemos descrito el desarrollo de la historia de la química como área de investigación, desde sus orígenes hasta el siglo XX.^[1] Esta segunda parte consta de dos apartados. En el primero ofrecemos una lista ordenada de recursos bibliográficos indispensables para trabajar en historia de la química. El segundo apartado describe las características de las principales instituciones europeas dedicadas a la historia de la química, a partir de una encuesta recientemente realizada por la sociedad europea de sociedades químicas (EuCheMs).^[2]

I. Publicaciones

En este primer apartado describiremos sucesivamente las principales fuentes de información de la historia de la química: las enciclopedias y los libros de texto, las revistas especializadas, las bases de datos de estudios sobre historia de la ciencia, los repertorios bibliográficos de la producción científica del pasado, los diccionarios biográficos y las ediciones de textos clásicos.



J. R. Bertomeu A. García

^a Instituto de Historia de la Ciencia y Documentación "López Piñero", Facultad de Medicina, Universitat de València-CSIC, Blasco Ibáñez, 17, 46010 València.

^b Departamento de Enfermería Comunitaria, Medicina Preventiva y Salud Pública e Historia de la Ciencia, Universidad de Alicante, Campus de Sant Vicent del Raspeig, Apartado 99, 03080 Alicante.

C-e: bertomeu@uv.es; C-e: belmar@ua.es

Recibido: 10/09/2007. Aceptado: 30/10/2007.

Enciclopedias y libros de texto

Al igual que en cualquier área de investigación, la iniciación a la historia de la química se produce a través de libros de texto que presentan el estado de la cuestión a los nuevos estudiantes. Se han publicado una larga lista de libros de este tipo desde el siglo XIX hasta nuestros días. En la actualidad, los dos libros de texto más utilizados en Europa y EE.UU. son los manuales de William Brock^[3] y Bernadette Bensaude-Vincent e Isabelle Stengers,^[4] por fortuna, ambos traducidos al castellano. También resulta indispensable la consulta de la enciclopedia en cuatro volúmenes publicada por el químico-historiador James Riddick Partington (1886–1965).^[5] En lo referente a la alquimia, se ha publicado recientemente un excelente diccionario traducido al castellano que puede ser empleado como obra de consulta e introducción a los principales temas.^[6] Existen numerosas historias generales de la ciencia (por ejemplo, la recientemente coordinada por la Universidad de Cambridge), que contienen revisiones historiográficas por periodos y temas, incluyendo, como es lógico, capítulos dedicados a la historia de la química.^[7] También serán de interés las historias generales de la tecnología^[8] y de la medicina.^[9] Por ejemplo, los "companions" anglosajones ofrecen breves introducciones a un gran número de temas con orientación bibliográfica de gran utilidad acerca de la historia de la ciencia,^[10] la tecnología^[11] y la medicina.^[12] Además, los diccionarios temáticos de historia de la ciencia permitirán conocer el estado de la cuestión sobre un tema determinado (atomismo, composición química, afinidad, mecánica cuántica, radioactividad, etc.).^[13,14] Por suerte, alguna de estas obras están traducidas a las lenguas de nuestro país, con lo que pueden ser fácilmente empleadas en el aula. Una lista actualizada de publicaciones destinadas a la enseñanza de la historia de la química (preferentemente en castellano) se encuentra disponible en el reciente programa de historia de la química coordinado por la Real Sociedad Española de Química y un buen número de historiadores de nuestro país.^[15]

Ambix y otras revistas de historia de la química

En el artículo anterior se ha señalado que las investigaciones sobre historia de la alquimia realizadas por Berthelot, Lippmann y Ruska jugaron un papel importante en los

primeros años de consolidación de la historia de la ciencia como disciplina académica. Una prueba más es la revista *Ambix* que puede ser considerada como una de las primeras revistas exclusivamente dedicada a la historia de la química. Fue creada por la *Society for the History of Alchemy and Early Chemistry* fundada en 1936. El primer volumen de *Ambix* apareció al año siguiente y estuvo principalmente dedicado a cuestiones relacionadas con la alquimia (14 trabajos sobre 16). En el consejo de redacción tenían un peso importante los historiadores de la alquimia (Gerard Heym, Eric J. Holmyard, Frank Sherwood Taylor) junto con otros autores como Douglas McKie (1896–1967), autor de una influyente biografía de Lavoisier (1935), o el químico inglés James Riddick Partington (1886–1965), que era *chairman* de la sociedad y que, en aquellos años, había ya publicado su estudio sobre los *Origins and Development of Applied Chemistry* (1935). Como se ha señalado, su tratado de historia de la química publicado en cuatro volúmenes en la década de los años sesenta del siglo XX sigue siendo la principal enciclopedia de referencia en este campo.

Durante una primera etapa, entre 1937 y 1956, la revista *Ambix* tuvo muchas dificultades para mantener la periodicidad y sólo seis volúmenes aparecieron entre varios periodos de inactividad. Su editor, Frank Sherwood Taylor (1897–1956) era un conocido especialista en la alquimia griega.^[16] También figuraba en el consejo de redacción de la revista Eric John Holmyard (1891–1959), un historiador con una trayectoria semejante al anterior, si bien centrado en el estudio de la alquimia árabe. Al igual que Taylor, tuvo una doble formación en ciencias sociales y en ciencias naturales, se interesó por la divulgación científica (fue editor de la revista *Endeavour*, publicada por las *Imperial Chemical Industries*, donde aparecen también numerosos trabajos históricos) y fue autor de populares libros de texto de ciencias y de historia de la ciencia y la tecnología. Durante esta primera etapa, también colaboraron con la revista *Ambix* otros conocidos estudiosos de la alquimia como Gerard Heym, un especialista en el simbolismo alquímico que fue elegido *Honorary Foreign Secretary*, y Henry Ernest Stapleton (1878–1962), un profesor de química que comenzó a interesarse por la alquimia oriental cuando fue destinado a la India a principios del siglo XX. Allí formó un equipo de trabajo con un grupo de arabistas que le permitieron realizar la traducción y el estudio de diversos textos alquímicos árabes, muchos de ellos localizados en bibliotecas de la India. La línea de estudios sobre la historia de la alquimia ha seguido floreciendo hasta nuestros días, dando lugar a numerosas publicaciones. Ha aparecido recientemente una nueva revista (*Chrysopoeia*, 1987) que se publica en París y Milán por una sociedad para el estudio de la alquimia. En España, existe la revista electrónica *Azogue* y se ha organizado un importante congreso internacional que tendrá lugar en 2008.^[17]

Tras la muerte de su secretario F. Sherwood Taylor en 1956, la revista *Ambix* amplió su ámbito de estudio hasta la época de Dalton y obtuvo el apoyo de las *Imperial Chemical Industries*, lo que permitió asegurar una regularidad en la publicación que no se había dado hasta la fecha. A partir de 1965, la dirección pasó a manos de William Brock, un historiador de la ciencia contemporánea, especialista en la química del siglo XIX. Estas transformaciones apuntan el cambio de orientación de la revista *Ambix* que pasó a publicar numerosos trabajos de historia de la química moderna y con-

temporánea, aunque mantuvo un fuerte porcentaje de obras dedicadas a la historia de la alquimia.^[18]

Otros intentos de creación de revistas de historia de la química tuvieron menos fortuna. En 1948, Tenney L. Davis comenzó la publicación de la revista *Chymia*, de la que aparecieron once volúmenes con importantes trabajos de autores como Daumas, Bernard Cohen, Hooykaas, Duveen, Forbes, Guerlac, Leicester, etc. Su último número fue publicado en 1967 y, a partir de entonces, la revista fue asimilada por *Historical Studies in Physical Sciences* (1969-), que ya no estaba dedicada plenamente a la historia de la química. Más recientemente, ha aparecido la revista *Bulletin for the History of Chemistry*, publicada bianualmente por la *Division of History of Chemistry of the American Chemical Society*. Se trata de una publicación de reducido tamaño, donde aparecen artículos de muy diversa calidad y perspectivas, dirigidos, principalmente, a químicos o profesores de química. Un carácter mucho más divulgativo, pero con contribuciones de importantes especialistas en el área, lo ofrece el *Chemical Heritage Magazine*, publicado por esta institución norteamericana dirigida por Arnold Thackray. Mucho más especializados son los *Mitteilungen der Fachgruppe Geschichte der Chemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker*. Esta última revista contiene numerosos artículos originales interesantes pero su publicación no es regular. También cabe señalar aquí los congresos que el *Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica* realiza desde 1985 y que ha dado lugar a numerosos volúmenes colectivos. En Japón existe otra de las pocas revistas (*Kagakushi*) exclusivamente dedicadas a la historia de la química, editada por una sociedad japonesa para la historia de la química.^[19]

Como es lógico, se publican muchos artículos relacionados con la historia de la química en revistas de historia de la ciencia como *Annals of Science*, *Social Studies of Science*, *British Journal for the History of Science*, *Minerva*, *Centaurus*, *Endeavour*, *Perspectives on Science*, *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, *Public Understanding of Science*, *Revue d'Histoire des Sciences*, *History of Science*, *Science as Culture*, *Isis*, *Osiris*, etc. Y también en revistas dedicadas a la historia de la medicina (*Social History of Medicine*, *Medical History*, *Bulletin of the History of Medicine*, etc.) o la tecnología (*History and Technology*, *Technology and Culture*). Recientemente han surgido dos revistas dedicadas a la filosofía de la química que incluyen también trabajos históricos: *Foundations of chemistry* y *Hyle*.^[20]

Bases de datos y repertorios bibliográficos

Para conocer todas estas publicaciones es necesario recurrir a repertorios bibliográficos. La obra más completa hasta la actualidad ha sido publicada por la editorial Saur. Aunque pobremente editada, las publicaciones están organizadas por temas, biografías, instituciones y temas y permite realizar búsquedas de muy diverso modo.^[21] También resulta muy interesante la bibliografía que publica la revista *Hyle* en foma electrónica, donde aparecen revisiones historiográficas realizadas por reconocidos especialistas.^[22] Existen también frecuentes revisiones bibliográficas dedicadas a aspectos concretos como, por ejemplo, la historia de la bioquímica,^[23] la metalurgia,^[24] los instrumentos científicos^[25,26] o la revolución química.^[27] Por supuesto, también resulta de utilidad la consulta de la base de datos del *Chemical Abstracts*, si bien la

gran cantidad de trabajos históricos que se mencionan resulta difícil de manejar, al estar mezclados pequeños artículos de divulgación, textos conmemorativos, discursos académicos y obras de mayor rigor histórico.

Por ello, para conocer las publicaciones académicas más recientes se deben consultar bases de datos especializadas en historia de la ciencia. La más importante es la que publica la *History of Science Society* y que recoge, además de la bibliografía anual realizada por la revista *Isis*, la *Current Bibliography in the History of Technology* (publicada por la revista *Technology and Culture*), la *Bibliografia Italiana di Storia della Scienza* y la bibliografía de historia de la medicina publicada por la *Wellcome Library for the History and Understanding of Medicine*. Cubre desde 1975 hasta el presente y recoge información de algo más de 9400 revistas diferentes. En junio de 2007 contenía unos 267.000 registros bibliográficos (tesis, artículos, libros, actas de congresos, etc.). Es una herramienta de consulta indispensable para cualquier trabajo serio.^[28] Para las publicaciones españolas existe una bibliografía española de historia de la ciencia y de la técnica que, desde finales de los años ochenta, se ha venido publicando en la revista *Asclepio* y que actualmente es una base de datos con más de 17.000 registros.^[29] También existen bibliografías para otros países de nuestro entorno como Portugal.^[30]

Ante estas abrumadoras lista de publicaciones, resultan muy interesantes las revisiones historiográficas que ordenan esta literatura, con valoraciones y sugerencias para su lectura. Recientemente se ha publicado una buena revisión global de los estudios históricos sobre la química,^[31] así como estudios que recogen las últimas tendencias en la historia de la ciencia, como el publicado por Jan Golinski, recientemente reeditado.^[32]

Publicaciones científicas y ediciones de textos clásicos

Además de localizar los estudios sobre los temas que se desea investigar, los historiadores deben consultar textos del período elegido que deben ser previamente identificados y localizados. El primer paso consiste en conocer, por ejemplo, cuántas ediciones existen de una determinada obra, en qué año aparecieron, quién fue su autor y su editor, etc. Para ello existe toda una serie de repertorios bibliográficos que pueden ser consultados. Entre ellos destaca el trabajo de Poggendorff^[33] que comenzó su publicación a mediados del siglo XIX, así como las obras de Bolton^[34] y Ferguson.^[35] Mucho más completa y rigurosa, pero limitada al período de 1700 a 1860, es la realizada más recientemente por Cole.^[36] En muchos casos, los catálogos de grandes bibliotecas como la nacional francesa suele ser de gran utilidad. También lo son los catálogos colectivos como el de las universidades americanas o el del patrimonio bibliográfico español.^[37] Si se trata de buscar información sobre los artículos publicados en revistas del siglo XIX se deberá consultar el famoso *Catalogue of Scientific Papers* de la Royal Society.^[38]

Las primeras ediciones importantes de textos, correspondencia científica y artículos de investigación de autores clásicos de la historia de la química empezaron en el siglo XIX con la obra de Lavoisier y fueron continuadas por varios otros historiadores y químicos. Destaca la labor realizada por W. Kahlbaum entre 1897 y 1904, que dio lugar a los ocho volúmenes de sus *Monographien aus der Geschichte der Chemie* entre los que figuraban su estudio, junto con

Hoffman, acerca de la introducción de las ideas de Lavoisier en Alemania y varias biografías: Berzelius (por Söderbaum), Schönbein (Kahlbaum) así como, ediciones de correspondencia (Liebig-Schönbein, Liebig-Mohr) y escritos autobiográficos (Berzelius).^[39] Wilhelm Ostwald inició en 1889 la larga serie de *Klassiker der exakten Wissenschaften*. Karl Sudhoff también publicó numerosas ediciones de textos médicos, entre ellas las obras completas de Paracelso (14 volúmenes entre 1922 y 1933). En Inglaterra, el *Alembic Club of Edinburgh* publicó más de treinta textos clásicos de la historia de la química. En Francia, además de la labor de edición de textos alquímicos realizada por Berthelot y la continuación de las obras de Lavoisier, apareció una serie de *classiques de la découverte scientifique*, editada en París por Gauthier-Villars, que recogía memorias de investigación relacionadas con la "disolución química", los "pesos moleculares", las "leyes de los gases", "el aire y el agua", etc. También se editaron, dentro de esta colección, algunas obras de autores como Lavoisier, Mariotte, Palissy, Dumas, Wurtz, etc. Con la consolidación de la historia de la ciencia como disciplina académica se realizaron varias recopilaciones de textos, muchos de ellos dirigidos a la enseñanza pero que siguen resultando muy útiles.^[40,41]

En la actualidad, muchas de las ediciones de textos se publican en forma electrónica. Por ejemplo, todas las obras de Lavoisier se encuentran disponibles on-line gracias al proyecto Panopticon Lavoisier que dirige Marco Beretta.^[42] Existen muchas otras páginas de internet que ofrecen textos clásicos de historia de la ciencia online.^[43] También se publican periódicamente algunas buenas ediciones impresas de obras de la historia de la química. En nuestro país, por ejemplo, la Societat Catalana de Química ha iniciado la publicación de una serie de "clásicos de la química" comenzando por trabajos de Lewis,^[44] Mendeleiev,^[45] Van't Hoff y Le Bel.^[46]

Biografías

Los estudios biográficos de científicos del pasado tienen una larga tradición.^[47] Para iniciar una investigación en este terreno conviene consultar inicialmente un diccionario biográfico de calidad. Se ha mencionado ya la obra de Poggendorff,^[33] que contiene también datos biográficos muy valiosos, así como la enciclopedia de historia de la química de Partington,^[5] que, gracias a su excelente índice de nombres, puede ser empleada en este sentido. El mejor diccionario de biografías científicas es *Dictionary of Scientific Biography*, inicialmente editado por C.C. Gillespie, más tarde continuado por F.L. Holmes y, en la actualidad, en proceso de actualización y ampliación.^[48] Esta obra solamente recoge los autores considerados más importantes, por lo que, si se desea ampliar la información, se deberán utilizar otras obras. Existen también algunos diccionarios biográficos de químicos pero ninguno de una extensión tan general y con información tan completa como los mencionados.^[49] Algunas obras recientes están dedicadas a las mujeres que realizaron importantes contribuciones a la química.^[50,51] Resultan muy interesantes proyectos de ámbito estatal como la *Biographical Database of the British Chemical Community, 1880–1970*, impulsado por la Open University con el apoyo de la sociedad química británica.^[52] Lamentablemente, no se dispone de una obra semejante para los químicos españoles, por lo que hay que recurrir a obras con información anticuada o muy limitada.^[53,54,55,56] En estos

casos, los diccionarios biográficos generales son, como es lógico, de cierta utilidad. El *World Bio-graphical Index*, que recopila la información recogida en miles de diccionarios biográficos, permite acceder a más de tres millones de biografías de muchos países del mundo.^[57]

II. Centros de investigación y enseñanza

La situación de la enseñanza y la investigación de la historia de la química es muy diversa en cada país europeo, aunque existen numerosas tendencias comunes que han venido consolidándose en los últimos años.^[2] La más importante de ellas es la consolidación de la historia de la ciencia como una disciplina académica en muchas universidades, lo que favorece la existencia de cursos y grupos de investigación en esta área, donde se incluyen también trabajos especializados en historia de la química. Esta tendencia está produciendo la separación de las barreras disciplinares y la realización de estudios que integran cada vez más elementos pertenecientes a la historia de diversas ciencias con la historia de la medicina, la farmacia y la tecnología. Junto con esta tendencia persisten las obras de científicos o médicos en activo que realizan aportaciones a la historia de sus disciplinas. Como se ha visto ya, las aproximaciones, los problemas, los métodos de trabajo y los objetivos de cada uno de estos grupos difieren ostensiblemente, una situación que se ha agudizado en los últimos años, por lo que se han creado grupos de trabajo conjuntos para superar el problema.

Sociedades profesionales

Hemos comentado ya la historia de la *Society for the History of Alchemy and Chemistry* que edita la revista *Ambix* y organiza y coordina numerosas actividades relacionadas con el área.^[58] Otro de los grupos dedicados exclusivamente a la historia de la química es el *Working Party on the history of Chemistry* de la *European Association for Chemical and Molecular Sciences*. Su objetivo es reunir a historiadores de la química con químicos interesados por la historia. Realiza congresos cada dos años y numerosas actividades paralelas.^[59] Muchas sociedades químicas de países europeos y americanos tienen importantes grupos de historia de la química que también desarrollan gran cantidad de actividades de investigación y divulgación. Por ejemplo, en Gran Bretaña el *Historical Group of the Royal Society of Chemistry* organiza conferencias periódicas y numerosas actividades.^[60] En Francia, existe un *Club d'histoire de la chimie* que organiza actividades semejantes.^[61] En Italia, un *Gruppo Nazionale di Storia e Fondamenti della chimica* reúne a profesionales y amateurs en congresos celebrados cada dos años desde 1986. Las actas se publican en forma de libro gracias al apoyo de la Academia de Ciencias que, además, lleva adelante numerosos proyectos, como la digitalización de los archivos del químico italiano Stanislao Cannizzaro.^[62] La sociedad alemana de química, una de las más antiguas de Europa, tiene también un grupo de historia de la química (*Fachgruppe Geschichte der Chemie, Gesellschaft Deutscher Chemiker*) que publica una revista propia, organiza reuniones científicas y numerosas actividades sobre el patrimonio cultural de la química, entre ellas una interesante labor de recuperación de instrumentos antiguos.^[63] También son activos los grupos de historia de la química de las sociedades de química checa, húngara y búl-

gara. Esta última fundó recientemente un grupo para la investigación en historia y didáctica de la química.^[64] En EE.UU., la *American Chemical Society* ha sido una de las principales impulsoras de los estudios sobre historia de la química desde principios del siglo XX. En la actualidad, la *Division of History of Chemistry* de esta sociedad edita una revista (*Bulletin for the History of Chemistry*) y da apoyo a la *Chemical Heritage Foundation*, una de las organizaciones más importantes dedicadas a la historia de la química. Cuenta con una extraordinaria biblioteca en el centro de Filadelfia que ofrece desde su página web numerosos recursos electrónicos. También publica una revista, apoya varios proyectos de investigación y ofrece becas para estancias breves y largas en sus instalaciones.^[65]

Muchas de las sociedades antes mencionadas ofrecen premios dirigidos a reconocidos investigadores en el área o a jóvenes investigadores que comienzan sus primeros pasos. Algunos ejemplos son: *Edelstein Award for Outstanding Achievement in the History of Chemistry*, *Roy G. Neville Prize in Bibliography and Biography* (*Chemical Heritage Foundation*), *el Partington Prize* (ofrecido por la *Society for the History of Alchemy and Chemistry*), *Liebig-Wöhler-Freundschaft-Preis* (ofrecido por la sociedad alemana de química) o las *Dexter-Awards* que han premiado a los mejores historiadores de la química del siglo XX.^[66]

En el ámbito de la historia de la ciencia, la sociedad más importante es la *History of Science Society*, que organiza grandes congresos sobre el tema y publica la revista *Isis*, una de las más prestigiosas, junto con la bibliografía internacional sobre historia de la ciencia.^[67] En el seno de la *Division of History of Science and Technology of the International Union of History and Philosophy of Science*^[68] ha trabajado en los últimos años una comisión dedicada a la historia de la química contemporánea bajo la dirección de Christopher Meinel, la cual ha realizado varios congresos y mantiene una lista de correo (*chem-hist*).^[69] También existen importantes sociedades internacionales de historia de la tecnología^[70] o de historia de la medicina^[71,72] y de la farmacia,^[73] donde se realizan trabajos relacionados con la historia de la química. Otras sociedades tienen un marco geográfico más restringido o se limitan a ciertos temas. Recientemente se ha creado una sociedad europea de historia de la ciencia que reúne un gran número de sociedades nacionales y que ha tomado a su cargo la edición de la antigua revista *Centaurus*.^[74] Otro grupo de ámbito europeo dedicado a la historia de la ciencia es STEP (*Science and Technology in the European Periphery*). Se trata de un grupo de reciente creación (1999) que organiza reuniones cada dos años sobre temas relacionados con los países de la periferia científica europea (Portugal, Suecia, Hungría, Grecia, España, Italia, Polonia, etc.).^[75] En nuestro país, existen varias sociedades de historia de la ciencia, de la medicina y de la farmacia, algunas de las cuales publican sus propias revistas y organizan congresos de modo más o menos periódico. Se pueden seguir sus actividades a través del boletín de noticias *Conecta*.^[76]

Además de los ya mencionados, existen numerosos departamentos de historia de la ciencia en las universidades y centros de investigación europeos donde trabajan personas interesadas en la historia de la química. También hay programas de investigación de ámbito nacional o supranacional que impulsan actividades sobre el tema. Uno de los más importantes en los últimos años fue el desarrollado por la *European*

Science Foundation a mediados de los años noventa *The Evolution of Chemistry in Europe, 1789–1939*, con el objetivo principal de mejorar la imagen social de la química. El proyecto se estructuró en cuatro grandes secciones: *Communication in Chemistry* (con dos líneas de trabajo, una dedicada a la terminología, otra a los libros de texto), *Strategies of Chemical Industrialisation; Laboratories; The Making of the Chemist*. Se realizaron 12 sesiones de trabajo y conferencias finales, en las que participaron un total de 135 historiadores europeos, entre ellos 12 españoles, que dieron lugar a numerosas publicaciones.^[77]

Centros de investigación y enseñanza

Las personas que trabajan en historia de la química en Europa lo hacen, por lo general, en el marco de la Universidad o centros de investigación semejantes al CSIC. Un grupo importante trabaja en departamentos de historia y filosofía de la ciencia y, aunque tenga una formación inicialmente científica, ha realizado sus estudios de posgrado y su tesis doctoral en estas áreas. También se incluyen aquí licenciados en historia o en filosofía (y en otras áreas humanísticas pero en menor medida) que posteriormente se han especializado en historia de la química. El segundo grupo importante lo forman científicos en activo con interés en la historia que trabajan en departamentos de química (inorgánica, analítica, etc.). Su formación doctoral ha estado centrada, por lo general, en las áreas de investigación química pero, por diversas razones, han asumido la enseñanza de la historia o han realizado publicaciones en esta área. Finalmente, un tercer grupo está formado por profesores universitarios o de enseñanza secundaria, junto con investigadores en didáctica de las ciencias, que consideran que la historia de la ciencia es una herramienta muy útil para mejorar la enseñanza de las ciencias. Estos tres grupos condicionan los marcos institucionales en los que se enseña o se investiga la historia de la química en Europa. Y también permiten comprender por qué muchas de estas investigaciones permanecen inconexas, con poco contacto entre sí, porque sus autores pertenecen a contextos disciplinares e institucionales diferentes.

La enseñanza de la historia de la química tiene lugar en tres ámbitos principales: (a) los cursos de grado de la titulación en química (b) los cursos de posgrado o de máster en historia, filosofía y sociología de la ciencia (c) los cursos destinados a la formación de profesores de ciencias. Resulta sorprendente su escasa presencia en otros cursos de formación en humanidades. También hay un gran número de cursos públicos, fuera de cualquier programa oficial, organizados en muchas ciudades europeas.

Cursos de grado

Los cursos que se ofrecen a graduados o posgraduados en química son, por regla general, optativos y suelen denominarse "historia de la química", aunque también se imparten bajo la denominación de historia de la ciencia. Suponen, por lo general, entre 3 y 5 créditos (ECTS), pero la situación es muy diversa: Francia (Avignon, 3 ECTS); Suecia (Lund, 7,5 ECTS); Finlandia (Helsinki, 3 ECTS); Hungría (Budapest, 2 ECTS); Holanda (Utrecht, 1,5 ECTS; etc. En Amsterdam se denomina "química y sociedad" y en Austria (Viena; 3 ECTS) está dirigido a ingenieros químicos). En ocasiones, los cursos cubren temas más limitados. Por ejemplo, en la Universidad

de Halle se ofrece un curso sobre los premios Nobel de química (1968–1977) y un seminario de historia de la ciencia y de la medicina.^[78]

En nuestro país, alrededor de un tercio de las cerca de cuarenta universidades que ofrecen estudios de química incluyen cursos de historia de la química. Se trata, por lo general, de cursos de alrededor de 45 horas, optativos y situados en los primeros años de la carrera. Algunos ejemplos son: A Coruña (30 h), Barcelona (UAB) (45 h), Castelló (Jaume I) (45 h), La Laguna (45 h) Madrid (Universidad Complutense) (45 h), Málaga (45 h), Murcia (45 h), La Rioja (30 h), Valencia (45 h); Cádiz ("historia y metodología de la química") (60 h), Alcalá (60 h) ("química, historia y sociedad"). Algunas universidades ("Ramon Llull" (Barcelona), Tarragona, Zaragoza, etc.) ofrecen cursos de historia de la ciencia donde se incluyen temas de historia de la química. Esta situación se da también en otros países como Italia o Gran Bretaña, donde los cursos se imparten bajo el título de "historia de la ciencia" y están dirigidos a los estudiantes de ciencias en general, por lo que existen pocos cursos que se denominan "historia de la química". Así ocurre también en Suecia, donde la mayor parte de las universidades tienen departamentos de historia de las ideas (incluyendo las científicas) que ofrecen cursos de esta materia de alrededor de 30 ECTS dirigidos a estudiantes de primer ciclo.

En los cursos denominados de "historia de la química" se suele emplear los libros de texto de Bernadette Bensaude-Vincent e Isabelle Stengers^[4] y William Brock^[3] (traducidos a muchos idiomas), aunque en algunos casos también existen libros de texto escritos por los autores de cada país. Los profesores suelen ser profesores de química (que imparten asignaturas de química) o historiadores de la ciencia (que imparten otras asignaturas de historia).

Cursos de posgrado

La historia de la química tiene poca presencia en la formación de posgrado de los estudiantes de química (salvo en el caso de los futuros profesores de química que comentaremos más adelante). Sin embargo, está siempre presente, de un modo u otro, con mayor o menor relevancia, en los cada día más numerosos cursos de posgrado dedicados a la historia de la ciencia, la tecnología y la medicina, que existen tras la reforma de estudios iniciada con la declaración de Bologna. Algunos ejemplos se pueden encontrar en Portugal (Universidad de Lisboa); Italia (Universidad de Bologna); Noruega (Norwegian University of Science and Technology); Alemania (Universidad de Regensburg; la universidad de Stuttgart tiene un máster en Ciencia, Tecnología y Sociedad); Grecia (Atenas, máster en Filosofía e Historia de la Ciencia); Francia (Paris, Centre Koyré; la Universidad de Strassbourg, tiene un máster en "Ciencia, Tecnología y Sociedad"), etc. En las universidades británicas existen una gran cantidad de másters y cursos, muchos denominados "*History of Science, Technology and Medicine*". También hay que señalar aquí la formación de posgrado que ofrecen los museos de historia de la ciencia y de la tecnología, como el *Conservatoire des Arts et Métiers* de París o el *History of Science Museum* de la Universidad de Oxford, este último destinado al estudio de los instrumentos científicos antiguos. En España, el único curso de estas características es ofrecido desde el año 2006 por el *Centre d'Estudis d'Història de les Ciències* (CEHC)

(Universitat Autònoma de Barcelona) con el título "Ciencia, Historia y Sociedad".^[80]

En la mayor parte de estos cursos, los profesores son historiadores de la ciencia y dirigen sus lecciones a estudiantes que realizarán una futura especialización en esta área o en temas cercanos (divulgación científica, didáctica de las ciencias, museología, etc.).

Formación del profesorado

Se ha señalado ya en el anterior apartado la importancia otorgada a la historia en la enseñanza de las ciencias desde los inicios de la química como disciplina. Esta situación queda reflejada en numerosos cursos de historia incluidos en centros de formación de profesores de enseñanza secundaria en toda Europa. Por ejemplo, en Italia, la Universidad de Turín ofrece cursos en historia de la química, así como en otros aspectos de la historia de la ciencia para los futuros profesores de ciencias.^[81] En muchos países, los cursos de historia de la ciencia son obligatorios para los futuros profesores de ciencias. Por ejemplo, en la Universidad de Ljubljana (Eslovenia), el curso de historia de la química que se ofrece para estudiantes de grado (7,5 ECTS) es obligatorio para los estudiantes que siguen el programa "Educación Química". Una situación similar podemos encontrar en muchas universidades checas, francesas (Lyon 1, ENS, Orsay), alemanas (Halle, Bremen), noruegas (Trondheim) o polacas (Cracovia). Por ejemplo, en la universidad de Halle - Wittenberg se ofrece un curso especial de historia de la química para las personas que siguen el "Spezialkurs für Lehramtskandidaten". En la Universidad de Oldenburg, existe un importante grupo que trabaja en la replicación de experimentos científicos clásicos y también hay cursos dedicados a la enseñanza, sobre todo en el caso de la física. En Bulgaria, como ya ha sido señalado, una recientemente creada sociedad pretende impulsar las relaciones entre historia de la química y enseñanza.^[64]

Otros cursos

Existe un gran número de cursos y seminarios especializados que son organizados por centros de investigación como el Max-Planck Institute de Berlín^[82] o el centro Koyré de París.^[83] Otros cursos y seminarios están dirigidos a un público más amplio, aunque pueden tratar también de temas avanzados en la historia de la química. Algunos ejemplos son las conferencias que periódicamente organiza el *Club d'histoire de la chimie* en París; o *Memosciences* en Bélgica, o la *Royal Society of Chemistry* en Inglaterra, etc.

Además, muchos cursos de historia de la medicina y de la farmacia incluyen largos apartados dedicados a la historia de la química. Otra área muy relacionada es la historia de la tecnología o de la industria. Por ejemplo, en la Freiberg Bergakademie (Alemania), el centro de historia de la ciencia y de la tecnología ofrece cursos sobre historia de la industria, historia del medioambiente, arqueología industrial, etc. que incluyen muchas cuestiones relacionadas con la historia de la química.^[84]

Son muy pocos los cursos sobre historia de la química que se imparten en facultades de humanidades pero existen muchos los casos en los que forma parte de cursos generales o especializados de química (química orgánica, química física, etc.). Otra modalidad nos la ofrece la Universidad de Oxford, donde

muchos estudiantes realizan su tesis de grado ("Part II thesis") sobre temas relacionados con la historia de la química.

Conclusiones

La historia de la química se imparte en Europa en tres contextos educativos principales: la formación de futuros químicos, la preparación del profesorado de ciencias y la enseñanza de posgrado de historia de las ciencias. Estas tres áreas reflejan también las principales tradiciones relacionadas con la historia de la química que hemos comentado en nuestro primer artículo. Como señalábamos allí, la plena consolidación de la historia de la ciencia como disciplina académica ha abierto nuevas posibilidades pero también ha introducido un distanciamiento entre las diversas comunidades interesadas en la historia de la química, el cuál sólo podrá ser superado con nuevos espacios de diálogo y proyectos de trabajo conjunto. Hemos podido comprobar que, desde los orígenes de la química, la historia ha estado asociada con esta disciplina, tanto en la enseñanza como en la investigación. En realidad, es difícil imaginar una disciplina científica desprovista de memoria histórica. La historia ha estado, está y probablemente estará presente en la formación de los estudiantes de química. La cuestión clave es el tipo de conocimientos históricos que se adquiere en las facultades de química. Si se pretende el rigor académico, e ir más allá de las anécdotas, los epitafios y las celebraciones, deberá aceptarse la necesidad de impulsar las investigaciones en historia de la química y encontrar un acomodo adecuado para estos conocimientos en el currículo de ciencias químicas. En este sentido, hemos comprobado que las sociedades de química europeas han jugado un papel fundamental en los últimos años, tanto a través de cursos públicos de historia de la química, proyectos de investigación o actos conmemorativos como mediante las ediciones de textos clásicos o diversas actuaciones dirigidas a la conservación del patrimonio científico (instrumentos científicos, archivos, etc.). En nuestro país, la Real Sociedad Española de Química y la Societat Catalana de Química han impulsado recientemente proyectos semejantes: cursos de verano de historia de la química, un programa de historia de la química, la celebración del año Mendeléiev, ediciones de textos, etc. Sin embargo, la situación dista mucho de ser idónea o comparable a otros países de nuestro entorno. Todavía son muchas las lagunas en lo que respecta al conocimiento de la historia de la química de nuestro país, la conservación y restauración de nuestro patrimonio científico o la catalogación de las bibliotecas y los archivos relacionados con la historia de la química. Al igual que en el pasado, las sociedades de química deberán jugar un papel destacado en la construcción de la memoria histórica de la comunidad química.

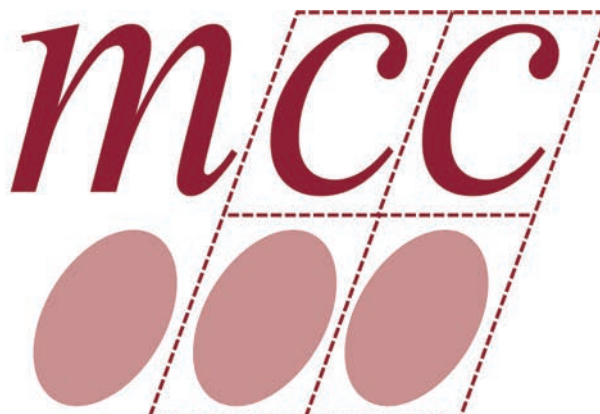
Agradecimientos

Queremos agradecer a todas las personas que han enviado información para realizar este artículo y que, lamentablemente, no podemos mencionar aquí. Se trata en su mayoría de profesores de historia de la química que imparten esta enseñanza en diversas universidades europeas. Sus nombres aparecen en el informe completo que se ha publicado.^[2] Esperamos que este artículo sirva para reforzar los vínculos entre todos ellos y mejorar los intercambios de experiencias, las discusiones y los proyectos conjuntos.

Bibliografía

- [1] J. R. Bertomeu Sánchez; A. García Belmar, *Ann. Quím.* **2008**, *104*(1), 56–63.
- [2] J. R. Bertomeu (ed), *Teaching history of chemistry in Europe*, Valencia, **2007**. <http://www.euchems.org/binaries/Nov07TeachingHistReport_tcm23-108306.pdf> (Consultado 14/05/2008).
- [3] B. Bensaude-Vincent; I. Stengers, *Historia de la química*, Addison-Wesley, Madrid, **1997**.
- [4] W. H. Brock, *Historia de la química*, Alianza Editorial, Madrid, **1998**.
- [5] J. R. Partington, *A History of Chemistry*, Macmillan, London, **1961–70**, 4 vols.
- [6] C. Priesner; K. Figala (eds.), *Alquimia. Enciclopedia de una ciencia hermética*, Herder, Barcelona, **2001**.
- [7] D. Lindberg; R. Numbers (eds.) *The Cambridge History of Science*, Cambridge University Press. Volume 7, The Modern Social Sciences (Edited by Theodore M. Porter, Dorothy Ross, **2003**); The Modern Physical and Mathematical Sciences (Edited by Mary Jo Nye, **2002**); Eighteenth-Century Science (Edited by Roy Porter, **2003**); Early Modern Science (edited by Katharine Park, Lorraine Daston, **2006**).
- [8] D. Cardwell, *Historia de la tecnología*, Alianza Editorial, Madrid, **2001**.
- [9] J. M. López Piñero, *Historia de la medicina*, Albor Libros, Madrid, **2005**.
- [10] J. Heilbron (ed.), *The Oxford Companion to the History of Modern Science*, Oxford University Press, New York, **2003**.
- [11] I. McNeil, *An Encyclopedia of the History of Technology*, Routledge, London, **1996**.
- [12] W. F. Bynum; R. Porter (eds.), *Companion Encyclopedia of the History of Medicine*, Routledge, London and New York, **1993**.
- [13] W. F. Bynum; R. Porter (eds.), *Diccionario de historia de la ciencia*, Herder, Barcelona, **1986**.
- [14] R. C. Olby, *Companion to the History of Modern Science*, Routledge, London, **1996**.
- [15] <http://www.ehu.es/proman/documents/20070327ProgramaHistoriaQuimicaVersionDefinitivaMarzo20071.pdf>. [consultado el 5 de septiembre de 2007 al igual que el resto de documentos electrónicos que se citan a continuación].
- [16] F. S. Taylor, *The Alchemist: Founders of Modern Chemistry*, Schuman, London, **1949**. Fue reeditada en varias ocasiones y existe traducción al castellano.
- [17] <http://www.revistaazogue.com/>
- [18] W. A. Smeaton, *Ambix* **1987**, *34* (1–2), 1–4; 57–62.
- [19] M. Beretta et al. (eds.), *Journals and History of Science*, Leo Olschki, Firenze, **2003**, pp. 57–75.
- [20] <http://www.uv.es/~bertomeu/material/museo/enlaces4.htm> (ofrece una lista de revistas de historia de la ciencia).
- [21] V. Wehefritz; Z. Kovats, *Bibliography on the History of Chemistry and Chemical Technology, 17th to the 19th century*, K.G. Saur, München, **1994**.
- [22] <http://www.hyle.org/service/biblio.htm>
- [23] J. S. Fruton, *Selected bibliography of biographical date for the history of biochemistry since 1800*, American Philosophical Society, Philadelphia, **1977**.
- [24] P. M. Molloy, *The History of Metal Mining and Metallurgy. An Annotated Bibliography*, Garland, New York & London, **1986**.
- [25] *Scientific Instrument Commission. SIC Bibliography*. http://www.sic.iuhps.org/in_bibrm.htm.
- [26] *Comissió d'Instruments Científics*: www.uv.es/comic
- [27] <http://www.uv.es/bertomeu/revquim/biblio.htm>.
- [28] <http://eureka.rlg.org/Eureka/zgate2.prod>
- [29] <http://161.111.141.93/hcien/>
- [30] C. Tavares; H. Leitao, *Bibliografía de História da Ciência em Portugal 2000-2004*, Centro de História das Ciências, Lisboa, **2006**.
- [31] G. K. Roberts; C.A. Rusell (eds.), *Chemical History: Reviews of the Recent Literature*, Royal Society of Chemistry, London, **2006**.
- [32] J. Golinski, *Making Natural Knowledge. Constructivism and the History of Science*, University Of Chicago Press, Chicago, **2005**, 2nd ed.
- [33] J. C. Pogendorff, *Bibliographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften...*, Akademie Verlag, Leipzig; Barth; Berlin, **1863**.
- [34] H. C. Bolton, *Select Bibliography of Chemistry, 1482–1892*, Smithsonian Institution, Washington, **1894–04**.
- [35] J. Ferguson, *Bibliotheca Chemica...* Maclehorse, Glasgow, **1906**.
- [36] W. Cole, *Chemical Literature 1700–1860: A Bibliography*, Mansell Publishing, London and New York, **1988**.
- [37] <http://www.uv.es/~bertomeu/enlaces.htm>
- [38] Disponible en <http://www.bnf.fr>.
- [39] W. Kahlbaum, *Monographien aus der Geschichte der Chemie herausgegeben von Dr. ..., J. A. Barth, Leipzig, 1897–1904*.
- [40] M. P. Crosland, *The science of matter. A historical survey*, Penguin Books, Harmondsworth, **1971**.
- [41] H. M. Leicester; H. S. Klickstein, *A Source Book in Chemistry, 1400–1900*, University Press, Cambridge, **1952**. H. M. Leicester, *Source Book in Chemistry, 1900–1950*, University Press, Cambridge, **1968**.
- [42] <http://moro.imss.fi.it/lavoisier/>
- [43] <http://www.uv.es/~bertomeu/enlaces.htm>
- [44] G. N. Lewis, *L'atòm i la molècula*, SCQ, Barcelona, (Clàssics de la Química; 1), **2004**.
- [45] D. I. Mendeléiev, *La relació entre les propietats dels elements i llur pes atòmic*, Barcelona, SCQ, **2005** (Clàssics de la Química; 2).
- [46] S. Alvarez (ed.), *Els àtoms en l'espai. Escrits sobre estereoquímica de Van't Hoff i Le Bel*, SCQ, Barcelona, **2007** (Clàssics de la Química; 3).
- [47] J. L. Richards (ed.), *Biography in the History of Science*, *Isis* **2006**, *97* (2), 302–330.
- [48] C. C. Gillespie, *Dictionary of Scientific Biography*, Charles S. Sons, New York, **1970–78**.
- [49] D. Abbott (ed.), *The Biographical Dictionary of Scientists: Chemists*, Peter Bedrick Books, New York, **1983**.
- [50] L. S. Grinstein; R. K. Rose; M. H. Conn, *Women in Chemistry and Physics: A Biobibliographic Sourcebook*, Greenwood, Westport, **1991**.
- [51] M. F. Rayner-Canham; G. W. Rayner-Canham, *Women in Chemistry. Their Changing Roles from Alchemical Times to the Mid-Twentieth Century*, New York, **1998**.
- [52] <http://www.open.ac.uk/ou5/Arts/chemists/index.htm>.
- [53] J. M. López Piñero et al. (eds.), *Diccionario histórico de la Ciencia Moderna en España*, Península, Barcelona, **1983**.
- [54] R. Roldán Guerrero, *Diccionario biográfico y bibliográfico de autores farmacéuticos españoles*, Gráficas Valera, Madrid, **1958–76**.

- [55] E. Maffei; R. Rúa Figueroa, *Apuntes para una Biblioteca española de libros, folletos y artículos, impresos y manuscritos, relativos al conocimiento de las riquezas minerales y a las ciencias auxiliares*, J. M. Lapuente, Madrid, 1871–72.
- [56] <http://www.rah.es/diccBiografico.htm>
- [57] <http://www.saur-wbi.de/english/aboutthe/page01.htm>
- [58] <http://www.ambix.org/>
- [59] <http://www.euchems.org/Divisions/History/index.azp>
- [60] <http://www.chem.qmul.ac.uk/rschg/>
- [61] <http://www.sfc.fr/GrHist/Grhist.htm>
- [62] <http://www.accademiax1.it/GNFSC/> y <http://www.accademiax1.it/Archivi/Cannizzaro/default.php>
- [63] <http://www.gdch.de/strukturen/fg/geschichte.htm>
- [64] B. V. Toshev, A New Society in Bulgaria, History of Science Society Newsletter 2006 July, p. 19.
- [65] <http://www.chemheritage.org/>
- [66] A. Ihde, The History of the Dexter Award. Part I-IV, *Bulletin for the History of Chemistry* 1989, 1–4.
- [67] <http://www.hssonline.org/>
- [68] <http://ppp.unipv.it/dhs/>
- [69] http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/phil_Fak_I/Philosophie/Wissenschaftsgeschichte/CHMC.htm
- [70] <http://www.historyoftechnology.org/>
- [71] <http://www.bium.univ-paris5.fr/ishm/eng/>
- [72] <http://www.sshm.org/hh>
- [73] <http://www.govi.de/iggp.htm>
- [74] <http://www.eshs.org/>
- [75] <http://www.uoa.gr/step>
- [76] <http://www.dsp.umh.es/conecta/>
- [77] A. García Belmar, La evolución de la química en Europa (1789–1939), *Cronos* 1999, 1, 31–40.
- [78] <http://www.physik.uni-halle.de/Fachgruppen/history/index.html>
- [79] P. J. Campos *Informe presentado en las primeras jornadas de historia de la química* Logroño, 2006. Agradecemos al autor habernos permitido utilizar este informe.
- [80] <http://einstein.uab.es/suab237w/eng/default.htm>
- [81] http://www.sis-piemonte.it/aree_dsp/04_scien/04_scien.htm
- [82] <http://www.mpiwg-berlin.mpg.de/en/index.html>
- [83] <http://www.koyre.cnrs.fr>
- [84] <http://www.wiwi.tu-freiberg.de/iwtg/index.htm>



Máster y Doctorado en Cristalografía y Cristalización

Programa Oficial de Posgrado de la UIMP

Preinscripción: 19 Mayo - 16 Julio, 2008

Plazo matrícula: 21 Julio - 10 Septiembre, 2009

Becas disponibles para matrícula y viajes/manutención a través del CSIC y La Factoría. Más información en:

- Secretaría de Alumnos de Postgrado UIMP (915 920 600) alumnosposgrado@uimp.es, <http://www.uimp.es>
- Departamento de Postgrado y Especialización CSIC (915 855 402) dpe@csic.es, <http://www.csic.es/postgrado/>
- Factoría Española de Cristalización (958 181 643) <http://lafactoria.lec.csic.es/mcc>



Noticias de la RSEQ

Premios de la RSEQ 2008

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

• Premio a la Investigación y Medalla de la RSEQ



Patrocinado por FEIQUE

Prof. Pablo Espinet, de la Universidad de Valladolid, por sus aportaciones al entendimiento de los mecanismos de reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio y por sus desarrollos en el campo de las moléculas inorgánicas y organometálicas con propiedades de cristal líquido.

Datos biográficos: Pablo Espinet, natural de Borja (Zaragoza), se doctoró en Ciencias Químicas por la Universidad de Zaragoza (1975) con la dirección del Prof. Rafael Usón, realizando estudios posdoctorales en la Universidad de Sheffield (1977–78) con el Prof. Peter Maitlis. Tras desempeños académicos en Zaragoza, San Sebastián y Sheffield es, desde 1986, catedrático de Química Inorgánica en la Universidad de Valladolid, donde actualmente dirige el Instituto Universitario CINQUIMA.

Es en Valladolid donde se produce la evolución desde sus primeros trabajos sobre fluoroaril derivados de paladio, desarrollados en Zaragoza con el Profesor Juan Forniés, hacia un objetivo diferente, que conecta aquella química organometálica con la síntesis orgánica y la química física orgánica en el estudio de mecanismos de procesos catalizados por paladio. Los derivados de paladio con arilos fluorados se convierten, así, en herramienta de estudio de las reacciones de Heck y de Stille –dos de los procesos más utilizados en síntesis orgánica– dado que proporcionan tres ventajas fundamentales: permiten aislar y estudiar separadamente intermedios de reacción, lentifican las velocidades de reacción y posibilitan su seguimiento por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{19}F . Los desarrollos del grupo de Espinet en el campo de los cristales líquidos han sentando algunos principios del diseño molecular de cristales líquidos con moléculas inorgánicas y organometálicas, demostrando la posibilidad de originar mesofases desde geometrías moleculares poco propicias, y produciendo las primeras mesofases colestéricas y los primeros cristales líquidos ferroeléctricos de este tipo.

Esta labor investigadora se ha plasmado en algo más de 200 publicaciones científicas, capítulos en obras enciclopédicas –tales como Comprehensive Organometallic Chemistry I y III, Encyclopedia of Inorganic Chemistry I y II– y varios capítulos en libros especializados.

Pablo Espinet, ha sido Presidente del Grupo Especializado de Química Organometálica de la Real Sociedad Española de Química (2000–2005). En esa época el número de socios del grupo creció espectacularmente, contribuyendo significativamente a la renovación de la Sociedad en un momento de cierto letargo. Entre otras responsabilidades cabe destacar que ha sido miembro del Comité Asesor para la Evaluación Nacional de la Actividad Investigadora y de la Subcomisión de Ciències de la Agència per a la Qualitat del Sistema Universitari de Catalunya y es Secretario General de la Confederación de Sociedades Científicas de España (COSCE) desde su constitución. Ha sido también miembro del Dalton Council de la Royal Society of Chemistry y forma parte actualmente del *Advisory Board de European Journal of Inorganic Chemistry*. El profesor Espinet ha recibido anteriormente otros premios y distinciones científicas: Iberdrola de Profesores Visitantes (1998); Iberdrola de Ciencia y Tecnología 2001; El Norte de Castilla (modalidad Ciencia y Tecnología) 2001; Premio de Investigación Científica y Técnica de Castilla y León 2004; y, este mismo año, Premio Elhuyar-Goldsmidt de la Sociedad Alemana de Química 2008.

• Premios de Áreas de Química



Química Física

Patrocinado por Fundación 3M

Prof. Agustí Lledós, de la Universidad Autónoma de Barcelona, por sus aportaciones al estudio de la reactividad organometálica mediante técnicas computacionales

Datos biográficos: Agustí Lledós nació en Barcelona en 1955. Realizó sus estudios de Licenciatura en la Universidad Autónoma de Barcelona, donde presentó su Tesis Doctoral, dirigida por el Prof. Juan Bertrán, en 1984. Realizó una estancia postdoctoral en la Universidad de París-Sur, Orsay, bajo la supervisión del Profesor Yves Jean (1985–1986). En este periodo se inició en el estudio teórico de compuestos de metales de transición. A su vuelta se reincorporó a la Universidad Autónoma de Barcelona, de donde es catedrático de Química Física desde el 1994. En la UAB fundó un grupo de investigación dedicado a la aplicación de la Química Computacional en el campo de la química organometálica y la catálisis homogénea, que ha jugado un papel importante en la difusión de la Química Computacional dentro de la comunidad organometálica española. El objetivo general de su investigación ha sido obtener un conocimiento detallado de las reacciones organometálicas y los procesos de catálisis homogénea mediante la combinación de técnicas experimentales y modelaje computacional. Con esta idea, un aspecto destacado en su investigación ha sido siempre la cooperación con grupos experimentales con el objetivo de solucionar problemas reales, planteados por estos grupos experimentales. Estas colaboraciones han dado lugar a un número elevado de publicaciones conjuntas con prestigiosos grupos experimentales. Ha participado en numerosos proyectos de investigación nacionales y europeos y es coautor de más de doscientas publicaciones. Ha dirigido catorce tesis doctorales e impartido numerosas conferencias en congresos nacionales e internacionales. En el 2004 recibió la Distinción para la Promoción de la Investigación de la Generalitat de Catalunya.



Química Inorgánica
Patrocinado por Keraben

Prof. María Vallet Regi, de la Universidad Complutense de Madrid, por sus aportaciones a la investigación, desarrollo y aplicaciones de biomateriales cerámicos

Datos biográficos: María Vallet se doctoró en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid. Ha ocupado puestos de Chercheur Associé, Maitre de Conférences, Chercheur Associé de C.R. 1^a classe y Professeur Associé de la Université J. Fourier del Institute National Polytechnique de Grenoble (Francia) y ha sido Profesor Invitado en el National Institute for Research in Inorganic Materials, Tsukuba (Japón) y en el Structural Chemistry Department, Universidad de Estocolmo, Suecia. Desde 1990 desempeña la Cátedra de Química Inorgánica en la Facultad de Farmacia de la UCM desde donde ha introducido por vez primera en las licenciaturas de Farmacia e Ingeniería de Materiales la asignatura Biomateriales, y un curso de doctorado interuniversitario con la UAM.

Su extensa labor investigadora, marcada por un claro enfoque multidisciplinar, se ha plasmado en alrededor de 500 publicaciones científicas, la mayoría en el área de Ciencia de Materiales con particular interés en el estudio de la reactividad de los sólidos, de sus transiciones orden-desorden y de la caracterización por difracción de electrones y microscopía electrónica de alta resolución de óxidos mixtos con potenciales propiedades superconductoras, magnéticas, eléctricas y catalíticas y a la obtención de biomateriales cerámicos para su aplicación en traumatología, maxilofacial y estomatología. Es pionera en dos importantes líneas de investigación en biocerámicas: la liberación controlada de moléculas biológicamente activas en matrices mesoporosas ordenadas de sílice y la aplicación de estas matrices en regeneración de tejidos óseos y el científico español más citado en el ISI web of knowledge en la última década en el área de Ciencia de Materiales.

Es Académica de número de la Real Academia de Ingeniería, Medalla LII y Premio Franco-Español 2000 de la Société Française de Chimie. Fue Vicepresidenta de la RSEQ desde julio de 1999 hasta abril 2007. Ha sido organizadora de congresos y miembro de numerosos comités nacionales e internacionales. Ha impartido 25 conferencias plenarias y/o invitadas en congresos internacionales y 130 conferencias invitadas en distintas Universidades y Centros de Investigación.



Química Orgánica
Patrocinado por Janssen Cilag España

Prof. Miguel Á. Miranda, de la Universidad Politécnica de Valencia, por sus estudios de interacciones fármaco-biomolécula en los estados excitados

Datos biográficos: Miguel Ángel Miranda Alonso nació en Albacete en 1952. Obtuvo el grado de Licenciatura en Ciencias Químicas por la Universidad de Valencia (1974) y el de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad Autónoma de Madrid (1978); el trabajo experimental de la Tesis lo realizó en el Instituto de Química Orgánica General del CSIC, Madrid. Tras realizar una estancia post-doctoral en la Universität des Saarlandes (con Heinz Dürr), se incorporó al Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Valencia como Profesor Titular en 1984. Durante un año (1986–1987) realizó otra estancia postdoctoral en la Universität Würzburg, con una beca Humboldt trabajando en colaboración con Waldemar Adam. En 1990 obtuvo una plaza de Catedrático en la Universidad Politécnica de Valencia, participando en la puesta en marcha del Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, del que es actualmente Vicedirector.

Su labor investigadora se centra en el campo de la fotoquímica orgánica, tanto en los aspectos fundamentales (mecánicos y preparativos) como en las aplicaciones fotobiológicas y fototecnológicas. Ha dirigido 30 tesis doctorales, ha publicado más de 300 artículos científicos y ha impartido más de 50 conferencias plenarias o invitadas en Congresos, Universidades y Centros de Investigación españoles y extranjeros. Ha sido Presidente del Grupo Especializado de Fotoquímica de la RSEQ (1995–1999), así como Secretario (1997–2001) y Presidente Electo (2007–) de la European Society for Photobiology. Ha desempeñado el cargo de Editor Asociado de la revista Photochemistry and Photobiology, el órgano oficial de la American Society for Photobiology (1997–2002). También ha sido Chairman de Congresos nacionales e internacionales, como el 17th International Conference on Radical Ions (Peñíscola, 2000), el XX IUPAC Symposium on Photochemistry, (Granada, 2004) o el IV Congreso de Fotoquímica (Gandía, 1999). Recientemente (septiembre 2007), recibió el Honda-Fujishima Lectureship Award, de la Japanese Photochemistry Association, por sus estudios sobre el uso de estados excitados como herramientas en química bioorgánica.



Ingeniería Química
Patrocinado por la Fundación 3M

Prof. Juan J. Rodríguez, de la Universidad Autónoma de Madrid, por sus aportaciones en ingeniería química, catálisis y química ambiental

Datos biográficos: Juan José Rodríguez Jiménez obtuvo el grado de Licenciado en Ciencias Químicas, en la Especialidad de Química Técnica, por la Universidad Complutense de Madrid en 1973. Se doctoró en Química Industrial en dicha Universidad, en 1977. En 1979 obtuvo la plaza de profesor Adjunto de Química Industrial y Proyectos en la misma y en 1983 se incorporó, como Profesor Agregado de Química Industrial, a la Universidad de Málaga, en la que ha sido Catedrático de Ingeniería Química desde 1983 hasta 1998 y ocupó el cargo Vicerrector de Investigación durante dos años. En febrero de 1998 se trasladó a la Universidad Autónoma de Madrid, en la que es Catedrático de Ingeniería Química desde esa fecha. Ha sido Research Assistant Professor en la Universidad de Vanderbilt (Tennessee), durante el curso académico 1980–81 y posteriormente (curso 1991–92) Visiting Professor en esa misma Universidad. En 1992 fue Visiting Scientist en la Pennsylvania State University. Ha pertenecido a diversos comités científicos nacionales e internacionales y ha sido Coordinador de las áreas de Tecnología Química y Tecnología del Medio Ambiente en la Agencia Nacional de Evaluación y Prospectiva (1987–90) y Gestor de los Subprogramas de Ciencia y Tecnología Química y de Tecnología del Medio Ambiente del Plan Nacional de I+D+i (2002–2005).

Ha desarrollado su labor docente e investigadora en los campos de la Ingeniería Química y la Ingeniería del Medio Ambiente. Como investigador ha trabajado en el desarrollo de técnicas avanzadas para el tratamiento de aguas residuales industriales, con especial énfasis en los últimos años en el empleo de procesos catalíticos en dicho campo, así como en la depuración de efluentes gaseosos. Su labor investigadora incluye también el estudio de vías de aprovechamiento termoquímico de ligninas y residuos lignocelulósicos, orientadas fundamentalmente hacia la obtención de materiales carbonosos. Ha dirigido una veintena de Tesis Doctorales, ha publicado más de un centenar de artículos científicos y participado en varios libros. Entre otros, es co-autor y coordinador de: "Los residuos peligrosos: Caracterización, tratamiento y gestión" (Síntesis, 1999), "La Ingeniería Ambiental. Entre el reto y la oportunidad" (Síntesis, 2002) y "Hacia un uso sostenible de los recursos naturales" (UNIA, 2008).



Química Analítica
Patrocinado por RSEQ

Prof. Miguel de la Guardia, de la Universidad de Valencia, por sus aportaciones a la aplicación de procedimientos cromatográficos y espectrométricos en química analítica y en los campos de FTIR, NIR y Raman

Datos biográficos: Miguel de la Guardia (1953, Tetuán (Marruecos) España), es licenciado en Química (1976) y doctor en Química (1979) por la Universidad de Valencia y catedrático de esta Universidad desde 1991. Ha publicado hasta ahora más de 400 trabajos en el área de Química Analítica de los que 338 están referenciados por la ISI web of Science, habiendo recibido 3.610 citas. Su índice h es de 28 y se siente responsable, o corresponsable, de las 29 tesis doctorales dirigidas. Su grupo de investigación, SOLINQUIANA (Soluciones e Innovación en Química Analítica) en el que trabaja junto a Agustín Pastor, Salvador Garrigues, María Luisa Cervera y Ángel Morales, es un águila de cinco cabezas.

Inició sus trabajos en el área de la Espectrometría Atómica y de allí pasó a la Espectrometría Molecular y la Cromatografía. Sus mejores aportaciones lo han sido en el terreno de la preparación de muestras (digestión y extracción asistida por microondas) de la especiación no cromatográfica y de la automatización (FIA y conmutación). Se siente particularmente orgulloso de haber desarrollado la técnica de análisis cuantitativo por IR en fase vapor y de proponer en 1995 el concepto de métodos de análisis ambientalmente sostenibles, incorporando en los métodos mecanizados una etapa de detoxificación o reciclaje en línea de los residuos.

Ha impartido conferencias invitadas en numerosas universidades españolas así como en Francia, Alemania, Italia, Brasil, Venezuela, Marruecos, Turquía, China, Noruega, UK, EE UU, Colombia, Egipto, Uruguay, Argentina, Suiza y Bélgica y recibido en su laboratorio investigadores de Brasil, India, China, Venezuela, Italia, Francia, Alemania, Austria, Marruecos, Argelia, Irán, Irak y Egipto.

Recientemente, ha sido condecorado por el Gobierno Francés como Caballero de la Orden de las Palmas Académicas y está nominado al premio Jaime I de protección del Medio Ambiente.



Química y Medio Ambiente
Patrocinado por DuPont

Prof. Juan J. Lucena, de la Universidad Autónoma de Madrid, por sus aportaciones al estudio de sistemas suelo-planta

Datos biográficos: Juan José Lucena Marotta nació en Salamanca (1960). Realizó sus estudios de Licenciatura (1982) en la UCM y la UAM y su Tesis Doctoral (1986) en la UAM. Acabada su Tesis Doctoral, se trasladó con una beca Fulbright a Estados Unidos, Colorado State University. Obtuvo diferentes posiciones en la Universidad Autónoma de Madrid, donde actualmente es Catedrático de Química Agrícola (2006). Ha disfrutado de otras becas (OTAN-Senior en University of Wisconsin-Madison; Intercampus en la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, México; MEC en ARS-USDA, Maryland).

Su labor investigadora se concretó inicialmente en el estudio de la dinámica de metales pesados en el sistema suelo-planta, pero su labor principal, ya desde su doctorado, se centra en el estudio de los fertilizantes de micronutrientes, principalmente quelatos de hierro. Ha colaborado en el diseño y síntesis (junto con el grupo de Química Bioorganometálica de la UCM) de nuevas moléculas, su caracterización (tanto analítica como de especiación y reactividad química en distintos sistemas naturales) y estudios de eficacia a nivel agrícola. Ha contribuido de manera decisiva al conocimiento de la relación entre estructura y efectividad, que ha permitido desarrollar nuevos quelatos más eficaces y de alta pureza, compatibles con el medio ambiente. Bajo esa óptica últimamente viene desarrollando investigaciones que permitan dilucidar los parámetros químicos que indiquen una mayor efectividad de complejos naturales, tanto en su aplicación al suelo como directamente en su penetración foliar.

Ha publicado más de ciento treinta trabajos de investigación y diversos capítulos de libro. Es inventor en cuatro patentes internacionales. Ha sido y es consultor del Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, de las Comunidades Europeas, de AENOR y de CEN. Varios métodos analíticos Europeos de quelatos han sido desarrollados en su laboratorio. Igualmente es tutor de la cátedra de patrocinio UAM-Syngenta de "Fertilizantes de Micronutrientes" y ha dirigido numerosos proyectos con financiación pública así como por diferentes empresas.

Ha sido impulsor del Máster Oficial en Química Agrícola de la UAM y ha dirigido once Tesis Doctorales y un gran número de tesis de licenciatura, DEAS y tesis de Máster. Además, es miembro de diferentes Sociedades Científicas y censor de numerosas revistas científicas.

• Premios de Investigadores Noveles



Dra. Carmen García Ruiz, de la Universidad de Alcalá de Henares, por sus aportaciones en química analítica.

Datos biográficos: Carmen García Ruiz nació en Alcaudete (Jaén) en 1974. Se licenció en Ciencias Químicas por la

Universidad de Jaén y obtuvo el Doctorado Europeo (con Premio Extraordinario) en la Universidad de Alcalá de Henares en 2001, dirigida por la Prof. M^a Luisa Marina. Durante 2002–2003 estudió la detección espectrométrica de compuestos quirales en la Universidad de Oviedo en el grupo del Prof. Alfredo Sanz Medel y en la Vrije Universiteit (Holanda), como becaria Marie Curie, en el grupo del Prof. Cees Gooijer. En 2004 se reincorporó al grupo de la Prof. Marina como investigadora Ramón y Cajal. Obtuvo el premio de jóvenes investigadores de la Universidad de Alcalá en 2006 y comenzó a realizar investigaciones en el campo químico-forense en 2007 en el Instituto Universitario de Investigación en Ciencias Policiales.



Dra. Cristina Nevado, de la Universidad de Zürich, por sus aportaciones en síntesis orgánica.

Datos biográficos: Cristina Nevado Blázquez nació en Madrid en 1977. Realizó su tesis doctoral en la Universidad Autónoma

de Madrid bajo la supervisión del Profesor Antonio M. Echavarren, obteniendo el título de Doctor en Ciencias Químicas con Premio Extraordinario en el año 2004 por su trabajo basado en el desarrollo de nuevas reacciones de arenos y enol éteres con alquinos catalizadas por metales de transición. Durante su tesis doctoral realizó una estancia en la Universidad de Tokio con el Prof. Eiichi Nakamura.

En diciembre de 2004 se incorporó al grupo del Profesor Alois Fürstner en el Max Plank Institut für Kohlenforschung en Alemania, donde trabajó en la síntesis total del lejimalide B, un macrólido con potente actividad anticancerígena. En mayo de 2007 comenzó su carrera independiente como Assistant Professor en el Instituto de Química Orgánica de la Universidad de Zürich.



Dr. Eugenio Vázquez, de la Universidad de Santiago de Compostela, por sus aportaciones en química biológica.

Datos biográficos: Eugenio Vázquez Sentís (1973) se licenció en Química por la

Universidad de Santiago en 1996, donde realizó el doctorado dirigido por el Prof. José Luis Mascareñas trabajando en el diseño de péptidos para el reconocimiento específico de ADN. Realizó el postdoctorado con la Prof. Barbara Imperiali (MIT) entre 2001 y 2004 con una beca de la Human Frontier Science Program, que le otorgó posteriormente el Career Development Award (2005). Durante esta etapa trabajó en el desarrollo de herramientas químicas para el estudio de sistemas biológicos complejos, en concreto, en el diseño y síntesis de sensores fluorescentes y fosfopéptidos enmascarados. Se reincorporó en 2005 como investigador Ramón y Cajal a la Universidad de Santiago, donde continúa su labor investigadora. Desde el año 2007 está habilitado para Profesor Titular.



Dr. Ricardo Castarlenas, del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC-Universidad de Zaragoza, por sus aportaciones en química organometálica.

Datos biográficos: Ricardo Castarlenas Chela nació en Estadilla (Huesca) en 1973.

Se licenció en Ciencias Químicas en la Universidad de Zaragoza, donde presentó en 2001 su Tesis Doctoral bajo la dirección del Prof. Miguel Ángel Esteruelas sobre síntesis y reactividad de compuestos organometálicos. Entre 2001 y 2004 realizó una estancia posdoctoral con un contrato europeo Marie Curie en la Universidad de Rennes-1 (Francia), trabajando en el grupo del Prof. Pierre Dixneuf, donde desarrolló catalizadores homogéneos de rutenio para la metátesis de olefinas. Posteriormente, se reincorporó al grupo del Prof. Esteruelas con un contrato I3P del CSIC y, más tarde, con un contrato Ramón y Cajal, donde continúa realizando su labor investigadora en el campo de la catálisis homogénea mediante compuestos de rutenio y osmio.



• Premio Elhuyar-Goldschmidt

Prof. Dr. Klaus Müllen del Max-Planck-Institute for Polymer Research en Mainz, por sus aportaciones a la química de nuevos materiales funcionales

Datos biográficos: Klaus Müllen was born in 1947 in Cologne (Germany). He studied chemistry at the University of Cologne and received his Ph.D. from the University of Basel (Switzerland) in 1972. After obtaining his *Habilitation* at the ETH Zürich in 1977, he moved as Professor to the University of Cologne in 1979, and then to the University of Mainz (Germany) in 1983. He became a Scientific Member of the Max-Planck-Society and one of the directors at the Max-Planck-Institute for Polymer Research in Mainz, position he has held since 1989. Since 2008 he has been the President of the German Chemical Society.

He is member of the Editorial Board of several prestigious journals, such as *Chemistry of Materials*, *Chemistry Letters*, and *Accounts of Chemical Research*, and Editor of *Synthetic Metals* and *Polymer Bulletin*. Currently, he is Associate Editor of the *Journal of the American Chemical Society*. Among his professional duties, he has been a member of the Evaluation Committee of Chemistry Departments in Germany, Switzerland and the Netherlands. Furthermore, he was awarded with Lectureships in universities of Belgium, France, Germany, U.K., USA, Japan, Canada, China, and Israel, and with prizes such as the Max-Planck-Research-Prize (1993), and the Science Award of the "Stifterverband" (2003). He has been a member of the German Academy Leopoldina since 1999.

His broad research interests range from new polymer-forming reactions, including methods of organometallic chemistry, multi-dimensional polymers with complex shape-persistent architectures, materials for lithium or hydrogen storage, molecular materials with liquid crystalline properties for electronic and optoelectronic devices to the chemistry and physics of single molecules, nanocomposites and biosynthetic hybrids. His work has led to the publication of over 1,100 papers and he is one of the most cited authors in his field.



• Premio Catalán-Sabatier

Prof. Gérard Férey, del CNRS/Universidad de Versailles, por sus aportaciones a la química de materiales y del estado sólido

Datos biográficos: Gérard Férey was born in 1941 in Bréhal (France). He studied chemistry at the universities of Caen and Le Mans, where he received his Doctorat d'Etat in 1977. He was successively Professor at the Institute of Technology at Le Mans University (1967–1988 and 1992–1995), then deputy Director of the Chemistry Department of CNRS (1988–1992) before creating in 1996 the Institut Lavoisier in the new University of Versailles on demand of CNRS and the Ministry of Education. He was nominated as Professor at the Institut Universitaire de France in 1999. He is currently the President of the French National Committee of Chemistry and the Vice-President of the French Chemical Society.

His fields of research concerned first the magnetic frustration of 3d transition metal fluorides (Le Mans) and, since 1992, the global approach of inorganic and hybrid micro- and mesoporous solids (*synthesis, structures, mechanisms of formation, structural prediction, multifunctionalities*) in Versailles. This unique strategy makes he recognized as one of the three best international experts in this field, in particular for the discovery of the first crystallized mesoporous hybrid frameworks (MIL-101). Elected as a member of Academia Europaea (1994), of the French Academy of Sciences (2003), he has received many international awards (Grand Prix IFP of the French Academy, A. von Humboldt Award (Germany (2004)), C.N.R. Rao Prize (India (2005) Clearfield Award (AT&M College Station USA (2007)), Eyring Award (Arizona State University (USA) (2008)), and recently the Lecture Award of the Chemical Society of Japan (2008). He is the author of more than 450 publications in scientific journals of high impact (*h* factor 49), close to 100 plenary lectures in international meetings and 5 patents. He belongs to several Editorial Boards of scientific journals and was during ten years the Editor-in-Chief of *Solid State Sciences*.



• Premio González-Ciamician

Prof. Maurizio Prato, de la Universidad de Trieste, por sus aportaciones a la química de fullerenos y nanotubos

Datos biográficos: Maurizio Prato was born in Lecce, in Southern Italy, in 1953 and studied chemistry at the University of Padova, where he was appointed Assistant Professor of Organic Chemistry in 1983. He then moved to Trieste as an Associate Professor in 1992 and was promoted to Full Professor in 2000. He spent a postdoctoral year in 1986–87 at Yale University working with Prof. Samuel J. Danishefsky and was a Visiting Scientist in 1992–93 at the University of California, Santa Barbara, in the group of Prof. Fred Wudl. He was Professeur Invité at the Ecolé Normale Supérieure, Paris, June–July 2001.

His research focuses on the functionalization chemistry and solubilization of carbon nanostructures (mainly fullerenes and carbon nanotubes, but also nanooxions, nanohorns and graphene). His major achievements include the development of chemi-

cal technologies for improving the systematic implementation of fullerenes and carbon nanotubes in materials science and medicinal chemistry. His scientific contributions have been recognized by National awards including: Federchimica Prize (1995, Association of Italian Industries), the National Prize for Research (2002, Italian Chemical Society), and an Honor Mention from the Rector of the University of Trieste in 2004.

He is a member of the International Advisory Board of Chemical Communications, member of the Editorial Board of NANO and Fullerenes and Carbon Nanostructures. He was Chairman of the Editorial Board of the Journal of Materials Chemistry (Royal Society of Chemistry) from 2003 to 2006.

La Facultad de Químicas de la Universidad de Castilla la Mancha se une a la celebración del año de la Ciencia con la construcción de un sistema periódico "gigante" (Ciudad Real, 21/12/2007)



El rector de la Universidad de Castilla La Mancha, Ernesto Martínez Ataz, acompañado del vicerrector del Campus de Ciudad Real y Cooperación Cultural, Francisco Alía Miranda y del decano de la Facultad de Ciencias Químicas, Antonio Antiñolo García, inauguró el pasado 21 de diciembre la tabla periódica "gigante", que la Facultad ha construido a lo largo de 2007 para conmemorar el Año de la Ciencia.

La construcción del sistema periódico ha sido coordinada por el profesor titular de Química Inorgánica Rafael Fernández Galán y ha contado con la colaboración de la mayor parte de los miembros de la Facultad de Químicas. Para la puesta en marcha de la idea se ofreció a la comunidad universitaria de la UCLM la posibilidad de "apadrinar" un elemento. De este modo, cada profesor o grupo de profesores se encargaron de suministrar el material y la información del elemento por ellos elegido.

El montaje consiste en un conjunto de celdillas con unas dimensiones totales de 4,2 x 2,5 m y completamente iluminada con leds. Cada celdilla corresponde a un elemento y está etique-

tada con su nombre, símbolo, número y peso atómico, además, en ella se exponen muestras del propio elemento, alguna de sus combinaciones o cualquier aplicación que lo identifique.

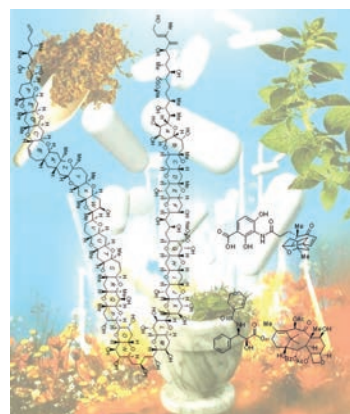
Este sistema periódico está acompañado de un montaje interactivo, en un ordenador con pantalla táctil, que informa sobre cada uno de los elementos químicos: su descubridor, valencias, propiedades, posición en la tabla, así como juegos y tests. Esta iniciativa permite acercar la química a colegios e institutos, así como a toda la comunidad académica y la sociedad en general.

Con esta nota queremos invitar a visitarnos a todo aquel que se sienta atraído por la contemplación de los elementos químicos y sus combinaciones, ya que podrá percibir la química como constituyente de la naturaleza y su cercanía en nuestra vida cotidiana.

Remitido por: **Antonio Antiñolo García** y **Rafael Fernández Galán**

Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Castilla la Mancha

Jornada de Presentación del Grupo Especializado de la RSEQ *Química de los Productos Naturales* (Madrid, 11/02/2008)



El Grupo Especializado Química de Productos Naturales de la RSEQ surge en el año 2006, como resultado del convencimiento de una inmensa mayoría de los químicos de productos naturales (PN) de España de la necesidad de potenciar y tratar de desarrollar esta especialidad en el ámbito de la Química. La causa por la cual se puso en marcha, hay que buscarla en el deterioro de la imagen del químico de PN, en el sentido de ser un químico rutinario e incapaz de abordar retos científicos innovadores y por la tanto de aportar nuevos des-

cubrimientos a la Sociedad. Pensando de forma contraria y sobre la base de la herencia recibida de generaciones anteriores, con la aportación de científicos relevantes en universidades y centros del CSIC que muchos tenemos "in mente", creemos que el nivel actual de nuestros grupos de PN, es puntero en líneas de investigación de la máxima actualidad. Por eso y por la rápida evolución en los últimos años de las técnicas de investigación en PN, pensamos que el siglo XXI puede contemplar un fuerte resurgir de la Química de PN.

Permítanme exponerles algunas consideraciones que justifiquen este convencimiento, centrándome en el descubrimiento de nuevos fármacos, uno de los aspectos que dio título a la jornada de presentación del grupo y que puede extrapolarse al de plaguicidas, perfumes, cosméticos, colorantes alimentarios etc. En primer lugar la Química Combinatoria como herramienta para creación de nuevos cabezas de serie, mediante pequeñas moléculas de síntesis, no ha mostrado la eficacia deseada en la

última década. En segundo lugar, las dificultades derivadas de la lentitud y laboriosidad para obtener nuevos PN interesantes para el descubrimiento de fármacos desde organismos desconocidos químicamente, está siendo superada por avances notables tecnológico-instrumentales, tanto en los aspectos de separación de moléculas, como en la capacidad y rapidez para la elucidación estructural. En tercer lugar, la capacidad intrínseca de los PN como nuevos cabezas de serie no ha sido superada por ningún otro tipo de moléculas. Sobre este particular se publican revisiones periódicamente y entre los años 1981–2002 de las cerca de 900 pequeñas moléculas puestas en el mercado como fármacos, más del 60% están inspiradas en PN. De ellas considerando dos tipos de enfermedades importantes hoy en día, los anticancerígenos y antimicrobianos de origen natural superan el 60%.

¿Qué ocurre en la actualidad cuando surgen brotes de tuberculosis resistentes o infecciones fúngicas rebeldes? ¿Cómo se diseñan nuevas cabezas de serie? Desde que en la década de los noventa del siglo XX, irrumpió con fuerza la Química Combinatoria apoyada con cálculos computacionales y la robótica, se crearon numerosas librerías de compuestos bioactivos, muchos pasaron a fármacos, pero ninguno ha sido cabeza de serie "de novo".

Los PN son resultado de la coevolución de las especies, altamente específicos y efectivos hacia productos de genes con los cuales han coevolucionado. Para el hombre es incierto que se hayan originado PN específicos como consecuencia de una selección natural, contra objetivos moleculares originados por enfermedades. Entonces, en general, podríamos pensar que los PN como no son el resultado de una coevolución con proteínas humanas, "a priori" tienen la misma habili-

dad que los sintéticos para resolver enfermedades. Sin embargo, tenemos cerca el ejemplo de la eficacia de los PN para el tratamiento de infecciones, resultado en algunos casos de la guerra ecológica microbiana. En general, cualquier PN de plantas, microorganismos etc, se debe de originar por interacción con biomoléculas (todos tienen que poseer bioactividad, y por lo tanto no hay PNs inútiles como se creía hasta hace poco tiempo). En ese sentido es importante hacer constar que muchos aspectos del metabolismo de organismos complejos como el humano, son similares a los de otros más sencillos unicelulares. El genoma humano es compartido en buena medida con otros organismos, por eso compuestos originados para interactuar con determinadas proteínas de un hongo, pueden llegar a ser útiles para el hombre.

Las proteínas tienen elementos conservativos que son los "dominios". En el hombre su número oscila entre 600–8000. Muchas proteínas aunque puedan ser muy diferentes son estructuralmente parecidas, incluso los "dominios catalíticos" pueden ser similares. Esta forma de similitud puede ser explotada, para desarrollar inhibiciones enzimáticas basadas en la estructura de un PN. Si un PN se une a un dominio, es el punto de partida para el origen de una cabeza de serie.

En conclusión, los PN que han sido generados por la evolución para interactuar con receptores, llevan ventaja frente a otros para el descubrimiento de fármacos, pues estos receptores no son muy diferentes de las proteínas humanas.

Remitido por: **Alejandro Fernández Barrero**
Presidente del Grupo Especializado Química de
Productos Naturales

Tercera reunión de la red europea de jóvenes químicos (EYCN)

El pasado mes de marzo tuvo lugar en la residencia de estudiantes del CSIC la tercera reunión de la red europea de jóvenes químicos (EYCN-EuChems), que fue organizada conjuntamente por la Real Sociedad Española de Química (RSEQ) y la Sociedad Española de Química Analítica (SEQA). Este encuentro contó con la participación de 31 delegados de diferentes sociedades europeas de química. En esta ocasión la EYCN (European young chemists network) celebró su primer aniversario con un importante crecimiento, ya que siete nuevas sociedades de química fueron aceptadas como miembros de la organización, entre las que cabe destacar a la española ANQUE. Actualmente, la EYCN cuenta con veinte sociedades europeas miembro y una sociedad afiliada (American Chemical Society).

El principal objetivo de esta reunión fue la puesta en común de las diferentes actividades que cada sociedad o sección joven realiza en su país. Este objetivo se alcanzó mediante presentaciones orales de los diferentes proyectos por parte de los delegados de cada sociedad que asistieron al encuentro. Otro objetivo importante desarrollado en esta reunión fue la puesta en marcha de la página web www.eycn.eu, donde jóvenes químicos de toda Europa podrán encontrar información sobre eventos organizados por la EYCN, así como ofertas de empleo y becas.

En la mayoría de los países asistentes a esta reunión los jóvenes constituyen su propio grupo dentro cada sociedad. Esta sección o grupo joven dirige sus actividades especialmente a los químicos jóvenes y a las necesidades de los jóvenes que se están planeando su futuro dentro del campo de la química. En el caso de la RSEQ, actualmente hay 900 socios jóvenes (mayo 2008), que actualmente forman parte de los diferentes grupos especializados ya constituidos en la

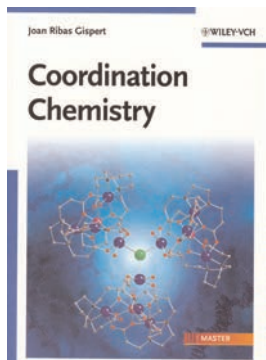


Participantes en la tercera reunión de la EYCN (Madrid, 19–21 marzo).

RSEQ. Es voluntad de la Junta de Gobierno de la RSEQ la creación de un grupo especializado de jóvenes que se centre en las actividades y necesidades de los jóvenes químicos socios de la RSEQ. Está previsto que la constitución de este nuevo grupo tenga lugar durante el desarrollo del V Simposio de investigadores jóvenes a celebrar en Santiago de Compostela en la primera quincena de noviembre. Durante el desarrollo de este simposio se podrán presentar las diferentes candidaturas que serán votadas por los socios jóvenes de la RSEQ asistentes al simposio y que finalizará con la elección de una junta directiva para este nuevo grupo especializado de socios jóvenes de la RSEQ.

Remitido por: **Juan Luis Delgado**
Tesoroero de la EYCN

Publicado el libro *Coordination Chemistry* del profesor Joan Ribas (Wiley-VCH, marzo de 2008)



Autor: Joan Ribas Gispert
 Título: Coordination Chemistry
 Editorial: Wiley-VCH, Weinheim
 1ª edición, marzo 2008
 600 páginas
 Libro de texto
 ISBN-10: 3-527-31802-X
 ISBN-13: 978-3-527-31802-5
 Información adicional:
<http://tinyurl.com/6otetz>



El profesor Joan Ribas, catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Barcelona, ha publicado recientemente el libro de texto en lengua inglesa *Coordination Chemistry*. Al igual que su libro *Química de Coordinación* publicado en 2000, es un texto que está dirigido fundamentalmente a los

estudiantes que ya tienen unos fundamentos elementales de Química Inorgánica, Química Orgánica, Espectroscopia, Teoría de grupos y Química Cuántica. Está pensado, por consiguiente, no tanto para alumnos de grado sino, especialmente, para alumnos de especialidad y/o posgrado. Es un libro muy recomendable para un máster. Consta de 17 capítulos divididos en cuatro partes y 3 apéndices, que completan 600 páginas. Hay que resaltar los capítulos de la cuarta parte por su novedad y actualidad. Cada uno de los capítulos finaliza con una extensa y selecta bibliografía.

Las diferencias más importantes que ofrece este libro respecto al publicado en el año 2000 son:

- 1) Hay dos nuevos capítulos esencialmente descriptivos (5 y 6) sobre complejos polinucleares sin enlace metal-metal

(Capítulo 5) y con enlace metal-metal (Capítulo 6).

- 2) El efecto de las distorsiones Jahn-Teller (primer y segundo orden) no se trata en un capítulo aparte, sino que está incorporado al Capítulo 3 titulado "Stereochemistry and Distortions in Coordination Compounds".

- 3) La Teoría del Campo Cristalino y Acoplamiento Espín-Orbita están refundidos, procurando desarrollar un tratamiento matemático más sencillo, pero más claro para el alumno. Los aspectos que precisan mayor soporte matemático se recogen en un apartado especial en la Sección de problemas.

- 4) Se han reducido los dos capítulos sobre Magnetismo Molecular (sistemas mononucleares y sistemas polinucleares) de la versión castellana a un único capítulo en la versión inglesa, en el que se da más énfasis al magnetismo de complejos polinucleares y sus aplicaciones.

- 5) Se ha modificado el tratamiento sobre la llamada Química de Coordinación Supramolecular, volviendo más a los orígenes y poniendo especial énfasis en su aspecto dinámico.

- 6) Ha aumentado la extensión del capítulo de Fotoquímica (y Fotofísica) de los compuestos de coordinación.

- 7) Se ha incluido un tema dedicado a la Ingeniería Cristalina y esqueletos metal-orgánicos (MOFs, en inglés) (Capítulo 16).

- 8) Se ha añadido un capítulo sobre Bioinorgánica, destacando los aspectos más estrechamente relacionados con la Química de Coordinación (Capítulo 17).

- 9) Por la necesidad de limitar el libro a 600 páginas, se ha suprimido el capítulo sobre la Química de Coordinación de los lantánidos, aunque se citan en los capítulos sobre esteoquímica y fotoquímica.

Remitido por: **Pascual Román**
 Departamento de Química Inorgánica
 Universidad del País Vasco

Margarita Altable premio a la mejor Tesis Doctoral 2006–07 de la Sección Territorial de Madrid



El pasado día 11 de abril de 2008 tuvo lugar, en el salón de actos del edificio departamental II de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología de la Universidad Rey Juan Carlos (RJC), el acto de entrega del premio a la mejor Tesis Doctoral de la Sección Territorial de Madrid correspondiente al curso 2006–07. El acto estuvo presidido por el Vicerrector de Investigación de la Universidad RJC, Prof. Rafael van Grieken Salvador, acompañado por el Director de la Escuela, Prof. José Antonio Calles, y la Presidenta de la

Sección Territorial de Madrid de la Real Sociedad Española de Química, Prof. Otilia Mó Romero. La ganadora de esta edición del premio, creado por la Sección Territorial de la Comunidad de Madrid de la RSEQ, fue la Dra. Margarita Altable Sánchez, cuyos directores de Tesis Doctoral son el Profesor Nazario Martín León y el Dr. Ángel Martín Domenech. En el acto, además de la entrega del premio a la Dra. Altable, el Dr. José Sancho Royo, consultor de investigación del centro de tec-

nología de Repsol-YPF, impartió la conferencia titulada: "Catalizadores de poliolefinas de centro único: contribución de la investigación académica e industrial en su descubrimiento, desarrollo e innovación".

Cabe destacar que esta es la 5ª edición del premio a la mejor Tesis Doctoral de la Sección Territorial de Madrid y que, en todas sus ediciones, han concurrido un promedio de 10 tesis doctorales de un altísimo nivel, lo que da idea de la calidad de la investigación química en la Comunidad de Madrid, y que anticipa un futuro ciertamente prometedor. Desde la Sección Territorial y la RSEQ, queremos por tanto felicitar no solamente a los galardonados, sino también a todos los presentados y a sus directores por la labor realizada. Los premiados en ediciones anteriores han sido:

En la 1ª edición, el acto de entrega del galardón se celebró en la Universidad de Alcalá de Henares, siendo la premiada la Dra. Cristina Aragoncillo Abanades dirigida por el Prof. Benito Alcaide Alañón y el Dr. Pedro Almendros Requena.

En la 2ª edición, el acto se celebró en la Universidad Autónoma de Madrid, siendo la premiada la Dra. Marta Rodríguez Rivero dirigida por el Prof. Juan Carlos Carretero González.

En la 3ª edición, el acto se celebró en el Instituto de Química Orgánica del CSIC, siendo los premiados *ex-aequo* la Dra. Inés Corral Pérez dirigida por el Prof. Manuel Yáñez Montero y el Dr. Israel Fernández López dirigido por los Profs. Miguel Ángel Sierra y M.ª José Mancheño Real.

En la 4ª edición, el acto se celebró en la Universidad Complutense de Madrid, siendo el premiado el Dr. Manuel Temprado Morena dirigido por los Drs. María Victoria Roux Arrieta y Rafael Notario Bueno.

Remitido por: **Otilia Mó Romero**
Presidenta de la Sección Territorial de Madrid

Entrega del Premio "Calidad e Innovación Docente" del Consejo Social de la Universitat de València al Proyecto de Innovación Educativa de Primer Curso de la Facultat de Química (Valencia, 21/05/2008)



Luis E. Ochando muestra el Diploma del premio a la "Calidad e Innovación Docente".

El pasado día 21 de mayo, y durante la XIV Jornada Universidad-Sociedad celebrada en la sede de la Fundación Universidad-Empresa (ADEIT), tuvo lugar la entrega de los Premios del Consell Social de la Universitat de València en su decimocuarta edición. Estos premios reconocen la labor y el trabajo de aquellas entidades o personas que trabajan para acercar y fortalecer las relaciones entre la Universitat de València y su entorno socioeconómico.

El acto de entrega de los Premios fue presidido por el Presidente de la Generalitat Valenciana, D. Francisco Camps, por el Rector de la Universitat de València, D. Francisco Tomás y por el Presidente del Consell Social, D. Carlos Pascual. Asimismo, asistieron al acto los máximos representantes del ámbito universitario, empresarial y de la Administración. Entre dichas personalidades, cabe destacar la asistencia de los Consellers de Educación, Bienestar Social y de Industria, Vicerrectores, profesores y decanos de la Universitat de València, los Presidentes de la Cámara de Comercio, de Feria Valencia y de la Confederación Empresarial Valenciana, así como los máximos responsables de diferentes empresas radicadas en la Comunidad Valenciana.

Cabe resaltar que la novedad en esta edición es el Premio "Calidad e Innovación Docente", un galardón creado recientemente con el objetivo de reconocer e incentivar la excelencia de la función docente, que ha sido concedido al Proyecto de Innovación Educativa (PIE) de primer curso de la Facultat de Química de la Universitat de València. En concreto, la iniciativa que ha merecido el Premio "Calidad e Innovación Docente" ha sido todo el conjunto de actividades que, bajo el epígrafe "Trabajos en Equipo en formato mini-simposio", se vienen realizando en primer curso desde el año 2003-04 y que el año pasado desarrollaron, de manera coordinada, los profesores José Ramón Bertomeu Sánchez, Rosa García-Lopera, Luis E. Ochando Gómez y Rosendo Pou Amérigo.

El proyecto de Innovación Educativa de primer curso, entre sus muchos objetivos, trata de impulsar una educación centra-

da en el estudiante que le permita un aprendizaje continuo a lo largo de la vida y una adaptación a la pluralidad cultural de nuestro espacio europeo. Este impulso se realiza con nuevas metodologías de trabajo como el aprendizaje cooperativo, activo y participativo. Dentro de estas herramientas de trabajo, la actividad premiada es una de las mejores valoradas por los estudiantes del PIE de primer curso. De todos los aspectos que conforman la iniciativa,* hay tres que cabe destacar de modo especial: en primer lugar, que las actividades se diseñan, se llevan a cabo y se evalúan de manera coordinada por profesores de diferentes asignaturas, departamentos y centros, hecho de enorme relevancia para lograr una educación de calidad centrada en el aprendizaje. En segundo lugar, que la iniciativa consta de una serie de actividades que hacen posible el desarrollo de múltiples competencias e incluso la educación en valores y actitudes. En tercer lugar, que el grado de implicación de los alumnos ha sido muy elevado, de tal manera que han sido invitados a presentar la iniciativa en diversos foros, analizar su utilidad y a difundir la experiencia, cometidos para los cuales han mostrado también una gran disponibilidad.

El Premio fue recogido por el coordinador del PIE, Prof. Luis E. Ochando, en nombre del resto de profesores del mismo. En su alocución agradeció el Premio y reconoció la labor de otros colaboradores, necesarios para el buen desarrollo de la actividad, como la Técnico de Laboratorio Dña. Teresa Climent y Dña. Maribel Lluna, del Personal de Administración y Servicios. También agradeció el impulso proporcionado al PIE desde el órgano de dirección de la Facultat, en especial por parte del Decano Prof. José Mª Moratal y del Vicedecano de Estudios Prof. Juan José Borrás. Finalmente, hizo extensivo el Premio al resto de PIEs del centro, agradeciendo especialmente su colaboración, estímulo y asistencia al acto a las coordinadoras de los PIEs de segundo y tercer curso de la Licenciatura en Química, Profs. Margarita Parra, Mª Teresa Picher y Amparo Cháfer.

Remitido por: **Rosa García-Lopera y Rosendo Pou Amérigo**
Facultat de Química de Valencia

* L. E. Ochando, R. Pou, R. García-Lopera, J. R. Bertomeu, *An. Quím.* **2008**, 104(2), 135-139.



Componentes del PIE de la Facultat de Química

Noticias científicas relevantes

Hydrogenación catalítica de alquinos. ¿Sólo un fenómeno superficial?

La hidrogenación catalítica de alquinos en fase heterogénea se sabe que es un fenómeno que se produce en la superficie del catalizador, pero un estudio reciente llevado a cabo por Detre Teschner y colaboradores en el Instituto Fritz Haber de Berlín (Alemania), pone de manifiesto que en este proceso influyen además las diferentes capas que se encuentran por debajo de la superficie del catalizador, en este caso paladio.

En concreto, mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y análisis de activación rápido gamma (PGAA), se ha comprobado que la hidrogenación de alquinos puede darse de modo selectivo conduciendo a la formación de alquenos o, sin selectividad, resultando en la obtención del correspondiente alcano (*Science* **2008**, 320, 86–89). Inicialmente, la hidrogenación se produce muy rápidamente dando lugar a alquenos que incluso se fragmentan, ya que los átomos de hidrógeno de la superficie son tan energéticos que se adicionan tanto a alquenos como alquinos sin selectividad alguna. Sin embargo, a medida que el proceso avanza, los fragmentos de hidrocarburos producidos desplazan al hidrógeno en las diferentes capas del catalizador, y a partir de ahí se forman alquenos de modo selectivo (Figura 1).

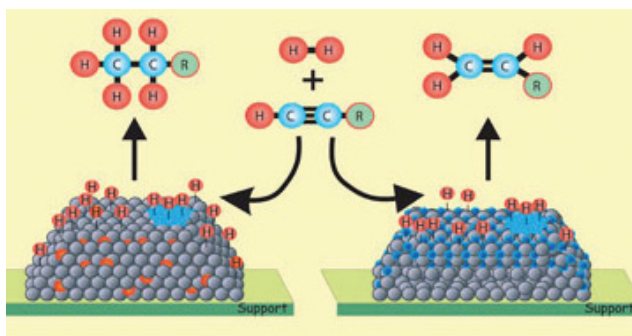


Figura 1. Hidrogenación catalítica de alquinos sobre la superficie de un catalizador de paladio. En una etapa inicial (izquierda) se produce la formación de alcanos, mientras en una etapa posterior de la reacción se produce la formación selectiva de alquenos (derecha).

En este nuevo estudio, se demuestra que no es suficiente estudiar tan sólo la superficie del catalizador, y el papel determinante que juegan otras capas del mismo en el fenómeno de hidrogenación catalítica heterogénea.

Radios atómicos actualizados

El concepto de radio atómico se emplea en química estructural y cristalografía de rayos-X para dar una idea del tamaño de un átomo en una molécula o en un cristal, y para estudiar el establecimiento de interacciones enlazantes o no-enlazantes entre átomos. Sin embargo, cuando El Prof. Santiago Álvarez y sus colaboradores en la Universidad de Barcelona estaban considerando interacciones de tipo metal-metal en diferentes estructuras, descubrieron la existencia de destacadas imprecisiones, inconsistencias e incluso la ausencia de datos para metales importantes como el níquel, paladio, platino u oro, para los que se daban valores estándar de alrededor de 1,50 Å.

Con objeto de proporcionar datos contrastados y fiables sobre los radios atómicos de diferentes átomos que van desde el hidrógeno al curio (número atómico 96), los investigadores

de la Universidad de Barcelona han analizado 228.000 distancias de enlace experimentales obtenidas de la base estructural de Cambridge (CSD) y refinado las distancias atómicas obtenidas para distintos elementos, comenzando por el carbono, nitrógeno y oxígeno (Figura 2). A partir de estos datos, han determinado los valores para el resto de los elementos basados en las distancias de enlace a carbono, nitrógeno u oxígeno (*Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838).

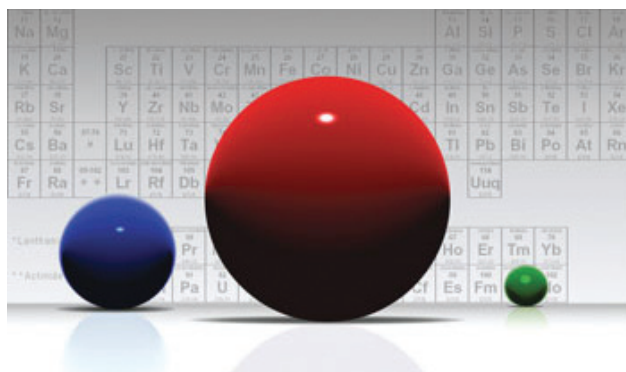


Figura 2. Los valores de los radios atómicos de los elementos de número atómico 1 al 96 han sido revisados y actualizados recientemente.

Aunque el estudio no muestra sorpresas significativas, ofrece una importante información actualizada acerca de los radios atómicos y distancias de enlace de los elementos químicos.

Burbujas que duran todo un año

Las pequeñas burbujas hacen, en general, más agradable el sabor, el olor y la textura de algunos alimentos o cosméticos, pero este efecto suele ser poco duradero.

Recientemente, un grupo de investigadores de la Universidad de Harvard en Cambridge y del laboratorio de investigación y desarrollo Unilever (EE UU), han descrito un método mediante el cual se pueden preparar burbujas estabilizadas en algunos líquidos de tal modo que perduren por un año entero (*Science* **2008**, 320, 1198–1201).

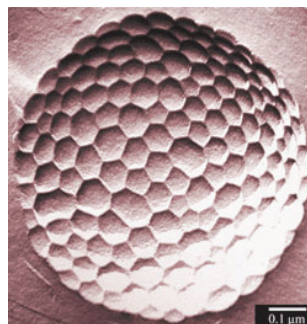


Figura 3. Imagen microscópica de una burbuja cubierta de surfactante que es estable durante todo un año y además posee una alta simetría, mostrando caras hexagonales de alrededor de 50 nm.

Los investigadores estadounidenses mezclaron un jarabe de glucosa viscoso con agua y estereato de sacarosa (surfactante) y agitaron la suspensión durante dos horas. Las burbujas de aire inicialmente atrapadas en la mezcla, conducen a la formación de pequeñas burbujas que son estabilizadas por el surfactante. De este modo, se forma una capa elástica e insoluble en la interfase aire-líquido, que gradualmente adopta una

estructura de tipo nido de abeja con caras hexagonales de dimensiones nanométricas (Figura 3). Además de importantes aplicaciones en nutrición y cosmética, estas burbujas podrían resultar de interés como agentes de contraste en ultrasonidos, tal y como indican los autores del trabajo.

Un paso hacia adelante en la tecnología del silicio

Una de las principales limitaciones que tradicionalmente se consideraba que podría ralentizar la implantación del silicio en diferentes dispositivos en nanotecnología, y por la cual se ha activado la investigación en áreas como los materiales de naturaleza orgánica de diferentes características, es su escasa flexibilidad. Sin embargo, un grupo de científicos norteamericanos ha descrito recientemente cómo es posible preparar circuitos de silicio que se pueden doblar, estirar o girar sin romperse ni perder sus propiedades electrónicas (*Science* **2008**, *320*, 507–511).

Estos circuitos están compuestos por hilos de dimensiones nanométricas de silicio cristalino que son preparados mediante técnicas de transferencia de impresión, similares a las empleadas actualmente en la tecnología del silicio, pero modificadas con objeto de proporcionar hojas con un espesor de tan solo 1,5 μm de espesor (15 veces menos gruesas que un cabello humano). Las láminas ultrafinas de silicio se incorporan dentro de un material plástico, que mantiene sus propiedades originales, haciendo que el circuito de silicio pueda ser estirado o comprimido sin sufrir daño alguno (Figura 4).



Figura 4. Fotografía de un circuito de silicio integrado dentro de un plástico flexible y transparente.

Estos circuitos pueden ser empleados en la construcción de transistores, amplificadores o puertas lógicas con eficiencias eléctricas similares a las de semiconductores mucho más frágiles, o incluso en aplicaciones hasta ahora no compatibles con este tipo de semiconductores inorgánicos, como es el desarrollo de sensores para el cuerpo humano.

Nuevas reacciones de alilación carbonílica

Un grupo de investigadores de la Universidad de Texas en Austin (EE UU) liderado por el Prof. Michael J. Krische, ha desarrollado dos nuevas reacciones de alilación carbonílica mediante procedimientos que evitan el empleo de compuestos metálicos con grupos alilo y en las que se lleva a cabo el acoplamiento de un fragmento alílico con aldehídos generados *in situ* a partir de alcoholes (*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6338–6339 y *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6340–6341).

Entre las reacciones de formación de enlaces carbono-carbono en química orgánica, las de alilación carbonílica son especialmente interesantes ya que conducen a alcoholes homoalílicos, que son importantes intermedios en la síntesis

de compuestos de especial relevancia médica como los policétidos. En el nuevo procedimiento desarrollado por Krische y colaboradores, se emplean acetatos alílicos o 1,3-dienos en lugar de compuestos metálicos con grupos alilo, que en presencia de un catalizador de iridio o de rutenio, respectivamente, se combinan con alcoholes primarios para generar alcoholes homoalílicos (Figura 5). En el caso de la reacción catalizada por iridio, el proceso es enantioselectivo.

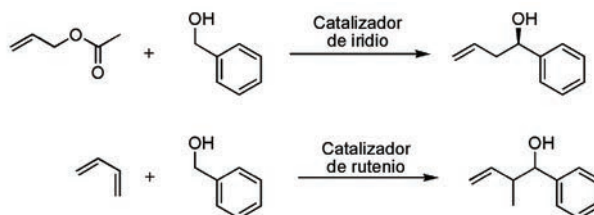


Figura 5. Reacciones de alilación carbonílica empleadas para la obtención de alcoholes homoalílicos.

Esta nueva reacción permite un acceso rápido a productos de gran interés a través de materiales de partida relativamente sencillos, baratos y accesibles. Además, en el medio de reacción no se generan las sales metálicas obtenidas en reacciones de alilación carbonílica clásicas.

Gotas de agua que se desplazan cuesta arriba

La tecnología digital en microfluidos, en la que gotas individuales son manipuladas por una red de electrodos, está en la actualidad limitada al plano horizontal. Estas circunstancias hacen que el número de muestras que estos dispositivos basados en microfluidos puedan manipular sea limitado, y que además, éstos sean difíciles de integrar en diferentes ambientes químicos y físicos dentro del mismo dispositivo.

No obstante, el trabajo recientemente publicado por Aaron Wheeler y sus colaboradores de la Universidad de Toronto (Canada) podría modificar este panorama, ya que en él se describe un nuevo método para la manipulación de gotas en diferentes condiciones, denominado método ATDA (de sus siglas inglesas, *all-terrain droplet actuation*) (*Lab. Chip* **2008**, *8*, 672–677).

En concreto, los investigadores canadienses han preparado, sobre un sustrato de poliimida flexible, una red de electrodos de cobre que se puede doblar en diferentes arquitecturas (véase la Figura 6 para una de ellas en forma de escalera), en las que gotas con un tamaño inferior a 7,3 μL pueden ser desplazadas incluso en una pendiente de 90°.

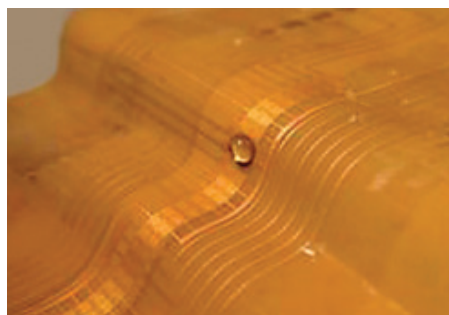


Figura 6. Movimiento ascendente de gotas de agua a través de un sustrato de poliimida flexible conectado a una red de electrodos de cobre.

Este sistema ha sido empleado para el desplazamiento circular de gotas en sensores de oxígeno y de temperatura, y ha permitido desarrollar un dispositivo para extraer oligonu-

cleótidos de disoluciones que contienen proteínas. Otras aplicaciones que los autores del trabajo apuntan para su método consisten en el desarrollo de técnicas para el enriquecimiento de muestras en determinados componentes, o la amplificación del ADN.

Los nanotubos de carbono presentan una toxicidad similar a la del asbesto

Un estudio reciente pone de manifiesto que los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) de una longitud de 20 μm provocan una respuesta tóxica en roedores similar a la del asbesto (*Nature Nanotechnol.* **2008**, 267–269).

Debido a la similitud estructural que presentan algunos nanotubos de carbono con respecto a las fibras de asbesto (filamentos largos, delgados e insolubles en los pulmones), el equipo de Ken Donalson, del Centro de Investigaciones de la Inflamación de la Universidad de Edimburgo (Escocia), inyectó 50 μg de MWNTs en la cavidad abdominal de un roedor y observó el efecto que éstos producían sobre la capa de células mesoteliales que recubren la cavidad. Los resultados observados ponen de manifiesto la formación del mismo tipo de granuloma o cicatriz que se forma con los asbestos y que es responsable del mesotelioma (cáncer observado tras la inhalación de asbestos). Por el contrario, cuando los MWNTs son mucho más cortos, forman pequeños agregados o nanopartículas de carbono, no causan ninguna inflamación, con lo que se pone de manifiesto que la toxicidad es función del tamaño y la forma de estas especies de carbono (Figura 7).



Figura 7. Los nanotubos de carbono de pared gruesa (MWNTs) con una longitud superior a los 20 μm , muestran una toxicidad similar a la del asbesto.

Aunque todavía se desconoce la toxicidad que podrían presentar, por inhalación, los MWNTs en humanos, es preciso tomar las adecuadas medidas de seguridad para la correcta manipulación de estas especies carbonadas, que presentan interesantes propiedades mecánicas y electrónicas para aplicaciones que van desde la modificación química de polímeros a los dispositivos electrónicos unimoleculares.

Almacenamiento de hidrógeno en nanopartículas

Un grupo de investigadores holandeses ha descubierto recientemente que los materiales compuestos por partículas de dimensiones nanométricas son más eficientes en el almacenamiento de hidrógeno que las partículas empleadas habitualmente, en lo que se refiere a la energía y la temperatura de desorción del hidrógeno, lo que podría ser de gran utilidad para la industria del automóvil (*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6761–6765).

Para el almacenamiento de hidrógeno, hay muchos compuestos que presentan cinéticas de desorción muy lentas y una reversibilidad química baja, lo que ha dificultado su utilidad

en este sentido. En el trabajo publicado por Cornelius P. Baldé y Krijn P. de Jong y sus colaboradores de la Universidad de Utrecht (Holanda), se pone de manifiesto que al disminuir las dimensiones de estas partículas (en este caso de NaAlH_4) a valores que oscilan entre 1–10 μm , 19–30 nm y 2–10 nm (Figura 8), se observa una notable disminución de las temperaturas para la desorción de hidrógeno y las energías de activación del proceso, con valores que van de 186 $^\circ\text{C}$ y 116 KJ/mol para las partículas más grandes, a 70 $^\circ\text{C}$ y 58 KJ/mol para las partículas más pequeñas. Los autores del trabajo, también han comprobado como al disminuir el tamaño de las partículas producidas, disminuye también la presión necesaria para recargar el material con hidrógeno.

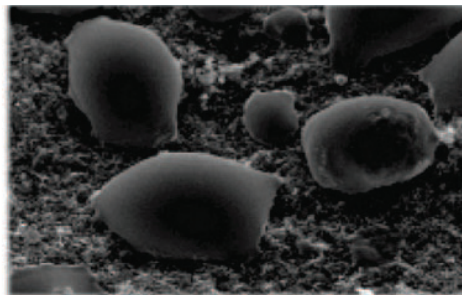


Figura 8. Las partículas de dimensiones nanométricas mejoran la capacidad de almacenamiento de hidrógeno que presentan algunos materiales.

Dispositivos portátiles para la detección de contaminantes

Un grupo de investigadores del Laboratorio Nacional Pacific Northwest (PNNL), en colaboración con el Instituto Nacional de la Salud de los EE UU, ha conseguido combinar las propiedades magnéticas de nanopartículas de óxido de hierro recubiertas con ácido dimercaptosuccínico con una red de detectores electroquímicos, para determinar la presencia de plomo y otros metales tóxicos en muestras biológicas de sangre, orina o saliva (*Analyst* **2008**, 133, 348–355 y *Environ. Health Perspect.* **2007**, 115, 1683–1690).

La determinación precisa de la concentración de plomo en muestras biológicas requiere en la actualidad el empleo de técnicas de espectrometría de masas, en equipos de grandes dimensiones, situados en laboratorios analíticos. Este nuevo dispositivo ofrece una manera cómoda y rápida de analizar *in situ* y de modo rutinario las concentraciones de plomo que presentan, por ejemplo, los trabajadores que se encuentran en áreas contaminadas (Figura 9).



Figura 9. Dispositivo portátil para la detección de contaminantes en muestras biológicas.

Tomorrow's Chemistry Today

Concepts in Nanoscience, Organic Materials and Environmental Chemistry

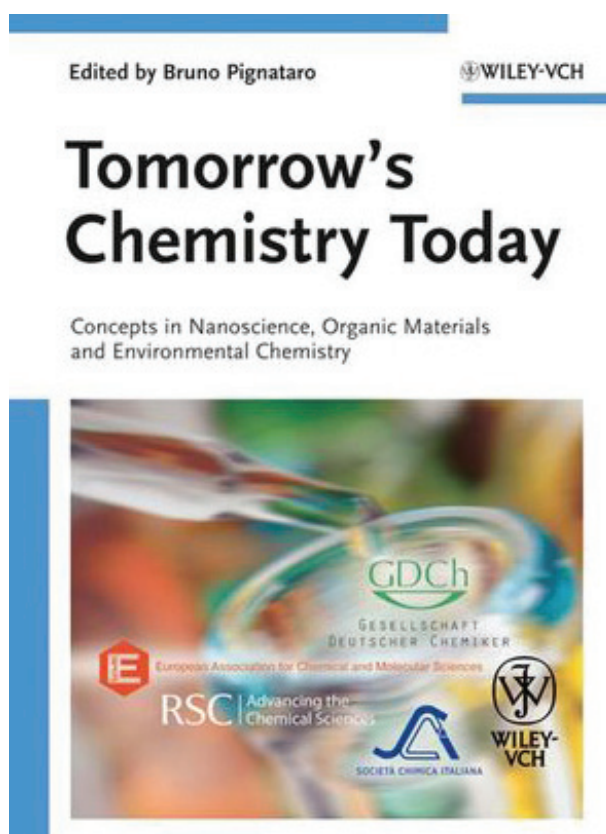
Editor: Bruno Pignataro

La Química, a diferencia de la imagen que en ocasiones trasciende a la opinión pública, esta llamada a jugar un papel fundamental en áreas científicas como la Nanociencia, la Nanotecnología o la Biotecnología. El químico es un apasionado observador de la naturaleza y, de su íntima relación con la misma a nivel molecular y su interés por emular su perfección y armonía, surgen las preocupaciones actuales a las que el químico intenta dar solución: la salud, la mejora de la calidad de vida, el desarrollo de materiales y procesos sostenibles, el control de la contaminación ambiental, la búsqueda de fuentes de energía renovables, o el mantener y restaurar el patrimonio cultural.

Dentro de este contexto, y durante la preparación del *European Young Chemistry Award* que el Prof. Pignataro (editor del presente libro) se encargó de presidir dentro del *First European Chemistry Congress*, es donde se plantea la posibilidad de recoger en un volumen monográfico la visión de químicos jóvenes de diferentes áreas sobre el futuro de esta ciencia fundamental. En este libro, ahora editado por Wiley-VCH con el patrocinio de la European Association for Chemical and Molecular Sciences (EuCheMS), la Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), la Royal Society of Chemistry (RSC) y la Società Chimica Italiana, se recopilan contribuciones invitadas de algunos de los candidatos más prometedores del *European Young Chemistry Award* en su primera edición (2006). El libro intenta recoger, en los campos de conocimiento de los autores, el estado actual de la Química, los resultados más destacados en los últimos años, y las perspectivas y retos a abordar en un futuro.

En el libro se recogen un número importante de temas que van desde nuevas rutas sintéticas, a la Nanotecnología o la Química Verde. Muchas de las contribuciones son altamente interdisciplinarias y se encuentran en la interfase de varios campos: Síntesis Orgánica, Química de Polímeros, Química Supramolecular, Ciencia de Materiales, Nanociencia, Nanotecnología, Optoelectrónica, Química Inorgánica, Química Bio-orgánica, Química Médica, Química Analítica, Biología o Química Física. Más específicamente, el contenido del libro se puede desglosar en los 8 bloques fundamentales que se recogen a continuación:

- Nuevos procedimientos, reacciones y esquemas sintéticos en Química Supramolecular.
- El desarrollo de la aproximación ascendente (*bottom-up*) en tecnología molecular y de la Nanotecnología a través de la Química Supramolecular.
- Nuevos productos químicos o materiales con propiedades inusuales y aplicaciones potenciales en diferentes dispositivos.
- Nanomateriales híbridos orgánico/inorgánico, sistemas biológicos y auto-ensamblados.
- Sistemas moleculares de interés industrial en Medicina.
- Relación propiedad-estructura en Química Biomimética.
- Nuevos catalizadores para procesos respetuosos con el medio ambiente.
- Métodos de caracterización avanzados.



Estos temas son tratados en 18 capítulos que se dividen en tres áreas de discusión. La primera parte (10 capítulos) se ocupa de diferentes mecanismos de auto-organización, Nanociencia y Nanotecnología, y culmina con una revisión de las nuevas aproximaciones para la organización tridimensional de materiales flexibles (*soft matter*). En la segunda parte (4 capítulos) se consideran diferentes metodologías en síntesis orgánica, o el diseño de catalizadores y materiales. La tercera y última parte (4 capítulos) se ocupa de la salud, alimentación y medio ambiente, incluyendo una perspectiva futura a la Química Médica y a los procesos de transformación fotoquímicos de especial relevancia medio ambiental.

Aunque el lector pudiera considerar que algunas de las áreas emergentes de la Química no han sido adecuadamente reflejadas en este libro, en él se recogen importantes conceptos de especial relevancia en Química Orgánica, Química Física, Ciencia de Materiales y Bioquímica.

En definitiva, una fresca pincelada de lo que la Química todavía tiene que aportar a nuestras vidas, desde el punto de vista de jóvenes investigadores, algunos de los cuales con certeza jugarán un papel fundamental en el desarrollo de esta ciencia en los próximos años.

Remitido por: M^a Ángeles Herranz
Departamento de Química Orgánica I
Universidad Complutense de Madrid

NUEVA TARJETA DE PAGO APLAZADO SANTANDER PLUS

5% de descuento en todas sus compras sin letra pequeña

Santander Plus, la tarjeta transparente.



Queremos
ser tu banco

 **Santander**
EL VALOR DE LAS IDEAS

www.bancosantander.es

EL BANCO INTERNACIONAL CON MÁS OFICINAS DEL MUNDO

Feeling the Heat?



Capture It!

Aldrich Materials Science – helping to make Alternative Energy work for you.

We focus on materials so you can focus on results.

Materials for Organic Photovoltaics

- High Performance Polymers
- Organic Semiconductors
- Including P3HT and PCBM
- Hole and Electron Transporters

Visit sigma-aldrich.com/organicelectronics

Materials for Hydrogen Storage and Fuel Cells

- Metal Hydrides and Metal Alloys
- Metal Boron Hydrides and Ammonia Borane
- Linkers for MOFs
- PEMs, Electrode Materials, Nanomaterials

Visit sigma-aldrich.com/hydrogen



Material Matters™

Chemistry Driving Performance

Have you seen these issues on Alternative Energy?

If not, get your complimentary subscription today:

sigma-aldrich.com/mm3