

## Parte IV

---

# Química en Acción



## **SOBRE EL ORIGEN Y DISTRIBUCIÓN DE LOS ELEMENTOS EN LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA**

*Jordi Llorca*

Departamento de Química Inorgánica, Universitat de Barcelona  
Martí i Franquès 1-11, 08028-Barcelona. jordi.llorca@qi.ub.es

*Pocas veces en la enseñanza de la Química se explica el origen de los elementos químicos y los procesos mediante los cuales se han distribuido en nuestro entorno, a pesar que estos aspectos son básicos para mostrar la dimensionalidad de la Química. En este trabajo se traza un eje didáctico, con algunos apuntes y reflexiones, de cómo estos temas pueden tratarse en un curso introductorio de Química.*

### **1. INTRODUCCIÓN**

La Química es la Ciencia que estudia la composición, estructura y propiedades de las diversas sustancias, así como sus transformaciones. Bajo esta definición, la enseñanza de la Química suele empezar con el aprendizaje de qué son los átomos y cómo éstos se enlazan para formar moléculas y fases condensadas. A partir del estudio de los átomos y de su constitución, se introduce al estudiante a una de las herramientas básicas de la Química, que es la tabla periódica. Pero, frecuentemente, escapa de esta introducción un aspecto fundamental de la Química, como es la discusión acerca de la distribución de los elementos químicos en nuestro entorno y el origen de los elementos químicos en sí mismo. Desde este punto de vista, no parece conveniente dar por supuesto a los estudiantes que los elementos químicos que tenemos a nuestro abasto son los que son y que siempre han sido éstos, sino que resulta adecuado plantearles preguntas tan elementales y tan importantes a la vez como son: ¿cuántos elementos químicos existen y por qué?, ¿dónde y cuándo se originaron?, ¿cómo se explican las grandes diferencias en la abundancia relativa de ellos, ya que, por ejemplo, sólo unos cuantos -ocho- constituyen más del 99% en peso de la corteza terrestre?. Además de su aspecto fundamental, conocer los principios sobre los que los elementos químicos se han distribuido en nuestro entorno a lo largo de la historia de nuestro planeta tiene importantes repercusiones en cuanto al estudio de la obtención de los elementos químicos se refiere, así como a aspectos económicos y de disponibilidad.

A continuación se propone un eje didáctico que pretende servir de guía en la articulación de todos estos aspectos en un curso introductorio de Química. El tema se organiza en cuatro partes distintas. La primera parte está dedicada al estudio y análisis de la distribución de los elementos y hace especial énfasis en las grandes diferencias existentes en distintos enclaves con respecto a los valores medios del universo. La segunda parte se centra propiamente en el origen de los elementos así como en su

estabilidad relativa. La tercera parte trata de la evolución química de los elementos. La cuarta parte está dedicada al estudio de la distribución de los elementos químicos en nuestro entorno inmediato. Finalmente se incluye una lista bibliográfica, esencialmente artículos en revistas educativas de Química de fácil acceso como el *Journal of Chemical Education* o *Education in Chemistry*.

## 2. ABUNDANCIA DE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS

En la Tierra se encuentran 90 elementos químicos distintos, 81 de los cuales (de H a Bi, excluyendo Tc y Pm) son estables, mientras que los 9 elementos restantes (Po a U) existen como isótopos radioactivos inestables. La distribución de los elementos químicos en la Tierra es muy irregular; existe un factor superior a  $10^{10}$  entre la concentración del elemento más raro y el más abundante. Ahora bien, ¿es la composición elemental de la Tierra representativa de las abundancias de los distintos elementos químicos en conjunto, es decir, en el universo?. Lamentablemente, desde el punto de vista que la Tierra es, obviamente, el objeto del universo más fácil de estudiar, la respuesta es no.

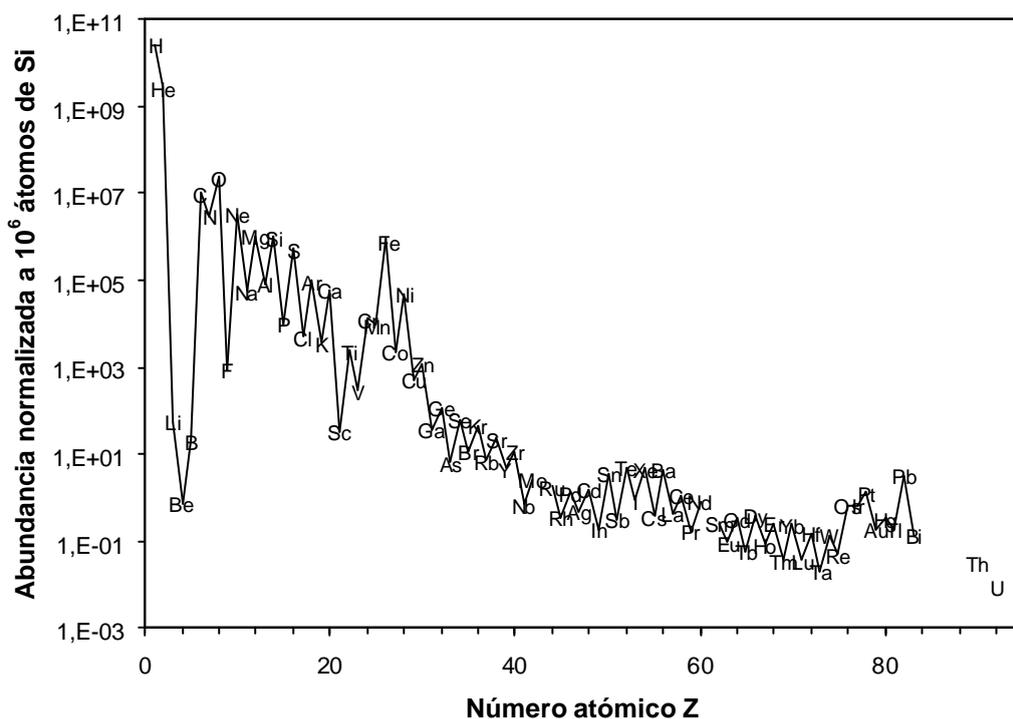


Figura 1. Abundancia relativa de los elementos químicos en el Sol.

Si en lugar de analizar objetos individuales, como la Tierra, se trata al sistema solar en su conjunto, se tiene que el Sol constituye más del 99 % de la masa total del mismo. De este modo, la estimación de la abundancia de los elementos químicos en el sistema solar se resume en determinar la distribución de los elementos en el Sol, la cual está en concordancia con los valores medios del universo. En la figura 1 se muestra la abundancia relativa de los elementos químicos en el Sol, obtenida a partir de datos espectroscópicos. Destacan algunos hechos que deben ser debidamente justificados: a) el hidrógeno es el elemento más abundante, representa el 93% del número total de átomos; b) el helio es el segundo elemento más abundante, representando casi el 7% del número total de átomos (en el espectro de emisión de las protuberancias solares observado después del eclipse del 18 de agosto de 1868 aparecía una raya que no podía atribuirse a ningún cuerpo simple conocido, el nuevo elemento fue designado con el nombre de Helio por Frankland y Lockyer precisamente en honor a *Helios*, divinidad solar); c) todos los otros elementos químicos juntos representan menos del 1% de los átomos; d) el hierro es relativamente muy abundante; e) litio, berilio y boro son particularmente poco abundantes; f) los elementos cuyos núcleos tienen números másicos múltiplos de 4 son más abundantes que sus vecinos inmediatos; g) los elementos con número atómico par son más abundantes que aquellos con número atómico impar.

### 3. ORIGEN DE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Para justificar las abundancias relativas de los elementos químicos en el Sol (equivalente en primera aproximación a la de la totalidad del universo en su conjunto) hace falta saber cómo se han originado. Existen tres tipos de procesos, muy distintos entre sí, responsables de la formación de los elementos. Uno de ellos tuvo lugar durante el *big bang*, mientras que los otros dos han tenido lugar -y siguen teniéndolo en la actualidad- en las estrellas y en el medio interestelar.

#### 3.1. Síntesis de elementos químicos en el *big bang*: H y He

El origen del universo se remonta a la explosión del *big bang*, que se cree que tuvo lugar hace unos  $15 \times 10^9$  años. Bajo las condiciones iniciales del *big bang*, el universo consistía únicamente en partículas elementales. La expansión de este material en el espacio provocó el descenso de la temperatura hasta el punto que fue posible la existencia de hidrógeno, deuterio y helio. Los neutrones en exceso dieron lugar a protones, lo que explica la gran abundancia de hidrógeno que se observa hoy en día en el universo.

En unos tres minutos, el universo se expandió y enfrió hasta el punto que se detuvieron todas las reacciones nucleares. La acción de la gravedad en regiones donde las fluctuaciones de densidad ocasionaron eventualmente concentraciones masivas de materia en el espacio, dio lugar a la formación de estrellas. En las estrellas se dan las

condiciones necesarias para la síntesis de elementos químicos con mayor número atómico.

### 3.2. Síntesis de elementos químicos en las estrellas: Del C al U

La compresión gravitatoria en las estrellas produce un recalentamiento de la materia hasta alcanzar temperaturas y densidades que permiten reacciones nucleares. Así, alrededor de  $10^7$  K y  $100 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  los protones inician su combustión nuclear y producen núcleos de helio. La combustión del hidrógeno es característica del 90% de las estrellas del universo, entre las cuales el Sol es un ejemplo. En estrellas suficientemente grandes la combustión del helio origina carbono y oxígeno y, a partir de éstos, elementos más pesados hasta el silicio.

A temperaturas y densidades del orden de  $10^9$  K y  $10^6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , respectivamente, es posible la combustión del silicio, en la que tienen lugar tanto reacciones con fotones de alta energía provenientes del núcleo de la estrella en las que se desprenden partículas  $\alpha$  como las reacciones inversas, donde el helio es capturado por los núcleos vecinos. El conjunto de estas reacciones produce principalmente núcleos con números atómicos pares y números másicos múltiplos de 4. La abundancia de los elementos viene dictada por la estabilidad de los núcleos resultantes, por esta razón, esta cadena de reacciones culmina en la síntesis del hierro, que es el elemento químico de la tabla periódica con mayor energía de enlace nuclear.

En esta etapa, se puede alcanzar una situación en la que la energía liberada en las reacciones nucleares no compense la contracción gravitacional. Cuando esto sucede, el núcleo de la estrella colapsa sobre él mismo en tan solo unos pocos segundos y la estrella explota. Es lo que se conoce con el nombre de *supernova*. Las condiciones excepcionales asociadas con la explosión de una supernova conducen a la síntesis de núcleos más pesados que el hierro mediante reacciones endotérmicas. En primer lugar, el aumento de temperatura y densidad permite nuevas reacciones nucleares; en segundo lugar, parte del hierro se rompe por fotodesintegración y se producen así un gran número de neutrones, que al no tener carga eléctrica, interaccionan con otros núcleos de las capas externas de la estrella produciendo nuevos elementos pesados.

Durante estos procesos de síntesis de elementos químicos, las estrellas pierden parte de su contenido al *medio interestelar* de manera continuada, en forma de *viento solar*, o violentamente, en forma de supernova. A medida que el gas estelar se aleja de la superficie de una estrella y se dispersa en el medio interestelar, donde la temperatura y la densidad son mucho menores, éste se enfría repentinamente y atrae electrones para formar átomos neutros y moléculas sencillas.

### 3.3. Síntesis de elementos químicos en el medio interestelar: Li, Be y B

La síntesis de elementos químicos en el *big bang* y en las estrellas explica de manera satisfactoria la existencia de casi todos los elementos de la tabla periódica y sus abundancias relativas, excepto las asociadas con Li, Be y B. Estos núcleos, de haberse formado en las estrellas o en el *big bang*, se hubieran destruido para producir helio, pues son extremadamente termolábiles. Todo parece indicar que estos tres elementos ligeros se producen a partir de la interacción de *rayos cósmicos* con núcleos de C, N y O presentes en el medio interestelar. El origen de esta teoría radica en el hecho que los rayos cósmicos que llegan a la Tierra están enriquecidos en un factor de aproximadamente  $10^6$  en Li, Be y B respecto a los valores medios.

## 4. EVOLUCIÓN QUÍMICA DE LOS ELEMENTOS

Una vez formados, los elementos acaban residiendo en el medio interestelar, donde cada centímetro cúbico contiene por término medio tan solo un átomo (la atmósfera de la Tierra a nivel del mar contiene unos  $10^{20}$  átomos por  $\text{cm}^3$ ). Esta densidad de átomos tan baja hace del medio interestelar un lugar esencialmente estéril para la evolución química de los elementos, si no fuese por la acción de la gravedad, que provoca la formación de *nubes interestelares*, donde llegan a haber  $10^3$  átomos por  $\text{cm}^3$  y temperaturas de 100 K. Bajo estas condiciones tiene lugar la formación de enlaces químicos, con lo que se originan tanto moléculas discretas como fases condensadas.

De este modo, en las nubes interestelares se puede distinguir una fase gaseosa y una fase sólida. La fase sólida consiste en partículas de unos 0,1  $\mu\text{m}$  de diámetro, cuyos componentes más abundantes son el grafito,  $\text{H}_2\text{O}$  (s) y silicatos y, en menor cantidad, hidrocarburos policíclicos aromáticos y fullerenos. En un tipo de meteoritos primitivos, los denominados *condritas carbonáceas*, se preservan intactas además pequeñas cantidades de polvo interestelar original, entre los que se encuentra carburo de silicio, grafito, diamante, corindón y nitruro de silicio. La fase gaseosa de las nubes interestelares consiste esencialmente en hidrógeno molecular y menores cantidades de monóxido de carbono y agua, junto a un centenar de especies moleculares discretas de hasta 13 átomos.

## 5. DISTRIBUCIÓN DE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Nuestro planeta, al igual que el resto del sistema solar, se formó hace unos  $4,6 \times 10^9$  años a partir del colapso gravitacional de una nube interestelar. En el proceso de contracción se formó el Sol en el centro de la nube y un disco de materia en el plano ecuatorial que dio lugar a pequeños aglomerados sólidos, a partir de los cuales se originaron los planetas. En este momento, la distribución de los elementos químicos en el sistema solar fue muy heterogénea debido al importante gradiente térmico

existente en su interior, de manera que por su proximidad al Sol la Tierra se empobreció en elementos volátiles (H, He, C, N, etc.) y enriqueció en elementos con mayor temperatura de condensación (Fe y otros), tal y como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. *Abundancia relativa de elementos químicos en la Tierra respecto a los valores medios del universo. Todos los datos están normalizados respecto al Si.*

<u>Elemento</u>	<u>log [Tierra]/[Universo]</u>
H	-6,6
He	-14
C	-4,0
N	-6,0
O	-0,8
Si	0,0
S	-0,5
Cl	-0,7
Fe	+0,6

Por otro lado, una vez formada, la Tierra sufrió una diferenciación química profunda en su interior, debido a que los elementos químicos tienen distintas afinidades químicas y propiedades físicas, lo que les induce a separarse unos de otros y a reagruparse en grupos afines cuando las condiciones de movilidad atómica lo permiten (figura 2). La energía necesaria para provocar la redistribución de los elementos químicos fue proporcionada fundamentalmente como energía térmica a partir de la desintegración radioactiva natural de núcleos inestables. La diferenciación interna de la Tierra dio lugar, a grandes rasgos, a su división actual en núcleo, manto y corteza.

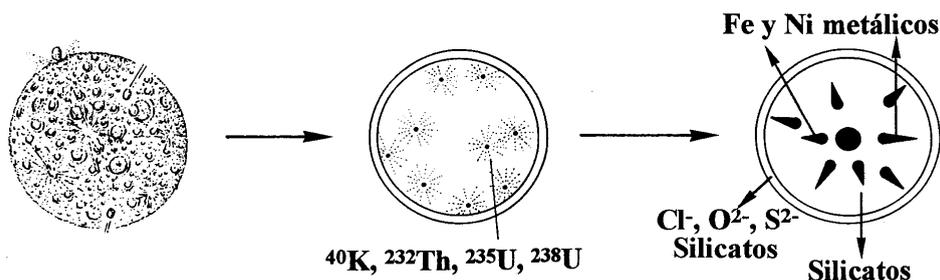


Figura 2. *Esquema de la diferenciación química de la Tierra.*

La diferenciación química de la Tierra resultó en una redistribución de los elementos químicos en ella y en la formación de especies químicas distintas en función de sus propiedades. Así, determinados elementos tienen afinidad por el hierro metálico y se comportan como él, son los elementos llamados *siderófilos*, entre los que se encuentran el Fe, Ni, Co y los elementos del grupo del Pt. Los elementos siderófilos incluyen los metales relativamente inactivos desde el punto de vista químico, y una de sus características más distintivas son sus densidades elevadas. Por este motivo, en la diferenciación química o redistribución de los elementos en la Tierra, los elementos siderófilos se acumularon por hundimiento gravitacional y formaron el núcleo. Otros elementos tienen afinidad por el azufre, son los elementos llamados *calcófilos*, como el Cu, Ag, Zn y Cd. En general, los elementos calcófilos muestran energías de ionización elevadas y forman sulfuros covalentes en la naturaleza. Los elementos que tienen afinidad por el oxígeno se les denomina *litófilos*, como el Na, K, Mg, Ca, Si y Al, y se encuentran fundamentalmente en forma de silicatos. Los elementos litófilos poseen energías de ionización bajas y se unen al oxígeno mediante enlaces fuertes. Los elementos litófilos muestran potenciales de reducción estándar más negativos que los elementos calcófilos, y éstos, a su vez, más negativos que los elementos siderófilos. Durante la diferenciación interna de nuestro planeta los elementos litófilos se concentraron en la litosfera (tabla 2) y son los que tenemos a nuestro abasto para su explotación. Finalmente, los elementos que se encuentran preferentemente en la atmósfera se les llama *atmófilos*, como el He, Ar y N. Esta clasificación de los elementos permite entender, de un modo genérico, la forma química dominante de cada uno de ellos en la naturaleza, aunque algunos pueden presentar distintos comportamientos, como el caso del hierro, que además de ser un elemento genuinamente siderófilo también es un elemento litófilo y calcófilo que se presenta en nuestro entorno en forma de óxidos (como hematites) y pirita, respectivamente.

Tabla 2. Porcentaje en peso de los elementos químicos más abundantes de la Tierra en su conjunto y de su litosfera.

<u>Tierra</u>		<u>Litosfera</u>	
Fe	35,4	O	46,6
O	27,8	Si	27,2
Mg	17,0	Al	8,13
Si	12,6	Fe	5,00
S	2,7	Ca	3,63
Ni	2,7	Na	2,83
Ca	0,6	K	2,59
Al	0,4	Mg	2,09

## BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA

1. P.A. Cox, *The elements. Their origin, abundance and distribution*, Oxford University Press, New York (1989), 1-92.
2. S.I. Dutch, *J. Chem. Educ.*, **1999**, Vol. 76, 356-358.
3. J.E. Fergusson, *Educ. Chem.*, **1978**, Vol. 15, 182-184.
4. J.E. Fergusson, *Educ. Chem.*, **1978**, Vol. 16, 90-92.
5. J.E. Fergusson, *Inorganic Chemistry and the Earth*, Pergamon Press, Oxford (1982), 2-26.
6. N. Glickstein, *J. Chem. Educ.*, **1999**, Vol. 76, 353-355.
7. E.B. Norman, *J. Chem. Educ.*, **1994**, Vol. 71, 813-819.
8. Y. T. Oganessian, V.K. Utyonkov, K.J. Moody, *Investigación y Ciencia*, **2000**, nº. 3, 21-25.
9. J. Selbin, *J. Chem. Educ.*, **1973**, Vol. 50, 306-310.
10. J. Selbin., *J. Chem. Educ.*, **1973**, Vol. 50, 380-387.
11. R.J. Tayler, *Educ. Chem.*, **1984**, Vol. 5, 79-81.
12. V.E. Viola, *J. Chem. Educ.*, **1990**, Vol. 67, 723-730.

## QUÍMICA DE LOS FUEGOS ARTIFICIALES: UN RECURSO DIDÁCTICO TOMADO DE LAS FIESTAS POPULARES.

*Fernando Peral, M<sup>a</sup>. Dolores Troitiño, M<sup>a</sup>. Cruz Izquierdo, M<sup>a</sup>. Ángeles de la Plaza*  
Departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas  
Universidad Nacional de Educación a Distancia  
Paseo Senda del Rey 9, 28040-Madrid.  
fperal@ccia.uned.es

*Los fuegos artificiales, tan extendidos en las celebraciones populares de nuestro país, ofrecen una excelente oportunidad para analizar un acontecimiento festivo al alcance de todos como un experimento integrado en Termoquímica, Espectroscopía y Dinámica molecular, que posibilita revisar conocimientos químicos que se extienden desde los niveles educativos más básicos hasta los más avanzados.*

### 1. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA

Los fuegos artificiales tienen una importante presencia en la vida actual, ya que se utilizan en casi todas las fiestas populares, muchas veces como gran final (incluso de milenio, como hemos podido vivir recientemente), y también en celebraciones oficiales y espectáculos. El uso de los fuegos artificiales está muy extendido en nuestro país, donde hay grandes expertos, y tiene una considerable repercusión económica al proporcionar el medio de trabajo de numerosas industrias pirotécnicas. Etimológicamente la palabra *pirotecnia* proviene de los vocablos griegos *piros*, fuego, y *techne*, arte o técnica. Según el Diccionario de la Real Academia Española, pirotecnia significa “*el arte que trata de todo género de invenciones de fuego, en máquinas militares y en otros artificios para diversión y festejos*”. Esta definición divide la pirotecnia en dos apartados: el militar y el lúdico, si bien los mismos artificios sirven para un fin o para otro. Quizás el primer experimento de esta técnica fue la creación del fuego, pero sólo hace unos 200 años se ha interpretado correctamente el fuego como una forma de energía y se han definido las llamas como las regiones luminosas producidas por un gas caliente.

Los antiguos pueblos chino, indio y egipcio fueron muy aficionados a los festejos amenizados con fuegos artificiales, a los que daban color usando sales de sodio. Transmitieron sus conocimientos a los griegos y más tarde a los romanos, de los que quedan escritos que relatan su empleo en festejos nocturnos. El arte decae en el siglo IV pero resurge hacia el siglo XII con la introducción de la pólvora descubierta por los chinos.

Los árabes mantienen la tradición (en el siglo XIII Nedjen Eddin Hassan Alzammab dejó escritas sus recetas para fabricar estrellas, vapores de colores, ruedas, cohetes volantes, etc.) e introducen la pirotecnia en España. Así, las crónicas de los

reyes de Aragón se refieren a los festejos con fuegos artificiales y, de la mano de los aragoneses, vuelve la tradición a Italia. En 1540 el metalúrgico Vannoccio Biringuccio recoge en su obra "*Pirotecnica*" las formulas y técnicas utilizadas en aquel momento. También se extiende por Francia, llegando a su máximo apogeo en el reinado de Luis XV. Una de las obras más populares de la música es la "*Música para los reales fuegos artificiales*", compuesta por Haendel en 1749 para acompañar un festival pirotécnico que conmemoraba la Paz de Aix-la-Chapelle o Aquisgrán (18 de octubre de 1748).

Hasta finales del siglo XVIII los maestros pirotécnicos trabajaban aislados y en secreto, transmitiendo sus conocimientos sólo a sus discípulos. El desarrollo de la técnica se lleva a cabo en toda Europa, pero en las zonas mediterráneas (España e Italia, principalmente) los pirotécnicos buscan el mayor impacto visual en el público, y en la escuela alemana de Nüremberg se alcanza un mayor adelanto científico.

Merece destacarse que los fuegos artificiales fueron monocromos hasta el siglo XIX, ya que se utilizaba el sodio casi en exclusiva. Se necesitaron determinados adelantos químicos para introducir los vivos colores que disfrutamos hoy. Así, la introducción del color rojo se encuentra estrechamente ligada a la historia del descubrimiento de los elementos químicos (1), concretamente del estroncio, que fue extraído del  $\text{SrCO}_3$  por primera vez en 1807 por Davy. Este carbonato es, aún en la actualidad, uno de los componentes básicos en la fabricación de los fuegos. También fue necesario disponer de sales de clorato para formar a partir de ellas los cloruros que dan diferentes especies responsables del color.

Por su relación con muchos conceptos químicos básicos, los fuegos artificiales ofrecen una oportunidad excelente para utilizarlos como un recurso didáctico para la enseñanza práctica de la Química basada en los hechos de la vida cotidiana (2-3).

## 2. FUNDAMENTOS BÁSICOS

Se requiere considerable experiencia para la preparación de las mezclas más adecuadas para producir los fuegos artificiales. La pirotecnica se basa en la utilización de fórmulas artesanales que se guardan celosamente, pero existen siempre unos componentes generales: oxidantes, reductores, estabilizantes o ligantes, agentes que proporcionan los colores, etc., cuya discusión puede ser instructiva para alumnos de diferentes niveles educativos (4-7). Es conveniente advertir a los alumnos de los peligros de la manipulación imprudente de estas sustancias y de su regulación mediante el Reglamento de explosivos (Real Decreto 230/1998, de 16 de Febrero).

Los agentes productores del color se usan en forma de sales y raramente como metales en polvo. De las sales metálicas solamente el catión produce el color, mientras que los aniones no influyen directamente en el color, aunque sí lo hacen en la temperatura de la llama, que está relacionada con la excitación de las moléculas. En la Tabla 1 se resumen los productos de partida más utilizados para conseguir los colores de los fuegos artificiales.

Tabla 1. *Sustancias químicas de partida utilizadas para producir los colores de los fuegos artificiales.*

<b>Color</b>	<b>Sustancias químicas</b>
Rojo	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{SrCO}_3$ , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Naranja	$\text{CaCl}_2$ , $\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ( $x = 0, 2, 3, 5$ ), $\text{CaCO}_3$
Dorado	Fe, C, Aleación Ti-Fe
Amarillo	$\text{NaNO}_3$ , $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ (criolita), $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , $\text{NaHCO}_3$ , $\text{NaCl}$
Verde	$\text{BaCl}_2$ , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ , $\text{BaCO}_3$
Azul	Acetoarsenito de Cu (verde París o verde esmeralda, $3\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$ ), $\text{CuCl}$ (azul turquesa), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CuH} \cdot \text{AsO}_3$
Violeta	
Plata	Mezcla de compuestos de Sr (rojo) y Cu (azul)
Blanco	Al, Ti, Mg
“Eléctrico”	Al, Mg, BaO, sales de antimonio

Como apoyo didáctico, puede ser conveniente indicar a los alumnos dónde se localizan en el Sistema Periódico los elementos relevantes a los fuegos artificiales, y explicar qué función cumplen en la forma en que se utilizan realmente. Los fundamentos fisicoquímicos que se comentan en el presente trabajo abarcan principalmente aspectos *termoquímicos* y aspectos *espectroscópicos* (8-9).

### 3. TERMOQUÍMICA DE LOS FUEGOS ARTIFICIALES

En las reacciones que dan lugar a los fuegos artificiales hay agentes *oxidantes* y agentes *reductores*. Por tanto, en sentido amplio se pueden considerar como reacciones electroquímicas de oxidación y reducción. No obstante, para estas reacciones no es posible calcular los potenciales *redox* con los métodos utilizados habitualmente, ya que los potenciales de semi-reacción tabulados son válidos para disoluciones, pero no para fase gaseosa. En su lugar, puede indicarse la relevancia del concepto de potencial de ionización, que es una propiedad periódica. En todo caso, resulta formativo efectuar el cálculo de las entalpías de las reacciones implicadas y comentar los órdenes de magnitud obtenidos (10).

#### 3.1. Agentes oxidantes en los fuegos artificiales

Los oxidantes proporcionan el oxígeno necesario para producir la combustión de la mezcla. Los oxidantes más utilizados son los nitratos, cloratos y percloratos. Los nitratos están compuestos por el ion nitrato y un ion metálico y ceden 1/3 de su contenido en oxígeno para dar el correspondiente nitrito y oxígeno. Los cloratos están compuestos por el ion clorato y un ion metálico, y ceden la totalidad de su contenido en oxígeno, causando una reacción espectacular y explosiva. Los percloratos

contienen más oxígeno que los cloratos, pero es menos probable que exploten por efecto de un impacto. Las reacciones de los oxidantes empleados en los fuegos artificiales ofrecen una excelente oportunidad como ejercicio de cálculo de las entalpías de reacción a partir de las entalpías de formación tipo de las sustancias reaccionantes. (Tabla 2). De las reacciones tabuladas, la [1] es la única endotérmica y por tanto resultará favorecida al elevar la temperatura. Las restantes reacciones de la Tabla son exotérmicas y se favorecen a baja temperatura. La reacción [3] presenta el interés especial de que da lugar a la producción de cloro. La reacción [4] es moderadamente exotérmica, aun tratándose de un perclorato, como consecuencia de que los valores de  $\Delta H_f^0$  de las dos sales implicadas son similares. La reacción [5] tiene la particularidad de que todos los productos están en estado gaseoso, lo que resulta conveniente para la producción de los colores sin interferencias.

Tabla 2. Reacciones de oxidación y valores de entalpías de reacción calculadas a partir de las entalpías de formación tipo  $DH_f^0$  a 298,15 K de los compuestos reaccionantes (tomadas de "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Boca Raton, 75 ed., 1994).

Oxidante	Reacción	$DH_f^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{reacción}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
KNO <sub>3</sub> (s)	[1] 2KNO <sub>3</sub> (s) → 2KNO <sub>2</sub> (s) + O <sub>2</sub> (g)	KNO <sub>3</sub> (s) = - 494,6 KNO <sub>2</sub> (s) = - 369,8 O <sub>2</sub> (g) = 0,0	249,6
KClO <sub>3</sub> (s)	[2] 2KClO <sub>3</sub> (s) → 2KCl(s) + 3 O <sub>2</sub> (g)	KClO <sub>3</sub> (s) = - 397,7 KCl (s) = - 436,5 O <sub>2</sub> (g) = 0,0	-77,6
	[3] 2KClO <sub>3</sub> (s) → K <sub>2</sub> O(s) + Cl <sub>2</sub> (g) + 5/2 O <sub>2</sub> (g)	KClO <sub>3</sub> (s) = - 397,7 K <sub>2</sub> O (s) = - 361,5 Cl <sub>2</sub> (g) = 0,0 O <sub>2</sub> (g) = 0,0	-433,9
KClO <sub>4</sub> (s)	[4] KClO <sub>4</sub> (s) → KCl(s) + 2 O <sub>2</sub> (g)	KClO <sub>4</sub> (s) = - 432,8 KCl(s) = - 436,5 O <sub>2</sub> (g) = 0,0	-7,4
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> (s)	[5] 2NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> (s) → N <sub>2</sub> (g) + 3H <sub>2</sub> O(g) + 2HCl(g) + + 2,5 O <sub>2</sub> (g)	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> (s) = - 295,3 N <sub>2</sub> (g) = 0,0 H <sub>2</sub> O(g) = -241,8 HCl(g) = - 92,3 O <sub>2</sub> (g) = 0,0	-319,4

### 3.2. Reductores en los fuegos artificiales

Los agentes reductores actúan como combustible para quemar el oxígeno producido por los oxidantes y, como consecuencia, se produce gas a alta temperatura.

Algunos de los reductores utilizados aparecen en la Tabla 3, entre ellos el azufre y el carbono, que reaccionan con el oxígeno para formar dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y que son, junto con el nitrato potásico o nitrato sódico (en proporciones de 10, 15, 75%) los componentes tradicionales de la pólvora negra.

Además de los oxidantes y reductores, se adicionan otras sustancias que actúan como *reguladoras* de la velocidad de la reacción y como *ligantes* de la mezcla. Así, se puede acelerar, o retardar, la reacción cuando se combinan dos agentes reductores; los metales se añaden a menudo para acelerarla y cuanto más fino es el polvo que se mezcla, más rápida es la reacción. Por su lado los agentes ligantes deben tener, entre otras, las siguientes características: un fuerte poder de cohesión que permita la consolidación de la mezcla; resistencia al agua o a cualquier disolvente; dureza; estabilidad para no descomponerse durante el almacenaje; y, por último, no deben alterar el color de la llama del compuesto. El producto más usado como ligante es la *dextrina*, aunque también son muy utilizados la *goma arábiga* y el *parlón* (isopropeno de caucho clorado) que, además, es útil cuando se usan sales de estroncio y bario para obtener colores rojos y verdes.

#### 4. ESPECTROSCOPIA DE LOS FUEGOS ARTIFICIALES

Al producirse la mezcla, los agentes productores del color tales como las sales de Sr, Ba, etc., reaccionan con los oxidantes en una primera etapa para dar óxidos e hidróxidos. En una segunda etapa, se pueden producir otras nuevas especies que son las realmente responsables de los colores observados. En varios casos, se trata de moléculas diatómicas transitorias generadas en las llamas a temperaturas elevadas, por combinación del Cl liberado por las sales de partida con los iones metálicos de los productos originales. En la Tabla 4 se relacionan los colores observados con las especies responsables, y se indican los intervalos espectrales correspondientes, en nm. En conjunto, el intervalo de número de ondas que se abarca comprende desde 16.000 a 25.000  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente. De las especies incluidas en esta tabla, conviene destacar la presencia de moléculas con estequiometrías no convencionales, en las que los iones alcalinotérreos actúan con valencia uno. El SrCl y el BaCl existen sólo a altas temperaturas, mientras que el CuCl es inestable en estas condiciones. Esta incompatibilidad ilustra una de las dificultades que se tienen que afrontar en la preparación de los fuegos.

Los procesos responsables de la producción del color en los fuegos artificiales son dos: la incandescencia y la luminiscencia. En el primero de ellos, la incandescencia, la luz se produce a partir de la energía calorífica. El calor provoca que una sustancia emita radiación, primeramente en la región infrarroja del espectro, para después emitir radiación roja, naranja, amarilla y, finalmente, blanca si el calor suministrado es suficiente. Esta emisión luminosa no está constituida por longitudes de onda precisas, sino que es un espectro continuo.

Tabla 3. Sustancias químicas utilizadas como reductores en los fuegos artificiales.

Sustancia	Características
Carbono	Entre sus cualidades: <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ su fuerza explosiva, ya que produce una gran cantidad de calor con el oxidante,</li> <li>✓ ajusta la velocidad de quemado de los componentes,</li> <li>✓ modifica el carácter de ignición de los componentes,</li> <li>✓ permite obtener fuegos sin polvo,</li> <li>✓ incrementa el brillo de la llama,</li> <li>✓ ayuda a quemar los componentes.</li> </ul>
Azufre	Tiene una temperatura de ignición baja. Las mezclas de S con algunos oxidantes son muy sensibles a los golpes y a la fricción. La sensibilidad de estas mezclas disminuye en el orden $KClO_3 > NH_4ClO_4 > KClO_4 > NO_3^-$ .
Aluminio	Con los nitratos (excepto nitrato de amonio) y en presencia de agua da $H_2$ , $NH_3$ y $NO_x$ . Con $KNO_3$ , $NaNO_3$ , $Sr(NO_3)_2$ o $Ba(NO_3)_2$ lo hace de manera muy violenta.
Magnesio	Arde muy bien en combinación con un oxidante, aún cuando la cantidad de oxígeno no sea suficiente para completar la combustión. Esto es debido a que el Mg es fácilmente vaporizado y arde con una gran llama captando el oxígeno del aire.
Al-Mg	Esta aleación arde sin ninguna dificultad con cloratos y percloratos produciendo una llama brillante y con pequeña cantidad de polvo.
Limaduras de hierro	El Fe puede provocar problemas de combustión, pero se usa para la producción de chispas. Rara vez las da si el contenido en carbón es $<0,2\%$ , mientras que las partículas de Fe se activan y producen grandes chispazos si el contenido es $>0,8\%$ . Un largo periodo de almacenamiento disminuye la capacidad de producir chispas.
Fósforo rojo	Sólo arde en el aire por un fuerte impacto y produce una hermosa llama amarilla. Sensible a la fricción y a la ignición, explota fácilmente en mezcla con un oxidante. Debe tenerse especial cuidado con las mezclas con $KClO_3$ , $KClO_4$ y $NH_4ClO_4$ .
Goma laca	Es el ácido trihidroxipalmitico ( $C_{16}H_{26}O_4$ ) que tiene un mayor contenido de hidrógeno que otros combustibles, por lo que la llama producida es de muy alta temperatura.
Resina	Se oxida lentamente por lo que se puede usar sin problemas con los cloratos.
Raíz de pino	Buen combustible para compuestos que no contengan cloratos.
Otros	Ti, Fe-Si, polvo de Zn, almidón, lactosa, sacarosa, dextrosa, $As_2S_2$ (mineral de arsénico), $Sb_2S_3$ .

Tabla 4. Colores de los fuegos artificiales y asignaciones espectroscópicas. En algún caso son moléculas con estequiometría no convencional, como se explica en el texto

Color	Especie responsable	Intervalo de longitudes de onda (nm)
Rojo	SrCl	646 – 640
		635 – 627
		623 – 617
Naranja	CaCl	608 – 603 (más intensas)
		599 – 591
Amarillo	Na (emisión atómica)	589
Verde	BaCl	533 – 530
		528 – 524
		515 – 511
Azul	CuCl	530 – 460
		456 – 403 (más intensas)

El ojo humano lo percibe como una gama de colores que, según la temperatura, irá del rojo hasta el blanco. Si la temperatura puede ser controlada, se podrán obtener el color y el efecto deseados. Así, metales como el Al, Mg y Ti se quemarán desprendiendo un gran brillo.

El segundo proceso, la *luminiscencia*, es la emisión de luz no causada por combustión y que tiene lugar a temperaturas menores. Así, cuando determinados materiales absorben energía de distintas clases, parte de esta energía puede ser emitida en forma de luz. Un ejemplo de esta emisión luminiscente es la luz que emiten algunas pegatinas y adhesivos que brillan en la oscuridad después de haber sido expuestas a la luz natural o artificial. El efecto que se observa es el denominado *espectro de emisión* de la sustancia, constituido por líneas en el caso de los átomos o por bandas, más o menos anchas, en el caso de las moléculas. En cualquier caso el espectro obtenido no es continuo y lo que el ojo percibe son zonas de color más o menos aisladas y en las que, generalmente, es dominante un color. Por tanto, los efectos visuales característicos de los fuegos artificiales se deben fundamentalmente a espectros de emisión de llama, bien atómicos o bien moleculares, que tienen lugar en la región visible (11-12). Los espectros de las especies generadas constituyen un tema de investigación de plena actualidad (13-16), debido a su interés en relación con los láseres y la dinámica de las reacciones químicas (17).

Tal vez el color más fácil de obtener sea el amarillo, que se debe al conocido doblete del Na asignado a las transiciones  $^2P_{1/2,3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$  (12). Precisamente, el sodio es un contaminante de las mezclas pirotécnicas, tanto porque les comunica su color característico como porque sus sales retienen agua y alteran el comportamiento químico de dichas mezclas. Por ello, suele sustituirse por potasio.

Uno de los colores más difíciles de conseguir es el azul, cuyas fórmulas artesanales se mantienen en cierto secreto. La región espectral situada entre el verde y el azul no dispone todavía de sustancias adecuadas y constituye uno de los objetivos actuales de investigación de la industria pirotécnica.

## 5. POSIBLES EXPERIMENTOS

Entre los posibles experimentos prácticos que se pueden proponer a los alumnos, el más sencillo e inmediato es, quizá, la identificación de las sustancias por el color que producen en la llama de un mechero Bunsen. Como es obvio, se requieren utilizar productos que no sean explosivos. Otros experimentos de interés se refieren a la producción de fuegos de color rojo, verde y amarillo a partir de nitratos de Sr, Ba y Na, respectivamente, y están descritos en la obra de Roesky y Möckel (18).

Si se dispone de instrumentos más perfeccionados, propios de un laboratorio universitario, es posible abordar la producción de espectros de emisión de llama o de chispa con electrodos de carbono (11,19).

## 6. PROGRAMACIÓN DIDÁCTICA

Algunos objetivos que se pretenden lograr con las experiencias didácticas relativas a la Química de los fuegos artificiales se formulan a continuación. De estos objetivos, se pueden diferenciar los que corresponden a niveles más básicos y los de niveles más avanzados.

Objetivo general:

- Comprender los fundamentos químicos de los fuegos artificiales.

Objetivos específicos:

- Conocer cuándo y dónde se inventaron los fuegos artificiales.
- Conocer cómo se introdujeron en Europa y cómo han evolucionado desde entonces, en relación con los avances de la Química.
- Describir los compuestos químicos que intervienen en la preparación de los fuegos artificiales en la actualidad.
- Enumerar los componentes de la pólvora negra y sus proporciones en la mezcla.
- Describir qué tipo de reacciones químicas fundamentales se producen en la generación de los fuegos.
- Calcular las variaciones de energía que se desarrollan en las reacciones (*nivel avanzado*).
- Identificar los elementos responsables de cada uno de los colores observados.
- Describir los mecanismos que producen la emisión de luz.
- Efectuar la asignación espectroscópica de las bandas de emisión responsables de los colores (*nivel avanzado*).
- Relacionar la producción de las especies responsables de los colores con los estudios actuales de los láseres y la dinámica molecular (*nivel avanzado*).

## REFERENCIAS

### Fundamentos químicos

1. M.C. Izquierdo, F. Peral, M.A. de la Plaza y M.D. Troitiño, *Evolución histórica de los principios de la Química*, UNED, Madrid (2002).
2. M.F. Fernández y J.A. Hidalgo, *Química General*, Ed. Everest, Madrid (1999).
3. J. Morcillo y M. Fernández, *Química*, Grupo Anaya, Madrid (1995).

### Fuegos artificiales

4. C. O'Driscoll, *Chemistry in Britain*, **2002**, (Noviembre), 36.

5. M.S. Russell, *The Chemistry of fireworks*, Royal Society of Chemistry, Cambridge (2000).
6. T. Shimizu, *Fireworks: The Art, Science and Technique*, 3ª ed., Pyrotechnica Publications, Austin (1996).
7. J.A. Conkling, *Investigación y Ciencia*, **1990**, nº 168 (Septiembre).
8. <http://www.pyrotechnie.net/Html/principes.htm>
9. <http://www.pbs.org/wgbh/nova/kaboom/elemental/>

### **Termoquímica, Espectroscopía y Dinámica molecular**

10. P.W. Atkins, *Química Física*, 6ª ed., Ed. Omega, S.A., Barcelona (1999).
11. B.P. Straughan y S. Walter, eds., *Spectroscopy*, Vol. 3, Chapman and Hall, Londres (1976).
12. J. Morcillo, J.M. Orza, *Espectroscopía: Estructura y espectros atómicos*, Alhambra, Madrid (1972).
13. T. Parekunnel, L.C. O'Brien, T.L. Kellerman, T. Hirao, M. Elhanine y P.F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.*, **2001**, Vol. 206, 27-32.
14. S. Raouafi, G.H. Jeung y C. Jungen, *J. Mol. Spectrosc.*, **1999**, Vol. 196, 248-258.
15. P. Kierzkowski, B. Pranszke y A. Kowalski, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, Vol. 254, 391-396.
16. O. Launila, P. Royen y M. Zackrisson, *Mol. Phys.*, **1993**, Vol. 78, 763-767.
17. A.H. Zewail, *Investigación y Ciencia*, **1991**, nº 173 (Febrero).

### **Prácticas de laboratorio**

18. H.W. Roesky y K. Möckel, *Chemical curiosities*, VCH, Weinheim (1996), 45-48.
19. G.A. Lori y R.G. Scott, *Emisión Spectroscopy in the undergraduate Laboratory*, <http://pittcon.omnibooksonline.com/2001/papers/1474P.pdf>, Omnibooksonline.com (2001).



## TRABAJANDO CON TENSIOACTIVOS: UN ENFOQUE APLICATIVO DE SU ACTIVIDAD ESPUMANTE

*Teresa Unda Carbott*<sup>1</sup>, *Jean Paul Canselier*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Química, Circuito interior, Universidad Nacional Autónoma de México  
Edificio A, Ciudad Universitaria, 04510-México D.F. tunda45@hotmail.com

<sup>2</sup>Laboratoire de Génie Chimique (UMR CNRS 5503), E.N.S.I.A.C.E.T.  
Institute National Polytechnique de Toulouse, Cedex 4, France

*Conocer las sustancias que son capaces de modificar las características de un sistema, a fin de satisfacer una necesidad cotidiana, es un reto para la práctica docente en el contexto de su aplicación industrial y su posterior utilización en la vida diaria. El estudio de tensioactivos, respecto a la actividad espumante que presenta, aporta consideraciones aplicables para la docencia de la química. Desde esta óptica, se parte primeramente de experiencias que ilustran el fenómeno de una forma amena y sencilla, para pasar después a la experimentación cuantitativa sobre el poder espumante de estos agentes y la influencia de diversos parámetros sobre ellos, lo que permite mostrar al estudiante la relación de este fenómeno con su aplicación industrial.*

### 1. INTRODUCCIÓN

Si pudiéramos conocer la composición de ciertas sustancias tan familiares para nosotros como son: un champú, una mayonesa, una pintura para recubrir una pared, una crema lubricante, un detergente para ropa, un aderezo de ensalada, una espuma de afeitar, un vino espumoso (champaña), un maquillaje, un *spray* limpia alfombras, una espuma anti-incendio, o una emulsión farmacéutica, nos daríamos cuenta que existe un elemento común e indispensable a todas ellas: un tensioactivo, llamado también surfactante o agente de superficie activa, capaz de modificar las propiedades de superficie en un sistema, gracias a su naturaleza química y a su orientación en las interfases, lo que les confiere propiedades particulares definidas según su principal actividad. (1,2,5,6). Los tensioactivos se denominan:

- Detergentes: cuando disueltos en agua, facilitan la eliminación de suciedades, grasas, mugre, etc. Se utilizan para el lavado textil y la limpieza de todas las superficies.

- Dispersantes: cuando aumentan la estabilidad de la suspensión de pequeñas partículas sólidas en un líquido. Ejemplo de ello son las formulaciones farmacéuticas.

- Emulsionantes: cuando facilitan la formación de una emulsión, es decir, una dispersión bajo la forma de finas gotículas de un líquido en otro líquido favoreciendo la estabilidad en el sistema. Son muchas las industrias en las que sus productos son emulsiones.

- Humectantes: si favorecen el esparcimiento de un líquido sobre una superficie sólida o aumentan su velocidad de penetración en los cuerpos porosos, como algodón, cuero, o papel, entre otros.

- Solubilizantes: cuando aumentan la solubilidad aparente en el agua de cuerpos poco solubles; actividad utilizada en industria farmacéutica y alimentaria.

- Espumantes o antiespumantes: Cuando provocan o impiden la formación de espumas, y que son el objeto del presente estudio (1,4,6).

## **2. GENERALIDADES**

Hay ciertas sustancias, denominadas hidrófilas, que tienen una afinidad natural por el agua, como los azúcares, el glicerol y los glicoles. Existen otras que tienen una afinidad natural por los aceites, petróleo y parafinas, y se denominan hidrófobas. Las sustancias que contienen en su molécula una parte hidrófila y una parte hidrófoba se llaman anfífilas. A este grupo pertenecen los tensioactivos.

Cuando un tensioactivo se encuentra en solución acuosa, las partículas se colocan en las interfases orientándose de tal forma que la parte hidrófila de su molécula se oriente hacia el agua y la parte hidrófoba hacia el exterior. Cuando esta interfase es la superficie libre de la solución en contacto con el aire se forma una película superficial de moléculas orientadas que modifican las propiedades del sistema disminuyendo la tensión superficial; de ahí el nombre que recibe.

Cuando la interfase es la superficie de contacto entre un líquido y un gas, las moléculas tensioactivas se agrupan en esta interfase, con la parte hidrófila de su molécula dirigida al agua y la parte hidrófoba hacia el gas, creando por consecuencia un enlace entre líquido y el gas, lo que provoca una disminución de la tensión interfacial y facilita la formación de espumas (3,4,5).

La formación de espumas en un sistema líquido necesita un aporte de energía, bien por un medio físico (aireación, agitación mecánica o caída de un líquido), bien por una reacción química o bioquímica (una neutralización ácido-base o una fermentación). En el primer caso, el gas suele ser el aire mientras que en los procesos químicos pueden producirse desprendimientos de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ , etc. (3).

Los líquidos puros no pueden formar espumas estables a menos que se agregue un segundo componente, como un tensioactivo que se adsorba en la interfase líquido-gas, un sólido finamente dividido, un cristal líquido o una monocapa insoluble (7). Las espumas líquidas, a diferencia de las sólidas, son sistemas metaestables cuyo tiempo de vida es muy variable, pero que puede ser aumentado dependiendo de la función práctica de la espuma; tal efecto se logra por una viscosidad superficial aumentada que va a retardar el drenaje de líquido, y por una tensión superficial baja de la fase líquida (3,4).

### 3. METODOLOGIA

El estudio de tensioactivos se inserta en el curso de Fenómenos de Superficie curricular del sexto semestre de las carreras Química e Ingeniería Química en la Facultad de Química de la U.N.A.M., donde se estudian las diferentes interfases y los fenómenos que ocurren en ella. Este curso pretende que el trabajo experimental integrado a los conocimientos teóricos lleven a construir un conocimiento con miras a plantear hipótesis sobre resolución de problemas de aplicación industrial.

#### 3.1. Introducción al tema

A fin de lograr este aprendizaje significativo, se les solicita a los alumnos organizarse en el laboratorio en subgrupos para desarrollar ciertas actividades:

a) Investigar las aplicaciones prácticas en los diferentes campos de la industria y de la vida diaria donde estén presentes las espumas.

b) El diseño de un mapa conceptual (8) conteniendo conceptos clave ordenados jerárquicamente; por ejemplo: interfase, energía libre, tensión superficial, tensioactivos, lamelas, bordes de *Plateau*, elasticidad de película, drenaje del líquido, entre otras

#### 3.2. Experiencias de cátedra

Se intentan presentar ciertos experimentos o experiencias de cátedra que de una forma amena y sencilla, ilustren cualitativamente el fenómeno (9-12). Para tal fin hay un sinnúmero de experiencias fáciles de demostrar en un aula, que utilizan productos comerciales. Así por ejemplo:

Películas de agua jabonosa. Ilustra la elasticidad de la película y la adsorción de las moléculas de jabón en la película superficial del agua. Con detergente líquido para trastes, glicerina, recipientes y una estructura de cobre se pueden observar pompas de jabón esféricas y poliédricas, gigantes y de diferente forma:

- Producción de espumas. Ilustra la formación de espuma por la presencia de un gas. Una simple reacción con vinagre y bicarbonato de sodio se produce  $\text{CO}_2$ , el cual se “recoge” en una solución de detergente, formándose fácilmente la espuma ya que el  $\text{CO}_2$  es atrapado en las burbujas de detergente. De forma similar es la formación de espuma por la producción de oxígeno a partir de agua oxigenada, experimento conocido como “pasta de dientes para elefante” ya que la espuma sale de forma espectacular.

- La piel del agua. Ilustra la alta tensión superficial del agua gracias a su estructura molecular y el abatimiento de la misma por un agente tensioactivo. En un vaso con agua se colocan cuidadosamente sobre su superficie un alfiler o una aguja y se observa que quedan detenidos como si la superficie del agua tuviera una

“membrana o piel”. Hecho esto, agregamos unas gotas de detergente líquido y los objetos se hunden.

-Amigos y enemigos de espumas. Ilustra el efecto de algunos agentes que engruesan o adelgazan la película superficial gas-líquido. Se utilizan varios productos comerciales: una espuma de afeitar, varias claras de huevo batidas a punto de turrón, un detergente líquido, etc. Se toman dos muestras de cada producto, se someten a agitación. A una de ellas se le adiciona glicerina o jarabe de maíz y a la otra acetona o alcohol, al cabo de cierto tiempo se observa en el primer caso una espuma estable mientras que en el segundo la espuma casi desaparece.

- Una vez realizada la experiencia, se desprenden preguntas a discutir y contestar sencillamente:

- ¿De qué están formadas las espumas?.
- ¿Por qué hay burbujas esféricas y poliédricas?.
- ¿Qué hace que se produzca la espuma?.
- ¿Por qué unos productos espuman y otros no?.
- ¿Por qué una espuma se rompe cuando le añadimos acetona o alcohol?.
- ¿Es cierto que mientras más espuma haga un detergente limpia mejor?.
- ¿Por qué se observan colores cuando se adelgazan las películas de jabón?.

De esta forma, a partir de preguntas obtenidas de la observación de productos cotidianos, se entrelazan los conceptos fisicoquímicos estudiados.

### **3.3. Poder espumante de tensioactivos en solución**

Posteriormente, a escala de laboratorio, se plantea la determinación de la capacidad espumante de diferentes tensioactivos (14,15).

Se seleccionan dos grupos de tensioactivos: aniónicos, como decil, dodecil, tetradecil y hexadecil sulfatos ( $C_nOSO_3Na$ ) y no-iónicos, como dodecanol polietoxilados: 4, 6, 8, 10, 15 y 20 moles de óxido de etileno ( $C_{12}E_j$ ), donde  $j = 4, 6, 8, 10, 15, 20$ . Mezclas a diferentes proporciones de tensioactivos aniónicos y de un tensioactivo no-iónico (dodecanol con 6 moles de óxido de etileno).

El efecto espumante de las soluciones se mide a diferentes temperaturas según el método de Ross y Miles (13), fácil de montar en un laboratorio universitario. Hace uso de un espumómetro, donde se coloca la solución a estudiar, formado esencialmente de un embudo de decantación, con doble pared, provisto en su salida por un tubo de acero.

Los volúmenes de espuma se miden a diferentes tiempos. La espuma se obtiene al hacer caer, en forma de un hilo delgado y a una altura determinada, 500 mL de la solución. La temperatura es mantenida constante por una circulación de agua en

la doble pared del aparato. Las soluciones se mantienen a la temperatura deseada en todo el sistema.

La estabilidad de la espuma producida se define por medidas hechas a intervalos de tiempo determinados: 0,5, 1, 2, 3 y 5 minutos, después de que se vacía el embudo de decantación.

Para cada ensayo, se anota el tiempo de vaciado de la solución a fin de verificar su reproducibilidad.

#### 4. RESULTADOS

Los resultados obtenidos se representan en diferentes gráficas para cada una de las dos series homólogas trabajadas.

La figura 1 muestra los resultados que un estudiante debe encontrar en cuanto a la capacidad espumante de los alquilsulfatos, en función del tiempo, a 25 °C.

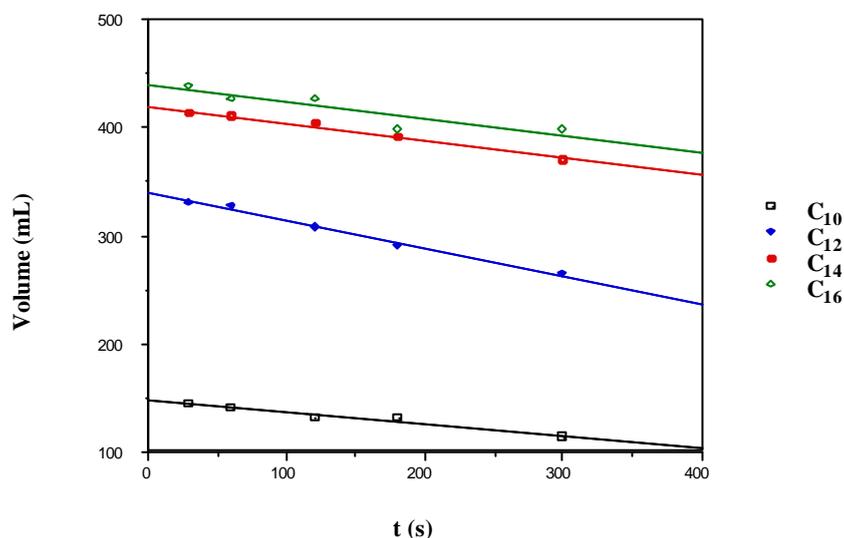


Figura 1. Capacidad espumante de alquilsulfatos de sodio.

La figura 2 mostraría los resultados que un estudiante debe encontrar en los agentes no-iónicos, en cuanto a su comportamiento espumante, sobre todo para los dodecanoles poco etoxilados C<sub>12</sub> E<sub>6</sub> y C<sub>12</sub> E<sub>7</sub>.

La capacidad espumante de estas dos familias de tensioactivos se observó que es mayor a 25 °C que a 50 °C. Complementariamente se midió la estabilidad de la espuma y la tensión superficial.

La figura 3 muestra las variaciones de la tensión superficial mínima de mezclas de dodecilsulfato de sodio (SDS) y dodecanol polietoxilados (C<sub>12</sub>E<sub>j</sub>) para valores de j = 6, 8 y 10.

La sinergia de reducción de la tensión superficial de la mezcla SDS/C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> desaparece con los etoxilados más elevados.

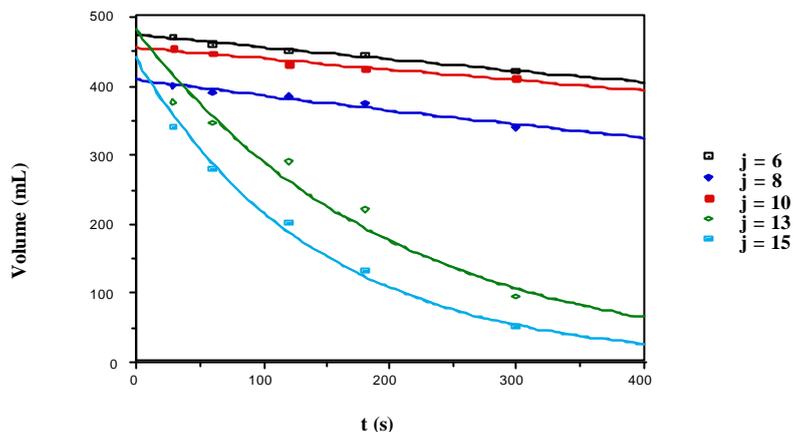


Figura 2. Capacidad espumante de dodecanoles polietoxilados.

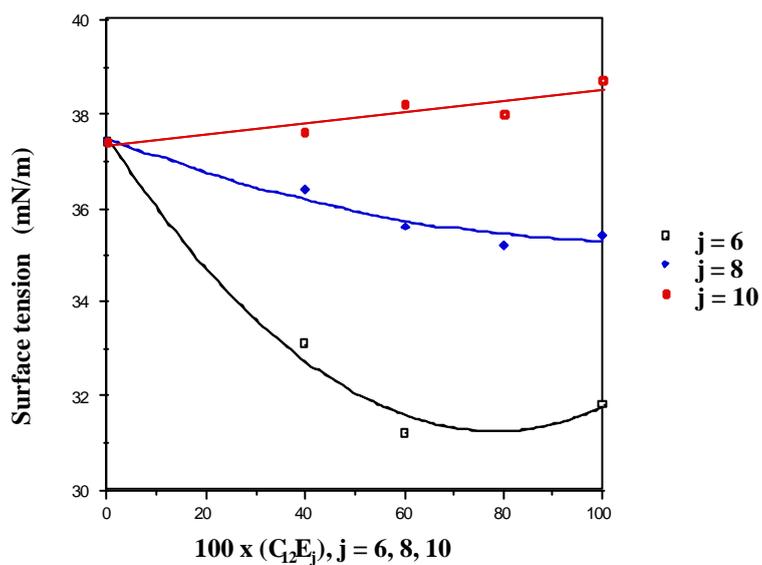


Figura 3. Tensiones superficiales mínimas de soluciones acuosas de mezclas SDS/C<sub>12</sub>E<sub>j</sub>) a 25 °C.

En las mezclas SDS/C<sub>12</sub>E<sub>j</sub> la capacidad espumante decrece cuando j aumenta. El mejor resultado se obtiene en SDS/C<sub>12</sub>E<sub>4</sub> que presenta un efecto de sinergia, mientras que con SDS/C<sub>12</sub>E<sub>13</sub> es el menos espumante .

Para la mezcla binaria SDS/C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> en la proporción de 80% -20% el poder espumante inicial y su estabilidad resulta importante comparado con otra proporción.

## 5. ANALISIS DE RESULTADOS

Al hacer el análisis gráfico podemos inferir que:

- Los tensioactivos iónicos tienden a ser mejores agentes espumantes que los no-iónicos.
- La longitud de la cadena hidrocarbonada de los alquilsulfatos está en relación directa con el poder espumante.
- El poder espumante de los agentes no-iónicos, disminuye con el aumento del número de moles de óxido de etileno
- En el caso de mezclas binarias, la sinergia en la disminución de la tensión superficial se observa con el tensioactivo C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> y va disminuyendo con el aumento del grado de etoxilación.

## 6. CONCLUSIONES

La forma en que se aborda el estudio de los agentes espumantes nos permite una mejor comprensión del tema en cuestión. Así, a partir de experiencias sencillas con productos de la vida cotidiana, pero con fundamentación científica, se demuestra un hecho o propiedad espumante y, posteriormente se continúa con una práctica más formal y estructurada donde obtienen resultados interesantes de sustancias solas o de mezclas de ellas donde se observan efectos sinérgicos de reducción de tensión superficial o de capacidad espumante.

Partiendo de estas tendencias observadas de efecto sinérgico es posible continuar investigando con otras combinaciones de sustancias espumantes, con un enfoque más dirigido a tener resultados que respondan a necesidades precisas de aplicación industrial.

## REFERENCIAS

1. J. Falbre, *Surfactants in Consumer Products: Theory, Technology and Applications*, Springer, Berlín (1986).
2. A.M. Schwartz, J.W. Perry, *Surface active agents*, Interscience Publisher.
3. S. Ross, *Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology*, 3ª Ed., Vol. 11, 127-145, Ed. John Wiley, New York (1980).
4. D.A. Edward y D.T. Wasan, *Foams, Surfactant Science Series*, Vol. 57, 189-216, Ed. Marcel Dekker, New York (1996).
5. D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, VCH, Weinheim (1988).
6. A.J. Wilson, *Foams. Surfactants Science Serie*, Vol. 57, 243-274, Ed. Marcel Dekker, New York (1996).
7. G. C. Frye y J. C. Berg, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1989**, Vol. 127, 222-226.
8. J.A. Chamizo, *Educación Química*, Abril **1995**, 118-124.

9. L.R. Summerlin, C. Borgford and J. Ealy, *Chemical Demonstrations*, Vol. 2, 2<sup>a</sup> Ed. (1988).
10. *J. Chem. Educ.*, **1999**, Vol.76.
11. B. Shakhashiri, *Chemical demonstrations. A handbook for teachers of Chemistry*, The University of Wisconsin Press, Vol. 2.
12. B. Shakhashiri. *Chemical demonstrations. A handbook for teachers of Chemistry*, The University of Wisconsin Press, Vol. 3.
13. Ross & Miles, *ASTM Standar Method D-1173-53*, Philadelphie (1970).
14. J.P. Canselier y T. Unda Carbott, *Poder espumante de los alkil sulfatos*, XXX Jornadas Anuales del Comité Español de la Detergencia. Barcelona 29-31 Marzo 2000.
15. T. Unda Carbott, J.P. Canselier, *Pouvoir moussant de mélanges de dodécylsulfate de sodium et de dodécanols polyéthoxylés en solution aqueuse*. Cahiers de Formulation, Vol. 9, EDP Sciences, Paris (2002).

## **CRISTALES LÍQUIDOS: OTRO ESTADO DE LA MATERIA**

***Miguel Ramos Riesco, María Victoria García Pérez, María Isabel Redondo Yélamos, Francisco J. Martínez Casado, José A. Rodríguez Cheda***  
Departamento de Química Física, Universidad Complutense de Madrid  
28040-Madrid. iredondo@quim.ucm.es.

*Además de los estados de la materia tradicionales existen sustancias que en condiciones adecuadas, presentan un estado intermedio entre el líquido y el sólido denominados cristales líquidos. Se presentan de forma sencilla las características principales de este estado de la materia, examinando la estructura interna de las moléculas en esta fase junto con ejemplos de sustancias que forman estas estructuras. Además se analizan las características propias de este estado, que permite la utilización de cristales líquidos en múltiples aplicaciones tecnológicas como pantallas de ordenadores, relojes digitales, termómetros ó ventanas inteligentes, entre otras.*

### **1. INTRODUCCIÓN**

Los estados de la materia tradicionales son, como es bien sabido, sólido, líquido y gas. En un sólido las partículas están posicionadas en la red definiendo un orden característico, lo que hace que en este estado, las sustancias tengan forma y volumen fijos. En un líquido las partículas no poseen una ordenación fija sino que están dispuestas al azar y, por tanto, los líquidos no poseen forma propia sino que adoptan la del recipiente que los contiene. En estado gaseoso tampoco existe orden interno de las partículas y lo característico de su estructura es el movimiento desordenado de las mismas. Además de estos estados tradicionales, existen sustancias que pueden adoptar otro nuevo estado denominado de cristal líquido.

### **2. ¿QUÉ SON LOS CRISTALES LÍQUIDOS?**

Los cristales líquidos son materiales que, como su nombre indica, poseen propiedades intermedias: pueden fluir como un líquido pero también poseen orden orientacional de corto alcance como los sólidos cristalinos.

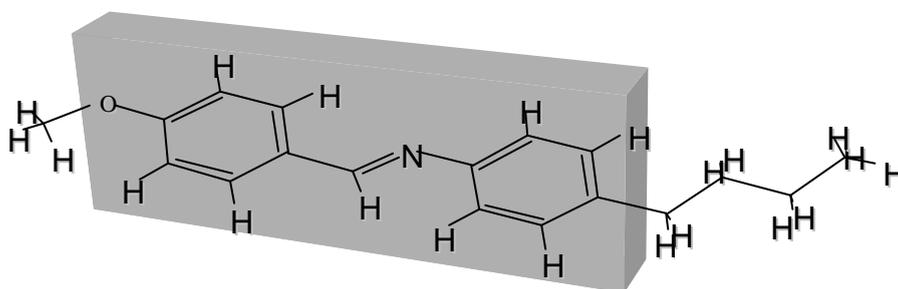
### **3. ¿QUÉ ES EL ORDEN ORIENTACIONAL?**

Las sustancias que forman cristales líquidos están formadas por moléculas con una forma alargada (como las patatas fritas o un balón de rugby) o de disco (como una moneda de euro) de esta manera pueden tener sus centros de gravedad posicionados al azar (desorden posicional) pero mantener su orientación en una dirección determinada (orden orientacional) y es esto lo que crea la estructura ordenada de un cristal líquido.

La estructura de un sólido sería semejante a la de un aula llena con alumnos colocados en su pupitre (orden posicional) y mirando hacia la pizarra (orden orientacional), mientras que la de un cristal líquido correspondería a estos mismos alumnos de pie en el aula en cualquier sitio de la misma (desorden posicional) pero mirando todos al profesor (orden orientacional).

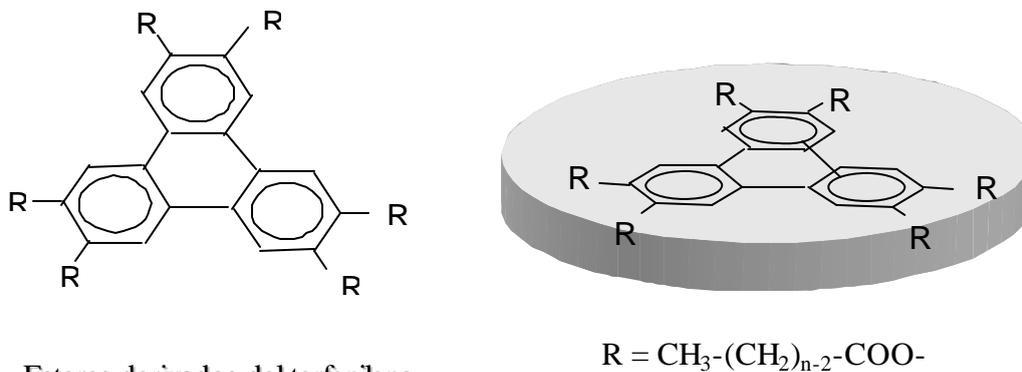
#### 4. EJEMPLOS DE SUSTANCIAS QUE FORMAN CRISTALES LÍQUIDOS:

Algunas moléculas que forman cristales líquidos se muestran en las figuras 1 y 2.



N-4-(butilfenil)-N-[(1E)-(4-metoxifenil)metiliden] amina

Figura 1. Moléculas en forma alargada: cristales líquidos calamíticos



Esteres derivados del terfenileno



Figura 2. Moléculas en forma de disco: cristales líquidos discóticos.

Al calentar una sustancia de estas características (dos órdenes) pueden ocurrir, como se muestra en la figura 3, tres procesos diferentes al llegar una cierta temperatura:

1. Pierde simultáneamente tanto el orden orientacional como el posicional, pasando a un líquido ordinario (isotrópico), a la temperatura de fusión.
2. pierde totalmente el orden orientacional, conservando todo el posicional, pasando a una mesofase llamada cristal plástico (transición sólido - cristal plástico), pasando posteriormente a líquido isotrópico (temperatura de fusión).
3. pierde total o parcialmente el orden posicional, pero conservando totalmente el orientacional (temperatura de fusión) y se obtiene una mesofase de cristal líquido, pasando posteriormente a líquido isotrópico (temperatura de isotropización o "clearing").

Por eso, la condición de poseer los dos órdenes es una condición necesaria, pero no suficiente.

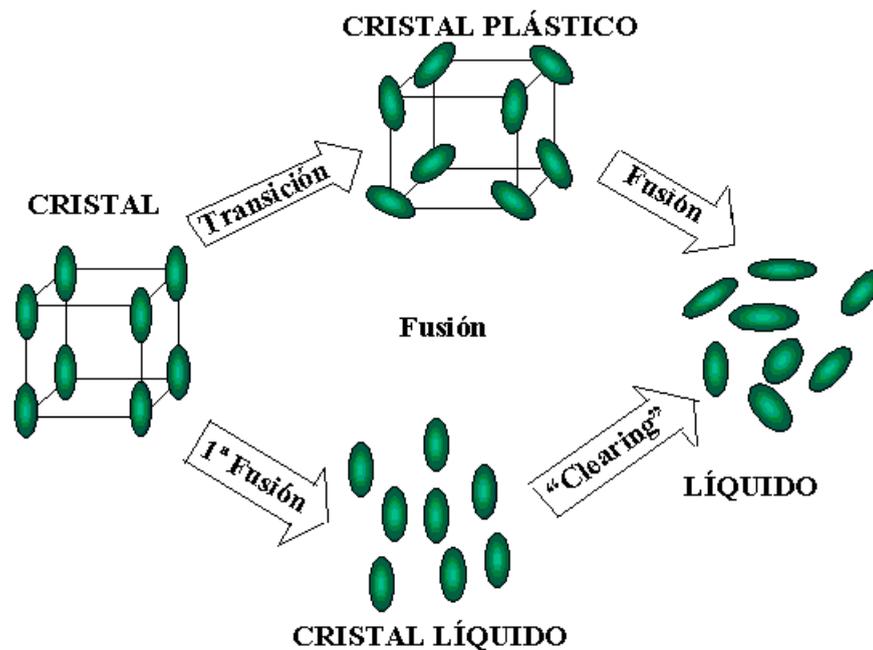


Figura 3. Variación de los órdenes orientacionales y posicionales en los cristales líquidos.

Desde hace relativamente poco tiempo (1,2) se ha descubierto que el  $N_2$  sólido presenta dos fases ( $\alpha$  y  $\beta$ ), de las cuales la fase  $\alpha$  es una fase cristalina (con orden posicional y orientacional), mientras que la  $\beta$ , es una mesofase de cristal plástico (con

orden posicional y desorden orientacional). La fase  $\beta$  es la estable a temperaturas más altas y desde la que el  $N_2$  funde al estado líquido.

Además, es obvio que una misma sustancia no puede presentar los dos comportamientos mesomórficos de cristal plástico y de cristal líquido, al ser ambos excluyentes.

## 5. CLASIFICACIÓN DE LOS CRISTALES LÍQUIDOS

Los Cristales líquidos se pueden clasificar según diferentes criterios (no excluyentes):

- Según la geometría de sus moléculas:
  - calamíticos,
  - discóticos.
- Según el modo de aparición:
  - termotrópicos,
  - liotrópicos.
- según el tipo de enlace:
  - moleculares,
  - iónicos.

En función de la causa de aparición, se clasifican en:

a) **TERMOTRÓPICOS**: aparecen en función de la temperatura como una auténtica fase entre la fase sólida y la fase líquida isotropa. A su vez pueden ser:

- Enantiotrópicos: aparecen tanto al calentar como al enfriar.
- Monotrópicos: aparecen tan solo al enfriar.

b) **LIOTRÓPICOS**: el disolvente juega el papel de la temperatura en los cristales líquidos termotrópicos. Aparecen al aumentar la concentración de soluto, generalmente un surfactante.

Según su estructuras, los cristales líquidos termotrópicos se clasifican en: nemáticos, esmécticos y colestéricos.

En los cristales líquidos nemáticos, las moléculas están orientadas en una dirección caracterizada por un vector director, como se indica en la figura 4.

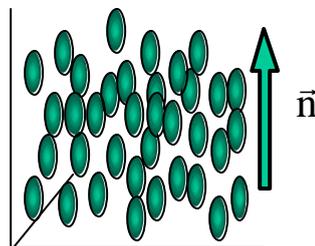


Figura 4. Orientación molecular en cristales líquidos nemáticos.

En los cristales líquidos esmécticos se dan varias estructuras (ver figura 5), con moléculas ordenadas en capas, con el vector director perpendicular a ellas (esmécticos A, B y E), o formando un ángulo con ellas, llamado ángulo de inclinación o “*tilt*” (esmécticos C, F, G, H e I).

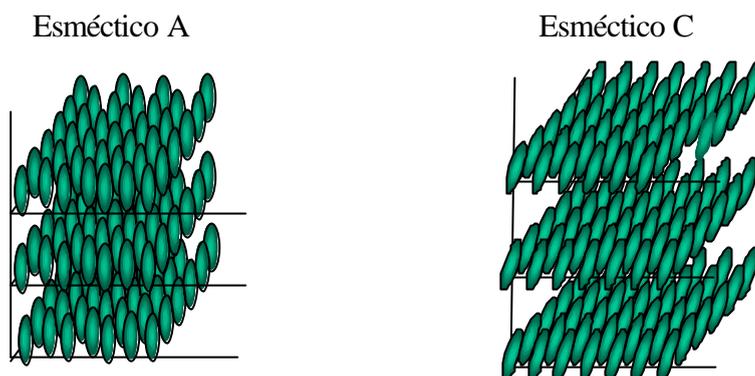


Figura 5. Orientación molecular en cristales líquidos esmécticos.

Los cristales líquidos colestéricos poseen una única estructura (ver figura 6), caracterizada por un orden orientacional en planos de espesor igual al diámetro de la sección molecular, con un giro progresivo de unos a otros; el “paso de hélice” (*pitch*) es la distancia entre planos con dirección paralela. Dentro de cada plano hay desorden posicional.

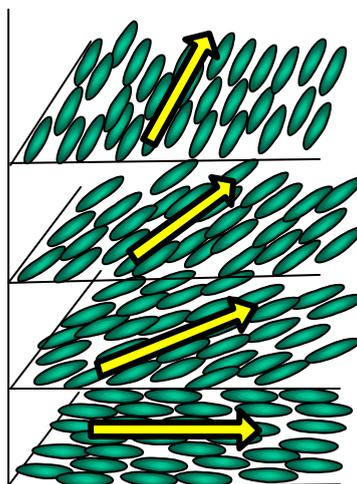


Figura 6. Orientación molecular en cristales líquidos colestéricos.

## 5. LOS CRISTALES LÍQUIDOS EN LA VIDA DIARIA: APLICACIONES TECNOLÓGICAS

El uso más común de los cristales líquidos es en las pantallas de ordenadores, calculadoras, relojes, etc. Sin embargo, existen otros muchos productos basados en cristales líquidos que son menos conocidos. Desde cosméticos hasta termómetros, tejidos resistentes al fuego o a las balas, o en aplicaciones más avanzadas que incluyen óptica no lineal, fotónica y electrónica molecular (3). Algunos termómetros usan cristales líquidos colestéricos para medir la temperatura. Las moléculas constituyentes, largas y asimétricas, se ordenan en capas cuyos vectores directores definen una hélice. Cuando la luz incide en estas estructuras helicoidales, parte de ella se refleja. La mayor reflexión se produce cuando la longitud de onda de la luz incidente es un múltiplo del paso de hélice (*“pitch”*). Puesto que el *“pitch”* del cristal líquido colestérico cambia con la temperatura, también cambia el color de la sustancia. En un termómetro se insertan cristales líquidos diferentes debajo de cada número de forma que cada uno se ilumina a diferente temperatura. El uso de los cristales líquidos en las pantallas se basa en la propiedad de estas sustancias para provocar el giro del plano de la luz polarizada incidente sobre las mismas; de esta forma si entre dos polarizadores cruzados introducimos un cristal líquido con la orientación adecuada, la luz que atraviesa el primer polarizador es girada por el cristal líquido y puede atravesar el segundo observándose un máximo de intensidad. En presencia de un campo eléctrico, sin embargo, las moléculas de cristal líquido se orientan en la dirección del campo y ya no pueden provocar el giro del plano de polarización de la luz incidente por lo que ésta no podría atravesar el segundo polarizador y el resultado sería ausencia de luz.

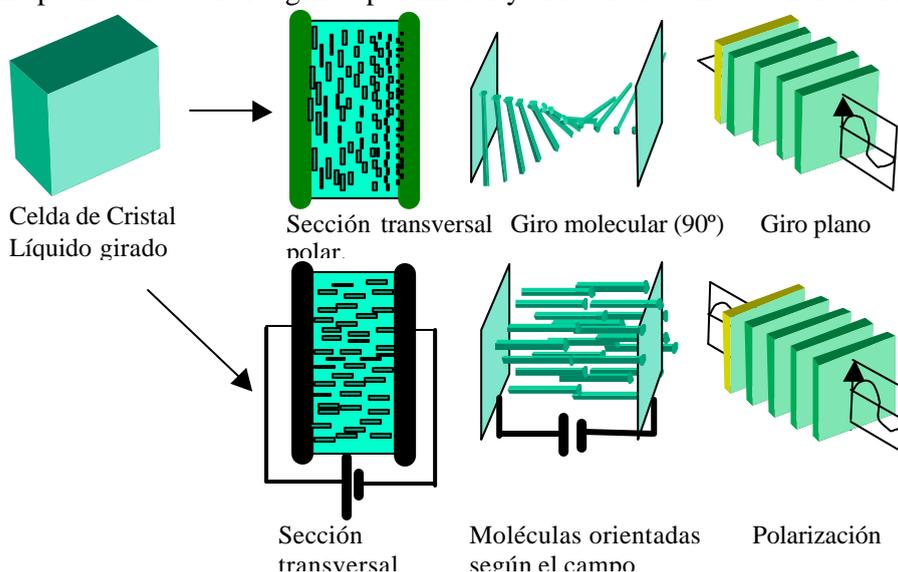


Figura 7. Uso de cristales líquidos en pantallas.

Esto constituye el componente fundamental (la célula de cristal líquido) de las pantallas de cristal líquido cuyo esquema completo se muestra en la figura 8. Cada número está formado por una serie de segmentos que aparecen negros cuando se conecta un campo eléctrico. En esa situación las moléculas de cristal líquido se orientan en la dirección del campo y no pueden provocar el giro del plano de polarización de la luz; por eso la luz que incide en la pantalla no puede ser reflejada por el espejo (al estar los polares cruzados) y ese tramo se observa de color negro.

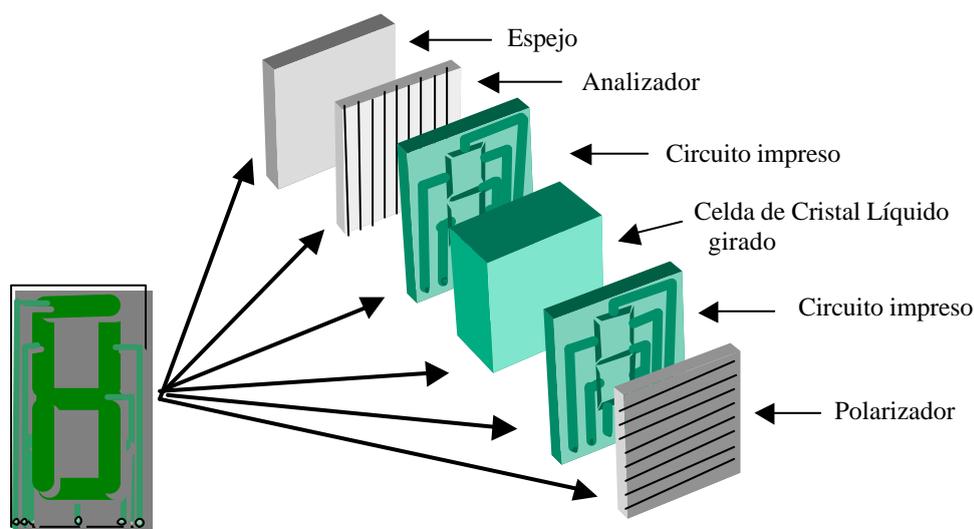


Figura 8. Esquema de célula de cristal líquido.

## REFERENCIAS

1. A. Mulder *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **1996**, Vol. 105, 3235.
2. A. Scott, *Phys. Rep.*, **1976**, Vol. 27, 89.
3. M. Sawamura, K. Kawai, Y. Matsuo, K. Kanie, T. Kato y E. Nakamura, *Nature*, **2002**, Vol. 419, 702.

## BIBLIOGRAFÍA

1. D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.W. Spiess y V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, Ed. Wiley-VCH, Weinheim (1998).
2. G.W. Gray, J. Goodby, *Smectic Liquid Crystals*, Ed. Leonard Hill, Glasgow (1984).
3. D. Demus y L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Ed. Verlag Chemie, Weinheim (1978).
4. G.H. Brown, *J. Chem. Educ.*, **1983**, Vol. 60 (10), 900.

5. Varios autores, *Physics Today*, 1982, Vol. 35 (5), Monográfico sobre cristales líquidos.

## METALES TÓXICOS PESADOS Y SUS EFECTOS SOBRE LA SALUD

*José Ignacio Ruiz de Larramendi*

Departamento de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco

Apartado 450, 01080-Vitoria-Gasteiz. qipruloj@vf.ehu.es

*En la actualidad, el uso de los elementos pesados se ha incrementado de forma alarmante, lo cual está asociado con el crecimiento de la población y con el modelo de desarrollo tecnológico elegido. Esta utilización excesiva ha provocado un aumento en la concentración de fondo para casi todos estos elementos y ha roto, así, sus ciclos biogeoquímicos naturales. A continuación se estudian los elementos Cd, Hg y Pb en cuanto a su comportamiento químico y a sus efectos tóxicos para el ser humano y para los demás seres vivos.*

### 1. INTRODUCCIÓN

Todos los seres vivos están expuestos a los elementos presentes en la ecosfera (litosfera+atmósfera+hidrosfera+biosfera) cuando respiran o se alimentan y mantienen una continua y compleja interacción con el entorno inorgánico en el que se encuentran insertados y en el que desarrollan todos sus procesos vitales. Algunos de estos elementos son útiles y esenciales para sus procesos vitales, pero otros son muy tóxicos. La mayor parte de los elementos tóxicos que se encuentran en la ecosfera están presentes en cantidades muy pequeñas, que no se pueden eliminar y que, por tanto, penetran a diario en los organismos de los seres vivos. A estas trazas inevitables se les denomina *nivel de fondo* (1).

Los elementos inorgánicos que están presentes en el organismo en cantidades medibles son menos de cuarenta y se ha comprobado que muchos de ellos no son ni útiles ni perjudiciales. Se denominan *elementos esenciales* sólo a aquéllos que cumplen las siguientes condiciones: 1. Deben estar presentes en concentración razonablemente constante en los tejidos sanos de todos los animales; 2. Su deficiencia en las dietas, por lo demás adecuadas, debe tener como resultado el desarrollo de anormalidades estructurales o fisiológicas; 3. La adición del elemento a las dietas selectivamente deficientes debe evitar el desarrollo de las anormalidades o hacerlas desaparecer; 4. Las anormalidades producidas por la deficiencia deben ir acompañadas de cambios bioquímicos específicos que cesan al desaparecer la deficiencia (2,3). Todos los elementos que cumplen estas condiciones se recogen en la tabla 1.

Para una persona sana los *constituyentes mayoritarios* que se deben aportar en la dieta son un mínimo de 100 mg/día. Los *elementos traza* deben estar en la dieta en cantidades menores que 100 mg/día. El grupo de los denominados *nuevos elementos traza* se ha demostrado que tienen alguna función biológica en plantas o en animales de experimentación, pero no se conoce que participen en alguna función biológica en

las personas (2,4). De los cuatro *elementos tóxicos*, la plata presenta el menor grado de toxicidad.

Tabla 1. *Elementos inorgánicos esenciales.*

- Constituyentes mayoritarios: Ca, P, Mg, Na, K, Cl, S.
- Elementos traza: Fe, F, Zn, Se, Mn, I, Cu, Mo, Cr.
- Nuevos elementos traza: Si, Ni, Co, Sn, As, V, B.
- Elementos tóxicos: Cd, Pb, Hg, Ag

En general, la cantidad de átomos metálicos presentes en un sistema biológico determinado es realmente ínfima. Así, es muy común encontrar 1 ó 2 átomos metálicos asociados a  $10^6$  o  $10^7$  átomos constituyentes del resto orgánico de un enzima. De los estudios realizados se puede deducir que el manejo de los elementos por parte de los seres vivos trata de no hacerse dependiente de los sistemas a los que tiene difícil acceso. Es decir, si dos elementos resultan actos para realizar una determinada función, los seres vivos elegirán en primer lugar, al más abundante.

También debemos remarcar el hecho de que, debido a la creciente industrialización de nuestro mundo, se viene produciendo un aumento continuo de la contaminación metálica, de manera tal, que muchos elementos pesados empiezan a adquirir artificialmente una concentración elevada y pueden llegar a competir con los elementos esenciales. De todas maneras, es imaginable que, a través de los procesos evolutivos y de adaptación de los seres vivos al entorno, muchos elementos han debido seguir, de alguna manera, la secuencia (5):

Elemento tóxico → Impureza tolerable → Elemento útil → Elemento esencial

antes de llegar a constituirse en esenciales para los sistemas biológicos, por lo que no es descabellado suponer que a través de este camino de adaptación otros nuevos elementos lleguen a convertirse en esenciales. Es probable que, en los casos del vanadio, el cromo, el níquel y quizás también cadmio y estaño, estemos realmente ya en presencia de ejemplos de este tipo. Por otro lado, conviene tener presente que varios de los elementos reconocidos como tóxicos están situados en el sistema periódico muy cerca de otros que son esenciales, por lo que el posible modo de acción de estos elementos tóxicos se inicia en algún tipo de competencia con los elementos esenciales que son químicamente similares a ellos, por ejemplo Zn/Cd,Hg; Ca/Pb,Cd; K/Tl; Mg/Be,Al; P/As; S/Se. En la figura 1 se representa la correspondencia entre dosis de un elemento y la respuesta fisiológica.

La toxicidad de los *constituyentes mayoritarios* es mínima en todos los casos y la toxicidad de algunos de los *elementos traza* puede ser severa si se consumen en cantidades suficientemente grandes o por periodos prolongados.

En este trabajo se van a estudiar los elementos tóxicos pesados cadmio, mercurio y plomo ya que presentan el mayor peligro ambiental.

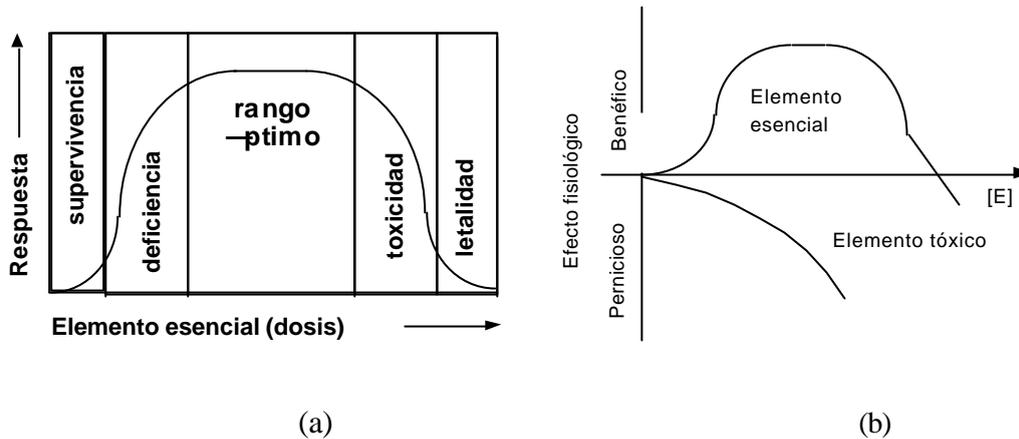
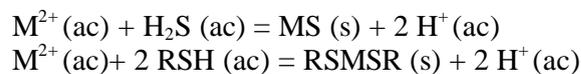


Figura 1. Efecto de la dosis de una elemento esencial sobre la respuesta fisiológica (a) y comparación del efecto de la dosis de un elemento esencial y de un elemento tóxico sobre la respuesta fisiológica (b).

## 2. LA TOXICIDAD DE LOS METALES PESADOS

Aunque asociamos a los metales pesados con la contaminación del agua y de los alimentos, en realidad son transportados en su mayor parte de un lugar a otro a través del aire, como bases o especies absorbidas en las partículas de las materias suspendidas. Los metales pesados Cd, Hg y Pb, como tales elementos, no son especialmente tóxicos salvo el vapor de mercurio, sin embargo sí lo son cuando se encuentran como cationes Cd (II), Hg (II), Pb (II), ya que se caracterizan por formar sulfuros insolubles y por analogía deben manifestar una fuerte afinidad por los grupos sulfhidrilo, -SH, que están presentes en los enzimas que controlan reacciones metabólicas críticas en el ser humano (4). Las reacciones que se producen con las unidades -SH son análogas a las que tienen lugar con el H<sub>2</sub>S:



Otro mecanismo de toxicidad puede ser el desplazamiento de un elemento esencial de una biomolécula, como ocurre con el Zn (II) que puede ser desplazado por el Cd (II) y por el Pb (II). Además de este tipo de competencias es importante conocer las rutas de absorción y de incorporación de los metales tóxicos a los organismos para así poder bloquearlas.

### 3. CADMIO

El cadmio, Cd, es un elemento del grupo 12 de la tabla periódica al que también pertenecen el zinc y el mercurio. Su comportamiento químico se parece más al de los elementos esenciales Zn y Ca que al del Hg y de alguna manera, estas analogías orientan sobre sus principales efectos tóxicos. En la tabla 2 se recogen algunos datos sobre estos elementos.

Tabla 2. *Datos sobre algunas propiedades de estos metales*

Elemento	Zn	Cd	Hg	Ca
Punto de fusión (°C)	419,5	321	-38,4	838
Punto de ebullición (°C)	906	767	357	1440
Estado de oxidación	+ 2	+ 2	+ 1; + 2	+ 2
Radio iónico (pm)	83	103	127(+1); 112(+2)	106
Radio covalente (pm)	125	141	144	-
Electroneg. (Pauling)	1,65	1,69	2,00	1,00
Configuración electrón.	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Ar]4s <sup>2</sup>

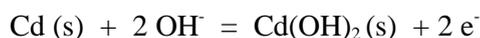
La solubilidad de las sales de cadmio en agua es muy variable, ya que los haluros, el sulfato y el nitrato son relativamente solubles mientras que el óxido, el hidróxido y el carbonato son prácticamente insolubles. El cadmio tiene una presión de vapor elevada, por lo que en los procesos de obtención y refinado, se libera óxido de cadmio, que constituye un peligro potencial para la salud.

El cadmio está presente como un constituyente menor pero inevitable en casi todos los concentrados de zinc (de 0,1 a 0,3 % de cadmio). En los concentrados de plomo y cobre el cadmio se encuentra en concentraciones mucho más bajas.

Los procesos naturales en los que se libera cadmio son insignificantes como fuente de contaminación, en comparación con el que procede de actividades de las personas. En la actualidad, las principales fuentes por las que se libera cadmio al ambiente son los usos de este elemento. Se utiliza en la protección electrolítica del hierro, en la fabricación de células fotoeléctricas, en baterías eléctricas (Ni/Cd) y en aleaciones de baja temperatura de fusión; sus derivados se utilizan en pigmentos (CdS amarillo para pinturas de calidad), como estabilizadores de cloruro de polivinilo (PVC), en acumuladores, en reactores nucleares, en joyería y otros.

Como se indica, una aplicación importante del cadmio es como electrodo en baterías recargables Ni/Cd utilizadas en calculadoras y en aparatos similares (3). Cuando se extrae corriente de la batería, el electrodo sólido de cadmio metálico se disuelve parcialmente para formar hidróxido de cadmio insoluble, gracias a la

incorporación de iones hidróxido del medio en el cual se sumerge el electrodo. Cuando la batería es recargada, el hidróxido sólido, que está depositado sobre el electrodo metálico, se convierte otra vez en cadmio metal, según el proceso:



Cada batería contiene unos 5 g de cadmio por lo que, cuando finaliza su vida práctica, se debe recuperar como mínimo el cadmio y nunca tirar la batería a un vertedero.

Las concentraciones de este elemento en el agua potable son menores a 5 µg/l mientras que en el agua de mar, oscilan entre 0,04 y 0,03 µg/l (el Cd (II) se deposita en los sedimentos en función del pH). En los suelos, generalmente, las concentraciones de este elemento son inferiores a 1 mg/kg oscilando normalmente entre 0,01 y 0,5 mg/kg. En los suelos ácidos, el cadmio se intercambia fácilmente, lo que lo hace disponible para las plantas que pueden acumularlo. Así por ejemplo en Japón hay regiones en las que se han medido en suelos de plantaciones de arroz entre 1 y 69 mg/kg. Los valores promedio de este metal en el aire son del orden de 0,002 µg/m<sup>3</sup>. Es de interés indicar que los fumadores presentan, tanto en el riñón, como en sangre, niveles de Cd (II) marcadamente más elevados que los no fumadores e, incluso, el humo del cigarrillo es una de las fuentes de absorción de cadmio más efectivas.

El cadmio es un tóxico agudo, la dosis letal es aproximadamente de un gramo. Las personas están protegidas contra la exposición crónica a niveles bajos de cadmio por las metalotioneínas, que son ricas en azufre y tiene una función inusual cual es la de regular el metabolismo del zinc. Los grupos sulfhidrilo de esta proteína pueden complejar a casi todos los cationes Cd<sup>2+</sup> ingeridos y ser eliminados por la orina. Si la cantidad de metal acumulado en el organismo es superior al que se puede eliminar con la ayuda de esta proteína, el exceso se acumula en el hígado y en los riñones, que en último término conduce a enfermedades de riñón. Aunque el cadmio no se biomagnifica, sí que es un tóxico acumulativo, ya que si no se elimina rápidamente por el metabolismo, su tiempo de vida en el organismo puede ser de varias décadas. Por otro lado, experiencias recientes con animales han demostrado que el cadmio posee acción carcinogénica.

Los efectos bioquímicos del cadmio son muy variados, actúa como inhibidor en numerosos procesos celulares y asimismo afecta notablemente el metabolismo de otros elementos esenciales, aparte del zinc (Cu, Fe, Se, Ca). Cuando estos elementos están en defecto, la toxicidad del cadmio resulta potenciada, cuando están en exceso, la toxicidad se ve disminuida. Por su semejanza química con el catión Ca<sup>2+</sup>, el Cd<sup>2+</sup> se incorpora a los tejidos óseos (desplazando al catión calcio) originando en los mismos gran fragilidad y deformaciones importantes y dolorosas (3,5).

#### 4. MERCURIO

El mercurio se puede encontrar tanto en estado elemental ( $\text{Hg}^0$ ) como en iones ( $^+\text{Hg}$ - $\text{Hg}^+$  y  $\text{Hg}^{2+}$ ) o formando parte de compuestos orgánicos e inorgánicos. El mercurio no es un elemento esencial para la vida, sin embargo, ha estado siempre presente en la naturaleza en concentraciones a la que los seres vivos están adaptados. Sus fuentes naturales son los volcanes, la desgasificación de la corteza terrestre, la erosión y la disolución de los minerales de las rocas debido a la penetración del agua a través de estas por tiempo prolongado. Las principales fuentes, generadas por las personas son, la minería, el uso industrial y el agrícola. La primera constituye el 50% y el resto proviene de usos industriales (termómetros, electrodos de células cloro-álcali, lámparas de arco, extracción de metales, fabricación de plaguicidas y otros), agrícolas (aplicación de fungicidas) y otras menores (uso en laboratorios químicos, en odontología, uso militar -azida de mercurio- y el empleo de combustibles fósiles). Los compuestos de mercurio que se fabrican para fines agrícolas pasan al ambiente cuando se aplican como fungicidas sobre semillas, raíces, bulbos e incluso sobre la misma planta. Algunos compuestos importantes son: el  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  que se emplea como fungicida; el  $\text{HgCl}_2$  que es bactericida y fungicida, se utiliza en la preservación de la madera; el  $\text{HgO}$  que se emplea en la fabricación de ánodos para baterías eléctricas, como pigmento para pinturas marinas y para el vidriado decorativo de porcelanas y el  $\text{HgS}$  empleado en procesos de coloreado de plástico y papel(3).

El mercurio es tóxico en cualquiera de sus formas (6) y además, al ser sumamente móvil, la toxicidad de este elemento es un problema mundial. Aún en su forma elemental es muy tóxico y produce enfermedades crónicas que afectan ante todo a las personas que están en contacto directo con él. En su forma oxidada habitual, como  $\text{Hg}^{2+}$ , el mercurio es un agente tóxico muy agudo, fundamentalmente porque a pH fisiológico es muy soluble y no es precipitado por ninguno de los aniones mayoritariamente presentes en los fluidos biológicos. Se admite que un gramo de mercurio o de cualquiera de sus sales es letal (1,5,6). Pero más tóxico aun resulta su derivado metilado, el catión  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ .

El *ciclo local del mercurio* se basa en la circulación hipotética de compuestos de dimetilmercurio. En éste, el mercurio es liberado principalmente por las actividades de las personas. Cuando llega a los ecosistemas acuáticos y en presencia de oxígeno casi todas las formas de mercurio, incluso el  $\text{Hg}^0$ , se pueden ionizar, oxidar y transformar en  $\text{Hg}^{2+}$ . Una vez ionizado el mercurio forma una gran variedad de compuestos: (a) el  $\text{Hg}^{2+}$  se reduce a  $\text{Hg}^0$ , con la participación de bacterias del género de las pseudomonas en condiciones anaerobias, (b) en sedimentos o suspensiones particuladas en lagos y océanos el  $\text{Hg}^{2+}$  en presencia de bacterias alquilantes, se transforma en  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ . Al ser poco soluble en agua y volátil, el  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  sube a la atmósfera, donde parte es descompuesto fotoquímicamente y el resto baja con la lluvia y si ésta es ácida; el  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  se convierte en  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  y así se completa el ciclo. La especial toxicidad del  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  se puede explicar en base a su carácter

ambivalente lipofílico/ hidrofílico, lo que le permite penetrar con mucha facilidad a través de las membranas y ser ávidamente acumulado por los organismos acuáticos y, a través de ellos, puede llegar a la dieta humana.

Las intoxicaciones por mercurio generan entumecimiento en varias partes del cuerpo, pérdida de capacidades sensoriales y dificultad para mover las manos. En estados más avanzados se pierde la capacidad de coordinación, provocando sordera, afonía y, finalmente, convulsiones, parálisis y la muerte.

## 5. PLOMO

Elemento del grupo 14 ( $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ ) presenta los estados de oxidación 0, II y IV, siendo el II el más frecuente y en compuestos orgánicos también el IV. Su bajo punto de fusión, 327,40 °C, permite trabajarlo fácilmente y darle forma lo que ha facilitado su uso. Se utiliza en la fabricación de baterías eléctricas, de aleaciones de baja temperatura de fusión (municiones para cazar). Algunos compuestos importantes son: PbO utilizado en la fabricación de vidrio, en baterías eléctricas y esmaltado en cerámica; PbO<sub>2</sub> en la fabricación de cerillas y en pirotecnia; Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como pigmento en pinturas antioxidantes; PbCrO<sub>4</sub> como pigmento rojo para pinturas; y la azida Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como fulminante de percusión.

De los usos citados, destacaremos dos: (a) como munición (balas de plomo) que utilizan los cazadores. Como consecuencia de la caza, muchos patos y gansos han sido dañados o muertos a causa del envenenamiento crónico por plomo, después de ingerir las balas, las cuales se disuelven en el organismo. Cuando las aves depredadoras cazan a las aves acuáticas que han sido disparadas por los cazadores o que han comido los perdigones, se vuelven víctimas del efecto tóxico del plomo. (b) El plomo no reacciona con ácidos diluidos. De hecho, es estable como electrodo en los acumuladores de plomo, incluso aunque esté en contacto con ácido sulfúrico concentrado. Sin embargo, algo del plomo de la soldadura que se utilizó habitualmente en el pasado para sellar envases de lata, puede disolverse en el ácido diluido de los zumos de fruta (3,4) y de otros alimentos ácidos en presencia de aire, es decir, una vez el envase se ha abierto, ya que el plomo es oxidado por el oxígeno en medios ácidos, según el proceso:



El Pb<sup>2+</sup> producido por esta reacción contamina el contenido del envase.

El aire de las grandes ciudades ha sido contaminado por la combustión de gasolina conteniendo tetraetilplomo, como antidetonante. La creciente eliminación de este aditivo en muchos países, está mejorando la calidad del aire en núcleos urbanos y en zonas próximas a las carreteras. Aparte de este plomo ambiental, la mayor fuente de incorporación sigue siendo la dieta que, afortunadamente, no permite una absorción muy intensa debido a que se fija en los huesos por la formación de compuestos insolubles, tales como el fosfato, Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, o el carbonato básico, Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>.

El Pb(II) interfiere en la síntesis de las ferroporfirinas y también en otros importantes procesos bioquímicos debido a la facilidad que tiene este catión para reaccionar con los grupos –SH.

La toxicidad del plomo se manifiesta mediante un conjunto de síntomas que caracterizan la patología conocida como saturnismo. En su forma aguda origina vómitos, anorexia, trastornos nerviosos y malformaciones renales.

## 6. DESTOXIFICACIÓN

Un tratamiento médico común para tratar el envenenamiento agudo por metales tóxicos es la administración de un compuesto que atrae al metal, incluso más intensamente que el enzima; después, el combinado metal-compuesto se disuelve y se excreta. Un compuesto utilizado para tratar la intoxicación por Hg y por Pb es el 2,3-dimercaptopropanol,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2(\text{SH})$ , también llamado Anti-Lewisita Británica (ALB); sus moléculas contienen dos grupos –SH que quelatan el metal. También es útil para este propósito la sal cálcica del ácido etilendiaminotetracético (EDTA):  $\text{Ca}(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Ca}$ . Los iones metálicos se complejan gracias a los dos nitrógenos y a los oxígenos cargados, para formar un quelato, el cual se excreta.

El tratamiento de la intoxicación por metales pesados mediante la terapia de quelación es mejor empezarla antes de que ocurra el daño neurológico. Se utiliza sal cálcica en lugar de la sódica, con el fin de que el ión calcio no sea lixiviado del organismo por el EDTA. La toxicidad de los tres metales pesados estudiados depende mucho de la forma química en que esté presente el elemento. Por ejemplo, en relación a la toxicidad del plomo, no es lo mismo que esté como ión divalente  $\text{Pb}^{2+}$  que en forma de moléculas covalentes. Las formas que son casi totalmente insolubles pasan a través del organismo sin hacer mucho daño, sin embargo, las más devastadoras de los metales son aquellas que causan enfermedad o muerte inmediata de manera que la terapia no pueda ejercer sus efectos a tiempo, como ocurre en las que pasan a través de la membrana protectora del cerebro o de la que protege a los fetos cuando se están desarrollando (2,4,5).

## BIBLIOGRAFÍA

1. T.R. Dickson, *Química-enfoque ecológico*, Ed. Limusa, México (2000).
2. J.E. Spallholz, L.M. Boylan, J.A. Driskell, *Nutrition chemistry and biology*, Ed. Springer, Alemania (1999).
3. C. Valenzuela, *Introducción a la Química Inorgánica*, Ed. Mc Graw-Hill, Madrid (1999).
4. C. Baird, *Química Ambiental*, Ed. Reverté, S.A., Barcelona (2001).
5. E.J. Baran, *Química Bioinorgánica*, Ed. McGraw-hill, Madrid (1994).
6. L.D. de Lacerda, W. Salomons, *Mercury from gold and silver mining: A chemical time bomb?*, Ed. Springer, Alemania (1998).

## PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS-S.O.F.C.

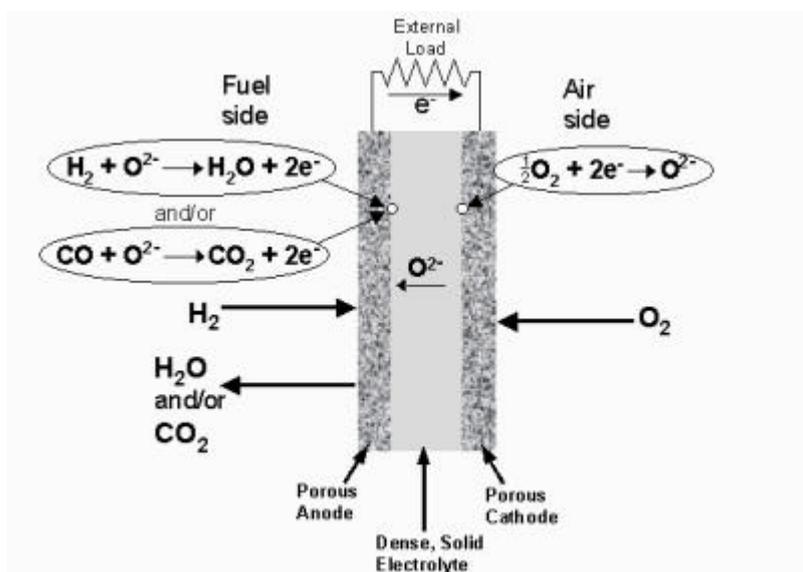
*José Ignacio Ruiz de Larramendi*

Departamento de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco  
Apartado 450, 01080-Vitoria–Gasteiz. qipruloj@vf.ehu.es

Desde 1839 se conoce cómo generar electricidad a partir de  $H_2$  y  $O_2$  pero sólo desde hace dos décadas se dispone de la tecnología adecuada para producirla con viabilidad comercial. En la actualidad, con las SOFC (solid-oxide fuel cells) se produce electricidad y calor, reaccionando electroquímicamente  $H_2$  y  $O_2$  y dando como único subproducto, agua. Combinando las SOFC con reformado de gas natural y turbina de gas (sistema híbrido) se alcanzan rendimientos del 70%. En este trabajo se estudian los materiales inorgánicos que forman parte de las SOFC, se relacionan sus propiedades y se discute el funcionamiento del conjunto.

### 1. INTRODUCCIÓN

Las SOFC están formadas por dos electrodos porosos separados por un electrolito que permite el paso de iones óxido pero no de los electrones. Un diagrama del funcionamiento básico de una celda se recoge en la figura 1.



Reacciones globales:  $H_2 + 1/2O_2 = H_2O + DE$  ;  $CO + 1/2O_2 = CO_2 + DE$

Figura 1. Esquema del principio de funcionamiento de una celda SOFC.

El oxígeno del aire (78 %N<sub>2</sub>, 21 %O<sub>2</sub>, 0,9 %Ar y 0,1 % de otros gases) que circula entre la superficie porosa del cátodo a temperaturas superiores a 800 °C, reacciona con los electrones que llegan por el circuito exterior, dando lugar a la formación de los iones óxido. Los iones O<sup>2-</sup>, así formados, se desplazan a través del electrolito en dirección al ánodo. Al llegar al ánodo, a más de 800 °C, entran en contacto con el combustible (H<sub>2</sub> ó una mezcla de H<sub>2</sub> y CO), teniendo lugar las reacciones de oxidación descritas en la figura 1 y en las que se generan los electrones que pasan al circuito exterior. De esta forma se mantiene el balance de cargas y se genera energía de forma continua.

El potencial a circuito abierto, E, de la reacción global, es del orden de un voltio, y se puede calcular teóricamente con la ayuda de la ecuación de Nerst:

$$E = \frac{1.99 \times 10^{-4}}{4} T \log \left[ \frac{P_{O_2}(\text{oxidante})}{P_{O_2}(\text{combustible})} \right]$$

donde T es la temperatura de la celda en K y P<sub>O<sub>2</sub></sub> es la presión parcial del oxígeno.

Cuando pasa corriente a través de la celda, el voltaje viene dado por:

$$V = E - IR - \eta_c - \eta_a$$

siendo I la intensidad de la corriente que pasa a través de la celda, R la resistencia

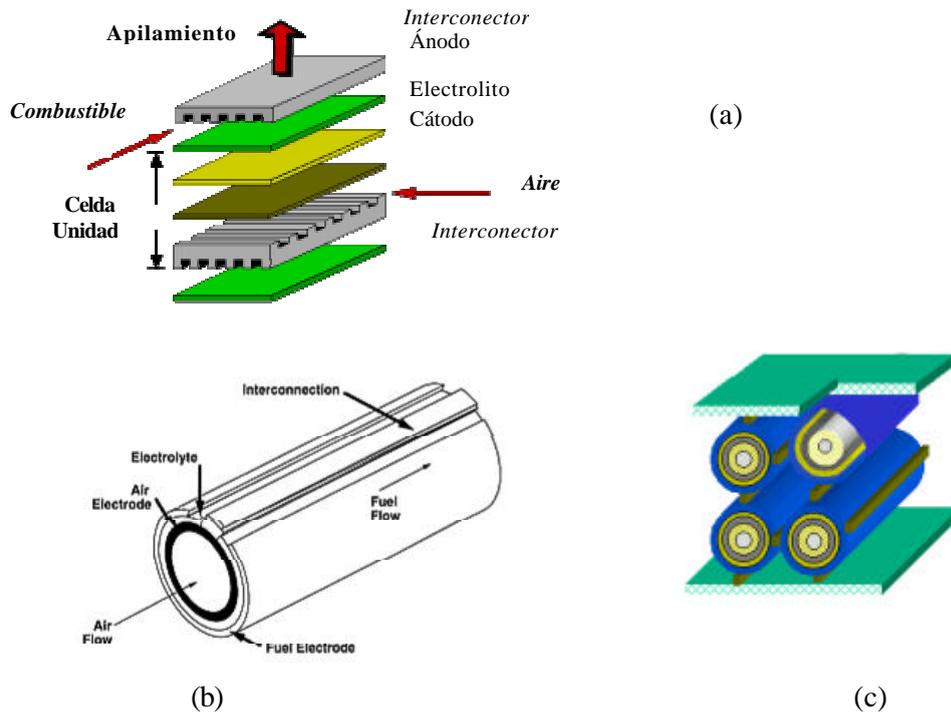


Figura 2. Diseño de SOFC: (a) plana; (b) celda tubular individual; y (c) tubular.

eléctrica de la celda,  $\eta_c$  y  $\eta_a$  el voltaje de polarización asociado al electrodo de aire (cátodo) y al electrodo de combustible (ánodo), respectivamente. Para conseguir que el término  $I \cdot R$  sea lo más pequeño posible, el electrolito y los electrodos se depositan en forma de películas delgadas. Las reacciones electroquímicas se producen en las celdas en un intervalo de 10–20  $\mu\text{m}$ , por lo que mayores espesores de electrodos y electrolito no están justificados desde el punto de vista de la reactividad (1).

En la práctica, las celdas de combustible no operan como unidades discretas sino que se conectan en serie el número necesario para obtener el potencial buscado. Para establecer las conexiones entre celdas se utiliza un material de interconexión denominado “placa bipolar ó “interconector”.

En la actualidad se están desarrollando dos tipos de SOFC, las de geometría tubular y las planas (2) que se representan en la figura 2.

## 2. MATERIALES PARA LAS SOFC

La elección de los materiales es complicada debido a las condiciones que tienen que cumplir: (a) altas temperaturas de trabajo ( $>800\text{ }^\circ\text{C}$ ), (b) el electrolito debe presentar una alta conductividad iónica y despreciable conductividad eléctrica y los electrodos deben presentar una alta actividad electrocatalítica para las reacciones que les afectan en la celda, porosidad para permitir el acceso del oxígeno al electrolito y al combustible y una buena conductividad eléctrica e iónica, (c) los interconectores deben ser buenos conductores eléctricos y presentar una despreciable conductividad iónica, y (d) todos los materiales tienen que presentar un coeficiente de expansión térmica (3) (CET) compatible en el rango de temperaturas que va desde la ambiente a la de trabajo y en este mismo intervalo deben presentar compatibilidad química todos los elementos de la celda y especialmente los que están en contacto (4).

Como una consecuencia de las propiedades que tienen que reunir los materiales, la lista de los potencialmente útiles es reducida. Una característica común de los elementos que componen las SOFC es que se trata de óxidos puros dopados. El dopaje se realiza para conseguir obtener las propiedades de conductividad y CET adecuados. A la hora de elegir los materiales se deben tener también en cuenta los procesos de fabricación y la secuencia de deposición de las capas delgadas de los componentes. Los espesores habituales de los componentes son: 2,2 mm el cátodo, 40  $\mu\text{m}$  el electrolito, 100  $\mu\text{m}$  el ánodo y 85  $\mu\text{m}$  el interconector

En la tabla 1 se recoge una relación de los materiales. Para explicar el funcionamiento de las SOFC se utilizarán los materiales más frecuentemente empleados en su construcción.

## 3. ELECTROLITO

Los materiales candidatos además de tener las características indicadas (5), deben:

Tabla 1. Características de las SOFC más comunes.

	Composición química	Abreviatura	Comentario
<b>Electrolito</b>	$(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$	YSZ	Clásico
	$(ZrO_2)_{1-x-z}(Y_2O_3)_x(Sc_2O_3)_z$	ScYSZ	Mejor conduct. iónica
<b>Cátodo</b>	$La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}/YSZ$ composite	LSM/YSZ	Clásico
	$Ln_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}/YSZ$ composite	LnSM/YSZ	Más barato; Ln=lantánido
<b>Anodo</b>	Ni/YSZ cermet	Ni/YSZ	Clásico para hidrógeno
	$Ce_{0.6}Gd_{0.4}O_{1.8}$	CG	Para metano e hidrógeno
<b>Interconector</b>	$(La_{1-y}Sr_y)CrO_{3\pm\delta}$ con dopante x	LSCx	Clásico a alta T
	$Cr_{1-x}Fe_x(Y_2O_3)_y$	Cr-aleación	Para T moderada,
	$Fe_{1-x}Cr_x$	acero ferrítico	Para baja T (<800°C)
<b>Precintos</b>	SiO <sub>2</sub> con aditivos	Vidrio de silicato	Requiere fusión
<b>Habitáculo</b>	$(MgO)_{1-x}(Al_2O_3)_x$	espinela	No conductor
	Metales		Baja T <800°C

- Ser impermeables a los gases, permitiendo la separación del oxidante y del combustible.
- Tener estabilidad bajo condiciones reductoras y oxidante.
- Tener compatibilidad química y mecánica con el ánodo y el cátodo (el valor del CET debe ser análogo al de cada uno de los componentes de la celda)

En las SOFC el ión que se desplaza a través del electrolito es el ión óxido, lo cual implica la necesidad de una ocupación parcial de posiciones energéticamente equivalentes de la red por cuyos huecos pueda trasladarse este ión. Se pueden disponer de materiales con vacantes aniónicas mediante dos estrategias: 1) elegir un óxido con alta concentración de vacantes intrínsecas, propias de la estructura, en este caso es necesario superar la temperatura que evite el orden de dichas vacantes ya que de no hacerlo disminuirá la conductividad; 2) sustituir los “cationes huésped” por otros con distinto estado de oxidación, creando así una concentración de vacantes extrínsecas.

Las estructuras cristalinas que cumplen estas condiciones se pueden agrupar en dos tipos: las relacionadas con la fluorita y las derivadas de la estructura perovskita. Nerst (6) descubrió en 1899 que el óxido ZrO<sub>2</sub> dopado con ytrio tiene estructura tipo fluorita y, a alta temperatura, presenta conducción del ión O<sup>2-</sup>. Wagner (7), en 1943, estableció que su estructura presentaba vacantes de oxígeno. Posteriormente, los estudios realizados demostraron que también cumplían las demás condiciones que son necesarias para poder emplearse como electrolito en las SOFC. Se asume que el desplazamiento de iones está ocasionado por saltos de unas posiciones a otras dentro de la barrera de potencial periódico que existe entre los iones de la red. En la figura 3 se muestra la estructura del óxido ZrO<sub>2</sub> dopado con ytrio.

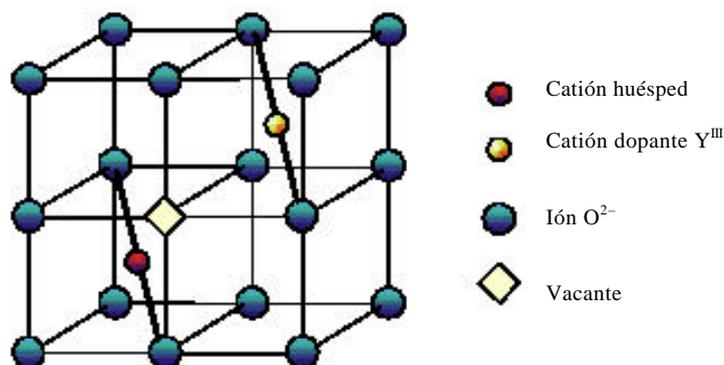


Figura 3. Estructura del  $(ZrO_2)_{1-x}(YO_2)_x$  con alta conductividad iónica, producida al sustituir  $Zr^{IV}$  por  $Y^{III}$  y generar vacantes de oxígeno para compensar el balance de carga.

A 1000 °C la conductividad iónica de la YSZ es  $0.10 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  en el intervalo de presión parcial de oxígeno comprendido entre 1 y  $10^{-18}$  atm, la energía de activación del proceso de difusión es  $96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y el CET  $10.5 \times 10^{-16} \text{ cm}(\text{cm}^2\text{C})^{-1}$ .

Los materiales con estructura perovskita y propiedades adecuadas para ser utilizados como electrolitos, tales como el  $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-x/2-y/2}$ , están siendo estudiados (8) en los últimos años y se observa que presentan propiedades adecuadas para emplearlas en celdas que funcionen a temperaturas comprendidas entre 500 y 800 °C.

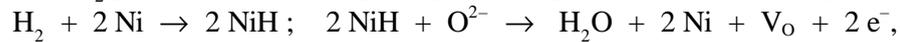
#### 4. ELECTRODOS

Además de los requisitos indicados en el apartado 2, los cátodos deben ser estables en las condiciones oxidantes de trabajo ( $O_2$  a  $T > 800$  °C) y los ánodos deben serlo en condiciones fuertemente reductoras ( $H_2$  a  $T > 800$  °C).

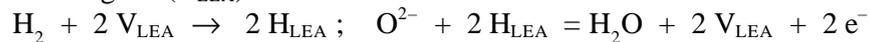
##### 4.1. Ánodo

El níquel es el elemento catalíticamente activo que incorporado a una matriz de YSZ forma el material denominado cermet que actúa de ánodo en las celdas SOFCs. La matriz YSZ evita que el níquel pierda parte del área superficial activa y asegura una estructura altamente porosa que permite el paso del gas a los lugares de reacción. La conductividad eléctrica del cermet con el 30% de níquel (8,9) es de  $20 \text{ } \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 1000 °C, la impedancia de 0,2 a  $0,3 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^2$ , la energía de activación de  $5,38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y un CET compatible con YSZ.

El combustible que llega al ánodo es  $H_2$  puro ó una mezcla de  $H_2$ ,  $H_2O$  y  $CO$ . En la actualidad se considera que las reacciones de oxidación del combustible se producen en el ánodo y en la superficie del electrolito. Cuando el combustible empleado es  $H_2$  puro, las reacciones que se proponen para el electrodo de níquel son:



siendo  $V_O$  una vacante aniónica. En la superficie del electrolito la reacción tiene lugar en lugares electroquímicamente activos (LEA) que se corresponden con posiciones vacantes de oxígeno ( $V_{LEA}$ ):



Los electrones generados se desplazan por la interfase alejándose de las posiciones activas en dirección al circuito exterior.

Si el  $CO$  esta presente en el combustible la semirreacción que tiene lugar en el ánodo es:  $CO + O^{2-} = CO_2 + 2 e^-$ .

#### 4.2. Cátodos

Los materiales seleccionados tienen que ser estables en atmósfera oxidante y, como los ánodos, deben presentar una estructura porosa, ser buenos conductores de la electricidad y es, a ser posible, que presenten conductividad iónica.

Los materiales que en la actualidad presentan estas propiedades a costos competitivos son las manganitas de lantano dopadas (5,10) (LSM) con estructura perovskita ( $ABO_3$ ). Estos materiales dopados con estroncio en la posición A son los habitualmente utilizados en SOFC con electrolito YSZ. La fase  $LaMnO_3$  presenta una conductividad intrínseca tipo p. La estequiometría del oxígeno a la temperatura de operación ( $>800^\circ C$ ) es una función de  $P_{O_2}$ , presentando un exceso de oxígeno respecto a su estequiometría en una atmósfera oxidante y pudiendo ser deficiente en atmósfera reductora.

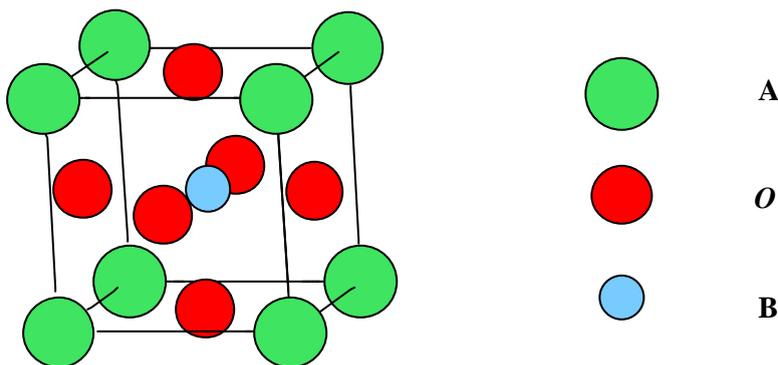


Figura 4. Estructura de una perovskita cúbica.

La conductividad tipo p de  $\text{LaMnO}_3$  se debe a la existencia de vacantes de catión, por lo que si se dopa con cationes de menor carga que el  $\text{La}^{3+}$  en A o B la conductividad aumentará. Los iones de los metales del grupo 2 (Mg, Ca, Sr, Ba) son los más utilizados para dopar en A. Estos cationes con valencia +2 ocupan en la red posiciones de  $\text{La}^{3+}$  y para mantener el balance de cargas iones  $\text{Mn}^{3+}$  se oxidan a  $\text{Mn}^{4+}$ . La conductividad eléctrica de las manganitas de lantano resulta del desplazamiento de un electrón entre los estados de valencia +3 y +4 del Mn. La estequiometría de la perovskita resultante es  $\text{La}^{+3}_{1-x}\text{M}^{2+}_x\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x\text{O}_3$ .

Los mejores resultados se consiguen para  $M = \text{Sr}$ . Se observa que la conductividad varía con el contenido en Sr, obteniéndose un valor óptimo para  $x = 0,2$  y  $0,3$ ; el CDT aumenta con el contenido de estroncio. Conviene indicar que las propiedades de todos los materiales que intervienen en las SOFC están muy influenciadas por las condiciones de síntesis (método, temperatura y atmósfera en la que tiene lugar la síntesis, cristalinidad, tamaño de grano,...).

En la práctica los cátodos están formados por dos capas, la primera consiste en un cermet de LSM e YSZ que se encuentra en contacto con el electrolito y una segunda capa delgada de LSM pura aplicada sobre el cermet.

La reacción de reducción del oxígeno en el cátodo se describe como sigue:

La LSM pura es un conductor iónico pobre por lo que las reacciones electroquímicas están limitadas a la región frontera de tres fases electrolito–gas–electrodo (TPB: *triple phase boundary*) según el mecanismo 1 indicado en la figura 5. Por este motivo y dada la alta polarización del cátodo a temperaturas inferiores a  $800^\circ\text{C}$  (alta resistencia óhmica y sobretensión), los óxidos mixtos de tipo perovskita con alta conductividad iónica y eléctrica (MIEC: *mixed ionic–electronic conductors*) parecen ser candidatos idóneos para cátodos. En estos materiales, el intercambio de oxígeno también ocurre en la superficie del electrodo con difusión de iones a través del conductor mixto, según el mecanismo 2, lo cual amplía la región en la que se produce la actividad electroquímica a la interfase gas–cátodo (DPB: *double phase boundary*).

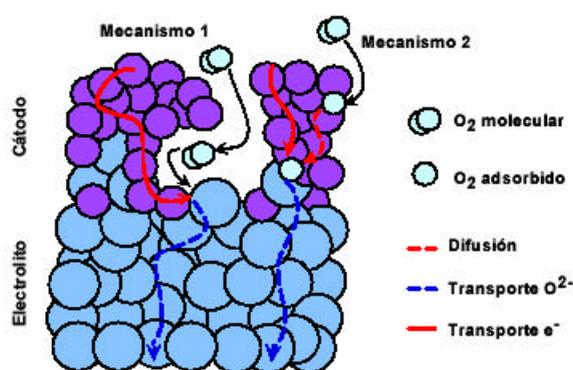


Figura 5. Mecanismos de difusión posibles en el cátodo de una celda SOFC.

Los valores obtenidos para las propiedades de LSM con  $x = 0,2$  a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  son: conductividad eléctrica de  $141,3\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  para el intervalo de presión parcial de oxígeno de  $1$  a  $10^{-9}$  atm, CET de  $11\cdot 10^{-6}\text{ cm}(\text{cm}\cdot^{\circ}\text{C})^{-1}$  y energía de activación de  $0,09$  eV.

## 5. INTERCONECTOR

Los materiales empleados en interconexión entre celdas individuales en las SOFC, además de presentar las propiedades generales recogidas en el apartado 2, tienen que proporcionar el contacto eléctrico entre celdas contiguas y facilitar la distribución del combustible en el ánodo y del oxígeno en el cátodo. Estas características implican que el material de interconexión debe presentar una alta conductividad eléctrica, prácticamente nula conductividad iónica, y tiene que ser estable en las atmósferas oxidantes y reductoras.

Con electrolito de YSZ, la cromita de lantano  $\text{LaCrO}_3$  es la habitualmente utilizada para interconector. La  $\text{LaCrO}_3$  tiene estructura perovskita y presenta comportamiento de conductor tipo p. Se puede aumentar la conductividad del material dopándolo en posición A con un catión divalente ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ). La estequiometría resultante (5,11) es:  $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{M}^{2+}_x\text{Cr}^{3+}_{1-x}\text{Cr}^{4+}_x\text{O}_3$ .

La conductividad de  $\text{LaCrO}_3$  en atmósfera de hidrógeno es del orden de 100 veces menor que en aire, sin embargo, a las elevadas temperaturas de operación ( $>800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) la conductividad que presenta en atmósfera reducida no es limitante para su empleo como interconector en las SOFC.

Para  $M = \text{Sr}$ ,  $x = 0,1$  y a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  las propiedades del material son: conductividad de  $14\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  en un intervalo de presión parcial de oxígeno de  $10^3$  a  $10^{-2}$ , energía de activación de  $12\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y CET de  $9,5\cdot 10^{-6}\text{ cm}\cdot(\text{cm}\cdot^{\circ}\text{C})^{-1}$ .

## REFERENCIAS

1. M. Junl, S. Primdahl, C. Manon y M. Mogensen, *J. of Power Sources*, **1996**, Vol. 61, 173.
2. a) A.J. Appleby y F.R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York (1989). b) N.Q. Minh y T. Takahashi, *Science and technology of ceramic fuel cells*, Elsevier Science B.V. (1995).
3. B.F. Sorensen y S. Primdahl, *J. Mat. Sci.*, **1998**, Vol. 33, 5291.
4. S.P.S. Badwal y K. Foger, *Materials Forum*, **1997**, Vol. 21, 187.
5. a) N.Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, Vol. 76, 563. b) D.W. Strickler y W.G. Carlson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1987**, Vol. 70, 265.
6. W.Z. Nernst, *Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, **1899**, Vol. 6, 41.
7. C. Wagner, *Naturwissenschaften*, **1943**, Vol. 31, 265.
8. B.C.H. Steele y A. Heinzl, *Nature*, **2001**, Vol. 414, 345.

9. M. Mogensen, N.H. Sammes y G.A. Tompsett, *Solid State Ionics*, **2000**, Vol. 129, 63.
10. O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno y T. Kojima, *Solid State Ionics*, **1987**, Vol. 22, 241.
11. M.J. Weber, C.W. Griffin y J.B. Bates, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, Vol. 70, 265.



## QUÍMICA Y SALUD PÚBLICA: PESTICIDAS

**Consuelo Escolástico León, M<sup>a</sup>. Pilar Cabildo Miranda**

Departamento de Química Orgánica y Biología, Facultad de Ciencias  
Universidad Nacional de Educación a Distancia, Senda del Rey s/n, 28040-Madrid  
cescolas@ing.uc3m.es

*En la actualidad, los riesgos de exposición por diferentes vías (alimentos, agua, aire, etc.) a un gran número de compuestos contaminantes, entre los que se incluyen los pesticidas, constituye un grave problema de salud pública. Los efectos adversos que pueden provocar están relacionados con el medio ambiente, donde causan alteraciones en los ecosistemas al actuar sobre la fauna y la flora, bioacumulación por el aumento de la concentración de estos productos tóxicos en la cadena trófica y la contaminación de lugares en los cuales no se han utilizado, debido a su capacidad de transporte a grandes distancias. Sobre la salud humana pueden presentar efectos tóxicos agudos o crónicos como neurotoxicidad, alteraciones en la reproducción, sistema inmunológico, efectos mutagénicos, teratogénicos y carcinogénicos, entre otros.*

### 1. INTRODUCCIÓN

En nuestra vida cotidiana nos encontramos rodeados de multitud de productos químicos, desde las medicinas que usamos de forma tan habitual hasta los insecticidas, productos de limpieza, pinturas, barnices, aislantes, plásticos, aditivos y conservantes, cosméticos, etc. Entre todos estos productos químicos nos encontramos con el grupo de los *pesticidas* o *plaguicidas*.

Los *pesticidas* poseen dos características que los hacen interesantes para el estudio desde el punto de vista de la salud: en primer lugar son biocidas, es decir, compuestos químicos diseñados para eliminar organismos interfiriendo en mecanismos metabólicos vitales y, dado que las principales rutas metabólicas son comunes en la mayoría de los organismos, no es difícil deducir que suponen un riesgo importante para nuestra salud. En segundo lugar, su uso está muy extendido, y parece que la tendencia es a ir incrementándose todavía más, por lo que parece difícil sustraerse a su contacto.

Pero, aunque representan un gran problema de salud pública, se han hecho necesarios tanto en la agricultura para la producción de alimentos, como en la sanidad, para la lucha contra epidemias como la malaria, el tifus, etc., causadas por algunos insectos vectores.

La FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación) define los *pesticidas* o *plaguicidas* como “cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinada a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de animales, las especies no deseadas de plantas

o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera, alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas, en o sobre sus cuerpos”.

El uso de sustancias con acciones pesticidas se remonta hacia el siglo IX a.C. donde Homero se refiere a las propiedades del azufre, debido a su capacidad fungicida al atacar principalmente a los mohos. A principios del siglo XIX se extiende el uso de elementos como el azufre, cobre, arsénico, etc. como plaguicidas y, en 1828, se comercializa el piretro en polvo, sustancia que contiene las denominadas piretrinas, obtenida de las flores de piretro (*Chrysanthemum cinerariaefolium*). Estas flores se empleaban como insecticidas desde hacia siglos por las tribus caucásicas y armenias.

Pero es en el siglo XX, con el gran avance de la síntesis orgánica, cuando se inicia el desarrollo de un mayor número de compuestos orgánicos, al descubrir Paul Muller en 1940 las propiedades insecticidas del DDT (diclorodifeniltricloroetano), producto que revolucionó el mundo de los pesticidas y le valió el Premio Nobel de Medicina y Fisiología en 1948. Este compuesto fue muy utilizado Durante la II Guerra Mundial por su capacidad de eliminar los piojos y los insectos vectores de enfermedades como el tifus.

## 2. CLASIFICACIÓN

La clasificación de los pesticidas se realiza siguiendo diversos criterios, debido al gran número de sustancias y mezcla de productos que abarcan.

Una manera habitual de clasificarlos es *según su actividad biológica*, dependiendo de los organismos que se desean controlar. Según esta clasificación se encuentran: insecticidas, acaricidas, fungicidas, bactericidas, herbicidas, rodenticidas, larvicidas, nematocidas, y avicidas, empleados para luchar contra los insectos, ácaros, hongos, bacterias, plantas adventicias, roedores, larvas, nemátodos y aves, respectivamente.

Otra de las formas de clasificación que propone la Organización Mundial de la Salud (OMS) es según la toxicidad aguda de los pesticidas. Se basa principalmente en estudiar la toxicidad oral y dérmica de los plaguicidas sobre ratas de laboratorio. Para ello se determina la dosis letal 50 (DL<sub>50</sub>) que es la dosis necesaria para producir la muerte al 50% de los animales expuestos y se expresa en mg/kg del peso del cuerpo del animal (Tabla 1).

Generalmente, también se clasifican según su composición química en: compuestos organoclorados, organofosforados, carbamatos, tiocarbamatos, piretroides, triacinas, derivados del ácido fenoxiacético, derivados del cloronitrofenol, derivados piridílicos, compuestos organomercuriales y otros.

Tabla 1. *Clasificación de los pesticidas según su toxicidad aguda (OMS).*

Clase	Por vía oral		Por vía dérmica	
	DL <sub>50</sub> , rata, mg/Kg		DL <sub>50</sub> rata, mg/Kg	
	Sólido	Líquido	Sólido	Líquido
Ia (Extremadamente peligroso)	5 ó menos	20 ó menos	10 ó menos	40 ó menos
Ib (Muy peligroso)	5-50	20-200	10-100	40-400
II (Moderadamente peligroso)	50-500	200-2000	100-1000	400-4000
III (Ligeramente peligroso)	Más de 500	Más de 2000	Más de 1000	Más de 4000

En la actualidad se encuentran registrados alrededor de 6.500 pesticidas y a continuación se hace mención a tres de los principales grupos.

### 3. ORGANOCLORADOS

Los compuestos organoclorados fueron los primeros pesticidas sintéticos que se comercializaron. Entre ellos se encuentran el *DDT*, *aldrín*, *endrín*, *dieldrín*, *heptacloro*, *hexaclorobenceno*, *toxafeno*, *clordano* y *mirex* (ver Figuras 1 y 2). Todos tienen en común el llevar átomos de cloro en su estructura y son compuestos que han sido incluidos en la lista de los denominados contaminantes orgánicos persistentes (COPs). En Mayo de 2001 noventa países firmaron el Convenio de Estocolmo, donde se reconocen los efectos tóxicos que causan los COPs en la salud pública y la bioacumulación que se produce en el medio ambiente, llegándose a un acuerdo para su reducción y eliminación gradual (aún la mayoría de los países incluida España no han ratificado este convenio).

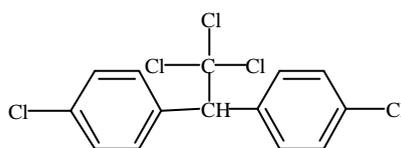


Figura 1. Estructura química del DDT.

La utilización del DDT merece especial atención, ya que es uno de los ejemplos más representativos de las ventajas e inconvenientes que puede presentar la utilización de un producto químico, en este caso un insecticida, y de su repercusión en la opinión de la sociedad sobre la Química. Este compuesto es efectivo en el control de plagas de insectos sobre los cultivos y también en la erradicación de enfermedades

como la malaria transmitida por vectores como el mosquito *Anopheles*, o el tifus propagada por los piojos, etc. Debido a su aplicación, en 1972 se reconoció que la malaria estaba erradicada en 37 países y bajo control en 80. Además, se calcula que evitó la muerte de 50 millones de personas en el periodo de 1940 a 1973, cuando se utilizaron del orden de dos millones de toneladas de DDT (1).

Sin embargo, aparecieron problemas de contaminación ambiental y de salud derivados de su uso, que hicieron que fuese prohibido en Estados Unidos en 1972 y actualmente se encuentre también prohibido o restringido en la mayoría de los países desarrollados, aunque se sigue utilizando en países en vías de desarrollo, sobre todo en campañas de salud pública para combatir insectos vectores de enfermedades de importancia epidemiológica, como por ejemplo, la malaria, el dengue o el tifus.

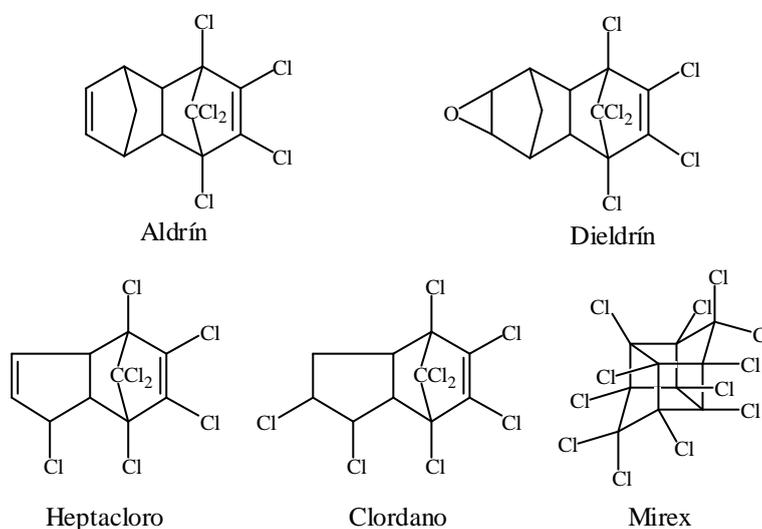


Figura 2. *Diversos compuestos organoclorados usados como pesticidas.*

En contrapartida, el DDT y el resto de pesticidas organoclorados son contaminantes ambientales, ya que poseen presiones de vapor bajas, siendo por tanto poco volátiles, especialmente en climas fríos. Además son estables a la luz solar, y resisten la degradación por reacciones químicas y organismos vivos, siendo su transformación a otras sustancias muy lenta.

La persistencia de estos pesticidas en el medio ambiente se debe precisamente a su lenta velocidad de degradación en el suelo, sobre todo en regiones con temperaturas frías donde tiende a llegar mediante diferentes mecanismos de transporte (aire, agua, etc), y quedarse depositados. Por ello, se han encontrado restos de DDT en todos los niveles de la cadena trófica del Círculo Polar Ártico, aunque la utilización de este insecticida en estas regiones ha sido escasa (2).

En determinadas condiciones, la persistencia de estos contaminantes puede incluso aumentar, como ocurre con el DDT que, cuando se encuentra en un medio como el agua, se ha estimado su tiempo de vida media en 22 años (3). En la tabla 2 se muestran los tiempos de vida media de diversos compuestos organoclorados (4).

Una de las propiedades químicas más importante de los compuestos organoclorados es su lipofilia. Esta solubilidad en las grasas provoca su acumulación principalmente en los tejidos adiposos, hígado, riñones, cerebro, etc., del organismo (5) y dificulta la excreción por vía urinaria al ser poco solubles en agua, produciendo también una biomagnificación, o sea, el aumento continuo de las concentraciones de estas sustancias en los sucesivos eslabones de la cadena alimentaría.

Tabla 2. *Tiempos de vida media aproximados de algunos pesticidas organoclorados.*

<b>Pesticida</b>	<b>Tiempo de vida media aproximado</b>
DDT	10 a 15 años
Aldrín*	5 años (suelos templados)
Toxafeno	3 meses-12 años
Clordano	2-4 años
Dieldrín	5 años (suelos templados)
Endrín	hasta 12 años
HCB	3-6 años
Heptacloro	hasta 2 años
Mirex	Hasta 10 años

\* Datos del dieldrín (aldrín se convierte rápidamente en dieldrín).

El metabolismo de los pesticidas organoclorados dentro del organismo puede dar lugar a compuestos con una mayor toxicidad, como ocurre con el aldrín, que se transforma en dieldrín y el DDT que forma los metabolitos DDE y DDD con mayor capacidad tóxica (6).

Es frecuente también encontrar residuos de estos compuestos en los alimentos (7), sobre todo los de origen animal, como los huevos y la carne (8). En diversos estudios realizados en España se han detectado residuos de DDE y otros pesticidas en muestras analizadas de distintos alimentos (carne, pescado, huevos, cereales, etc) (9,10). Se ha observado que se produce una disminución de la concentración de organoclorados en algunos alimentos como las espinacas si se someten a procesos térmicos (11).

Los principales efectos de los compuestos organoclorados sobre la salud son teratogénesis, mutagénesis, carcinogénesis, trastornos inmunológicos, neurotoxicidad, insomnio, etc., (12). El DDT presenta efectos tóxicos agudos en peces, invertebrados y

aves, y estudios sobre animales de laboratorio han demostrado su toxicidad crónica sobre el sistema nervioso, hígado, riñones y sistema inmunitario (13), y en algunos estudios se han relacionado los niveles altos de DDT y DDE con el desarrollo de cánceres de mama en mujeres (14).

Ante la retirada progresiva de los pesticidas organoclorados surgieron los pesticidas de nueva generación como son los organofosforados y carbamatos.

#### 4. ORGANOFOSFORADOS

Los organofosforados son pesticidas que surgieron como alternativa para sustituir a los compuestos organoclorados en la agricultura, aunque se ha observado que presentan una toxicidad aguda mayor, siendo especialmente peligrosos para los trabajadores que los manipulan directamente. En la actualidad, el número de intoxicaciones agudas por organofosforados se ha visto incrementado en zonas agrícolas de nuestro país (15), generando serios problemas de salud pública. Estos compuestos también están presentes en la preparación de insecticidas caseros para cucarachas y hormigas.

Los organofosforados han sido utilizados por algunos países como armas químicas, siendo conocidos como “gases de guerra” o “gases nerviosos” por sus efectos sobre el sistema nervioso central. Estos gases se desarrollaron a finales de los años 30 por un gran número de investigadores, entre ellos Schrader, y a pesar de su gran potencial tóxico no fueron utilizados en la Segunda Guerra Mundial (16). Durante esta época, en Alemania, se sintetizaron entre otros gases el *tabún*, *somán* y el *sarín*, siendo este último utilizado por grupos terroristas japoneses en los años 1994 en Matsumoto y 1995 en el metro de Tokio.

En la figura 3 se muestra la estructura química general de los organofosforados, donde los sustituyentes  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser grupos alquilo, alcoxi, ariloxi, amido, etc y X puede ser un grupo haluro, cianuro, tiocianato, fenoti, fosfato, carboxilato, etc.

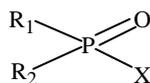


Figura 3. Estructura general de los compuestos organofosforados.

Entre los organofosforados más utilizados y, por tanto, más conocidos, se encuentran el malatión, paratión y diclorvos (Figura 4). El paratión fue sintetizado en 1944 por Schrader y junto con el malatión, obtenido unos años después, ha sido muy usado en la agricultura por su gran potencia como insecticida.

Las principales características de los organofosforados son su liposolubilidad y su baja persistencia en el medio ambiente como consecuencia de su degradación por

reacciones de hidrólisis en medios alcalinos en los suelos, lo que hace necesaria su aplicación con mayor frecuencia para mantener su eficacia.

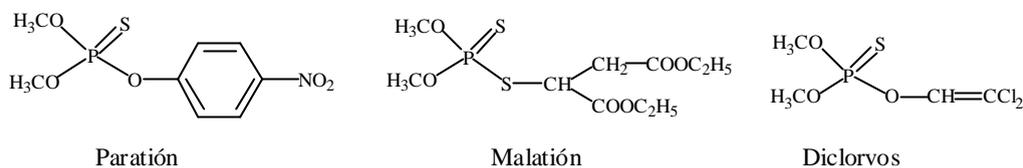


Figura 4. *Diversos insecticidas organofosforados.*

Los organofosforados actúan en el organismo inactivando la enzima acetilcolinesterasa por fosforilación, aumentando así la cantidad de acetilcolina en la sinápsis de la neurotransmisión colinérgica, dando lugar a efectos murgarínicos y nicotínicos, con una serie de síntomas como convulsiones, hipersecreción, incontinencia urinaria y de heces, bradicardia, hipotensión, etc. pudiendo llegar a producir la muerte (17). En investigaciones recientes se ha relacionado la exposición a pesticidas organofosforados con la enfermedad de Parkinson (18) y con seguridad aparecerán nuevos estudios con datos sobre los efectos crónicos que producen los organofosforados sobre la salud humana, debido a las lagunas que aún existe sobre los efectos a largo plazo de estos compuestos.

Los compuestos organofosforados son metabolizados en el hígado por las enzimas microsomales a compuestos tóxicos que posteriormente se degradan mediante reacciones de hidrólisis y se excretan por la orina.

## 5. CARBAMATOS

Los carbamatos son derivados de ésteres del ácido carbámico, y entre ellos se encuentran el aldicar, el propoxur y carbaril (Figura 5), utilizados principalmente en el hogar, jardines y agricultura.

Los efectos tóxicos producidos por los carbamatos son similares a los de los organofosforados, sin embargo la duración de la toxicidad aguda producida por los carbamatos es menor debido a que la inhibición producida sobre la acetilcolinesterasa es reversible, porque la unión carbamilo-acetilcolinesterasa se rompe antes que el complejo fosforilo-acetilcolinesterasa formado por los compuestos organofosforados y, por tanto, la metabolización de los carbamatos es más rápida (19).

Aunque, en general, se considera que los carbamatos presentan una menor toxicidad que otros pesticidas, no hay que olvidar que el aldicar es uno de los compuestos con mayor toxicidad aguda, produciendo graves trastornos sobre el sistema inmunológico (20).

Todos los pesticidas de nueva generación presentan la ventaja de no ser tan persistentes en el medio ambiente como los organoclorados, pero su toxicidad aguda es aún mayor. Por tanto, el problema no está resuelto y se está llevando a cabo un gran

esfuerzo en la investigación de nuevos agentes por un lado y, por otro, se están buscando alternativas diferentes como el desarrollo de alimentos transgénicos o la agricultura ecológica, para intentar eliminar los problemas que conlleva el uso de pesticidas sobre la salud pública.

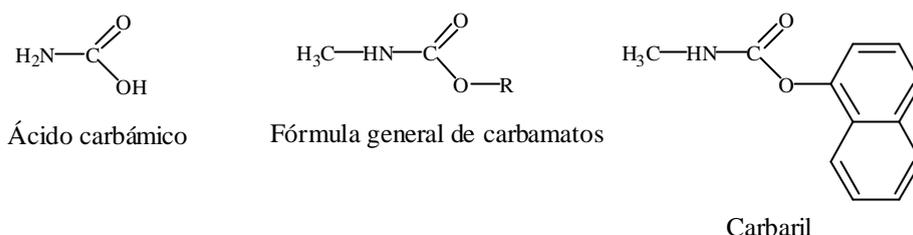


Figura 5. Estructura química de carbamatos.

## REFERENCIAS

1. R.L. Metcalf, *J. Agric. Food Chem.*, **1973**, Vol. 21 (4), 511.
2. H.J. Auman et al., *Environmental Toxicology and Chemistry*, **1997**, Vol. 16 (3), 498.
3. P.H. Howard, R.S. Boethling, W.F. Jarvis, W.M. Meylan, E.M. Michalenko, *Handbook of Environmental Degradation Rates*, Ed. H. Taup. Lewis Publisher, Chelsea, Michigan (1991).
4. L. Ritter., K.R. Solomon, J. Forget, M. Stemeroff and C. O'Leary, *Background Report for the International Experts Meeting on Persistent Organic Pollutants: Towards Global Actino*, Vancouver, June (1995).
5. I. A .Al-Saleh, *J. Envi. Pathol. Toxicol. Oncol.*, **1994**, Vol. 13, 151.
6. M.G. Troisi, K. Haraguchi, S.D. Kaydoo, M. Nyman, A. Aguilar, A. Borrel, U. Siebert and F. C. Mason, *J. Toxicol. and Environ. Health*, **2001**, Vol. 62, 1
7. L. Nasreddine, F. Parent-Massin, *Toxicol. Lett.*, **2002**, Vol. 28, 127 (1-3), 29.
8. J.L. Emerson, *Food Technol*, **1981**, Vol. 34 (12), 77.
9. L.M. Hernández, M.A. Fernández, B. Jiménez, M.J. González, *Bull. Environ. Conta. Toxicol.*, **1994**, Vol. 52, 246.
10. R. Lázaro, A. Herrera, A. Ariño, M.P. Conchello, S. Bayarri, *J. Agric. Food Chem.*, **1996**, Vol. 44, 2742.
11. E.R. Elkins, R.O. Farrow, E.S. Kim, *J. Agric. Food Chem.*, **1979**, Vol. 27 (1), 138.
12. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of Health and Human Services, *Public Health Service*, ATSDR, Atlanta (2001).
13. F.M. Vine, L. Stein, K. Weigle, J. Schroeder, D. Degnan, C.J. Tse, C. Hanchette, L. Backer, *Environ. Health Persp.*, **2000**, Vol. 108 (12), 1113.

14. T.K. Kirk, L.B. Janice, R.W. Setzer, *Environ. Health Persp. Suppl.*, **1994**, Vol. 102, 127.
15. F. Yelamos, F. Díez, J.C. Martín, M.J. García, A. Lardelli, J.F. Peña, *Med. Clin. (Barc.)*, **1992**, Vol. 98, 681.
16. J.E. Baños, F. Bosch, *Med. Clin. (Barc.)*, **1992**, Vol. 99, 718.
17. R.P.Koshakji, J. Cole y R.E. Harbinson, *Res Comun. Chem. Pathol. Pharmacol.*, **1973**, Vol. 6 (2), 677.
18. A. Priyadarshi, S. Khuder, E. Schaud, S. Shrivastava, *Neuro Toxicol.*, **2000**, Vol. 21 (4), 435.
19. D.J. Ecobichon, *Toxic Effects of Pesticides*, en *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, M.O. Amdur, J. Doull, C.D. Klaassen, Eds., McGraw-Hill, New York (1996).
20. W.J. Hayes y E.R Laws, *Handbook of Pesticide Toxicology*, Ed. Academic Press, San Diego (1991).



## ESTUDIO DE ARCILLAS QUE SE ENCUENTRAN EN NUESTRO ENTORNO Y APLICACIONES

*Mercedes Meijueiro Morosini, Marta Rodríguez Pérez*  
Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México, 04510-México  
roperez@servidor.unam.mx.

*Para que los estudiantes lleguen a estar profundamente comprometidos en su propio aprendizaje y entender mejor la Química, hay que propiciar experimentos de la vida cotidiana, como es el estudio de arcillas de su entorno, por lo que se propone un experimento en que comprueban propiedades de la arcilla proporcionada y así inducirán su aplicación en materiales de uso diario.*

### 1. INTRODUCCIÓN

Las arcillas son rocas consolidadas o no consolidadas que suelen componerse de uno o varios minerales arcillosos. Son compuestos silico-aluminatos hidratados mezclados con sílice, óxido férrico, dióxido de manganeso y de magnesio, carbonato de calcio, mica, humus, etc. Las arcillas se caracterizan por la extremada finura de sus partículas (a menudo tamaño coloidal), pero muestran extensas variaciones en sus propiedades físicas y químicas: esto se debe a su composición mineralógica.

Los científicos especializados en el estudio de suelos han definido las arcillas como sistemas dispersos de los productos coloidales producidos del desgaste de las rocas por los agentes atmosféricos, en los cuales predominan partículas minerales de dimensiones inferiores a 2 micras. Éstas son de gran avidez por el agua cuando están secas, se reblandecen cuando están húmedas, formando una masa que puede ser cortada y moldeada a forma deseada; cuando se somete a temperatura se endurece y, según su composición, toman el color (pueden ser de color azul, rojo, café, amarillo, gris, etc.).

Los estudios modernos han organizado a los minerales arcillosos en cuatro grupos cristalinos y un grupo no cristalino: a) grupo del caolín, b) grupo de la montmorillonita, c) grupo diversamente llamado la illita, la bravalsita o la hidromica, d) la attapulgita, y e) la alofana, que no es cristalina (1,2).

Las arcillas de los diferentes grupos son semejantes en su aspecto superficial, pero muestran propiedades mineralógicas, físicas, térmicas y tecnológicas muy diferentes.

Algunos usos de las arcillas son: como ablandadores de agua, absorbentes, agentes desecantes, agregados para cemento, para caucho, para papel, para vidrios, artículos sanitarios, baldosas y azulejos, ladrillos para construcción, ladrillos para revestimiento, cementos, cerámica artística, refractarios (ladrillos) porcelana eléctrica

(3), porcelana química, mordentes, pintura, terracota, gres, industria farmacéutica, entre otros.

## 2. OBJETIVO

El objetivo fundamental es que, al realizar el experimento, los alumnos conozcan que es una arcilla, sus propiedades y sus aplicaciones.

## 3. METODOLOGÍA

Se realizan diversas pruebas físicas de una arcilla.

*Problema:* ¿Qué propiedades físicas pueden relacionarse con las determinaciones de las pruebas físicas de plasticidad, dilatación, grado de Expansión y color de quemado de una arcilla?.

Los *reactivos y material* de laboratorio necesarios son:

- Molino.
- Mortero.
- Tamices (números: 8, 20,40, 60, 80, 100, 150 y 200).
- Estufa.
- Microscopio óptico.
- Lentes de protección y cubre boca.
- Placa metálica.
- Arcillas de diferentes procedencias.

El *procedimiento* a seguir es:

Pesar una muestra 200g de una arcilla en bruto. Triturar y después moler hasta obtener un polvo fino. Tamizar con mallas de los números 8, 20, 40, 60, 80, 100, 150 y 200, utilizando agua en cantidad necesaria. Secar a temperatura ambiente cada una de las fracciones obtenidas de cada malla. Después, secar a la estufa. Pesar cada una de estas fracciones para obtener el rendimiento. Tomar una pequeña cantidad de cada fracción y observar en el microscopio óptico. En las tablas 1 y 2, escriba el peso y rendimiento obtenidos. Anote el peso perdido y la región del yacimiento también (4).

Tabla 1.

Número de malla	Peso obtenido (g) Vía	Rendimiento

Peso perdido: \_\_\_\_\_g.

Yacimiento (lugar o región): \_\_\_\_\_.

Tabla 2.

Tipo de arcilla (lugar o región)	peso (g)	Cantidad de agua (ml)

*Determinación de Dilatación:* Fabricar una barra cilíndrica de arcilla de 10 cm de largo y de 1 a 2 cm de diámetro. Pesar y secar a temperatura ambiente, medir la contracción de la barra y determinar el peso después de haber transcurrido 24 horas. Posteriormente llevar al horno a 1050 °C, volver a medir y a pesar. Obtener el porcentaje de dilatación, así como la diferencia de pesos. Anótelo en la tabla 3.

Tabla 3.

Tipo de arcilla	Longitud (cm)			Diámetro (cm)			Peso (g)		
	t amb. (°C)	Después de 24 h	A 1050 °C	t amb. (°C)	Después de 24 h	A 1050 °C	t amb. (°C)	Después de 24 h	A 1050 °C

*Determinación del Grado de Expansión:* Pesar 50 g de muestra de una arcilla que pasó por la malla 100, colocar en una probeta de 500 ml, añadir el doble de la cantidad de arcilla en agua. Determinar el volumen de agua a las 2 horas, a las 24 horas y a las 48 horas. Determinar el grado de expansión utilizando la fórmula (5):

$$G.E. = [ ( V_i - V_f ) / V_i ] \times 100$$

G.E. = Grado de Expansión

$V_i$  = volumen inicial

$V_f$  = volumen final

Anótelo en la tabla 4.

Tabla 4.

Tipo arcilla	Peso (g)	Volumen de agua (ml) en probeta			Grado de Expansión
		2 h	24 h	48 h	

*Determinación del Color de Quemado (2,6):* Tomar una muestra de 1 g de arcilla molida, ponerla en un crisol y llevarla al horno a 1050 °C. Observar el color de la arcilla antes de que ésta se introduzca al horno y después del tratamiento térmico. Anótelos en la tabla 5.

Tabla 5.

Tipo de arcilla	Color Inicial	Color de Quemado

#### 4. MEDIDAS DE SEGURIDAD

Durante la trituración y molienda puede proyectarse material, por lo que se deben utilizar lentes de protección y cubre boca, para evitar que los polvos irriten o lastimen los ojos y sean inhalados.

Para efectuar el procedimiento, cuando utilice la mufla, deberá de realizarse con protección de guantes, lentes de protección y cubriéndose con bata de algodón abrochada. Previamente deberá de colocarse a un lado de la mufla un piso de ladrillo refractario y encima de éste la placa de metal.

#### 5. EXPERIMENTACION ADICIONAL

Realice este pequeño ensayo y conteste las siguientes preguntas. Tome cantidades iguales de arcilla separada por las mallas 60, 100 y 200. Mezcle con agua suficiente hasta obtener una masa moldeable de cada una. Mida el agua que se necesitó. Elabore una barrita de cada muestra y divida en tres fracciones cada barra, de tal manera que tenga 3 fracciones de cada una; en total deben ser 9 fracciones.

Después de secar a temperatura ambiente y a la estufa a 100 °C, sométalas a diferentes tratamientos térmicos: tres fracciones diferentes a 500 °C, otras tres fracciones diferentes a 800 °C y otras tres fracciones diferentes a 1050 °C. Posteriormente pese cada una, sumérlas en una cantidad conocida de agua durante 5 minutos. Sacar y pesar cada una. Puede medir el volumen final del agua también. Organice estos datos y represéntelos en una tabla. Parece sencillo pero concéntrese e intuya lo que resultará de este ensayo, lo cual le apoyará para que usted pueda comprender la importancia que tienen las propiedades físicas en estos tipos de materiales cerámicos.

1. ¿Cuál necesito mayor cantidad de agua?
2. ¿Cuál resultó tener mejor plasticidad?
3. ¿En qué propiedades físicas influirá el tamaño de partícula?
4. ¿Qué propiedades físicas se tendrán con los diferentes tratamientos térmicos?
5. Con los datos obtenidos de la tabla que usted mismo elaboró ¿podría obtener alguna gráfica?, inténtelo, constrúyala y distinga qué propiedad física esta usted determinando.

## 6. CONCLUSIÓN

Al realizar el estudio de una arcilla del entorno, y comprobar sus propiedades el alumno estará muy motivado y preparado para diseñar sus aplicaciones.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Rex W Grimshaw, *The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials*, 4 ed., Ernest Benn Ltd (1971).
2. F. Singer y S.S. Singer, *Cerámica Industrial*, URMO, Bilbao (1971).
3. R.E. Kirk, and D. Othmer, *Enciclopedia de Tecnología Química*, Unión Tipográfica Ed. Hispano Americana, Madrid (1971).
4. W.E. Worrall, *Clays and Ceramic Raw Materials*, Applied Science Publishers, London (1975).
5. A.F Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup> Ed., Oxford University Press (1984).
6. D.M. Adams, *Inorganic Solids*, John Wiley, New York (1994).



## ALGUNOS ELEMENTOS ESENCIALES ENCONTRADOS EN CÍTRICOS INGERIDOS COTIDIANAMENTE

*Marta Rodríguez Pérez, Mercedes Meijueiro Morosini*  
Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México, 04510-México D.F.  
roperez@servidor.unam.mx

*Con la finalidad de favorecer la motivación en el proceso de enseñanza aprendizaje de la Química, se efectúa un experimento en el que los alumnos determinan cualitativamente los iones  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  en cítricos y así relacionan que a través de la ingesta diaria de alimentos el organismo humano adquiere a los elementos inorgánicos esenciales.*

### 1. OBJETIVO

El objetivo fundamental es que el alumno, al identificar elementos inorgánicos en un producto de su alimentación diaria, se motive a descubrir el papel que desempeñan esos elementos en la constitución de los organismos vivos.

### 2. INTRODUCCIÓN

Actualmente se reconocen como esenciales para los organismos a 27 elementos: 18 elementos representativos (Hidrógeno, Sodio, Potasio, Magnesio, Calcio, Boro, Carbono, Silicio, Nitrógeno, Fósforo, Arsénico, Oxígeno, Azufre, Selenio, Flúor, Cloro, Bromo y Yodo), y 9 elementos transicionales (Vanadio, Cromo, Molibdeno, Manganeso, Hierro, Cobalto, Níquel, Cobre y Zinc). Como puede verse, además de los elementos C, H, N y O, que son constituyentes básicos y característicos de los compuestos orgánicos, todos los demás son elementos típicamente inorgánicos. Todos estos elementos se pueden dividir en tres grandes grupos, de acuerdo a su abundancia en los sistemas biológicos. En el primer grupo, ubicamos a los elementos mayoritarios, que representan más del 98% del peso de un humano adulto e incluye además de los cuatro elementos conocidos como el CHON, a los elementos representativos Na, K, Mg, Ca, Cl, S y P. En el segundo grupo de elementos se incluyen los llamados elementos traza, entre los que encontramos tres metales de transición sumamente importantes (Fe, Zn y Cu) y finalmente, en el tercer grupo, se ubican los elementos llamados micro-traza, cuyas concentraciones son sumamente bajas pero de importancia reconocida (Mo, I y Co).

Los elementos sodio, potasio, magnesio y calcio (1) son los cationes metálicos más abundantes en los tejidos y fluidos biológicos de los mamíferos por su abundancia

se ubican entre los que se han llamado constituyentes mayoritarios. Conjuntamente con otros aniones, como el cloruro, se les puede llamar a veces electrolitos.

Estos metales aparecen vinculados a la constitución de estructura de soporte y protección para los que se requieren, sin duda, cantidades importantes de material. Así, numerosos compuestos de calcio aparecen involucrados, tanto en la formación de tejidos duros, cáscaras, dientes y otros sistemas similares, cuanto en la estabilización de estructuras y membranas. Así mismo, todos estos metales participan también, a través de interacciones electrostáticas y efectos osmóticos, en la estabilización de las conformaciones de muchos sistemas biológicos fundamentales. Por otro lado, la escasa tendencia a la coordinación, una de las características bien conocidas y establecidas de los elementos de estos grupos, puede ser aprovechada por los sistemas biológicos, utilizando la rápida difusión de partículas cargadas a lo largo de canales diseñados para estos fines, como método para la transferencia de información.

Desde el punto de vista de sus propiedades químicas, se encuentra una importante diferencia en los valores del potencial iónico (medido por su relación carga/radio para estos cuatro iones ( $\text{Na (I)} = 0,98$ ,  $\text{K (I)} = 0,72$ ,  $\text{Mg (II)} = 2,78$  y  $\text{Ca (II)} = 2,00$ ), lo que también sugiere que, los mismos, difícilmente podrán sustituirse en sus funciones. Los cationes más grandes, dentro de cada grupo, tienen tendencias a presentar números de coordinación mayores de seis y esferas de coordinación menos simétricas que los más pequeños, lo que los hace apropiados para funciones estructurales y conformacionales específicas. Así por ejemplo, diversas enzimas resultan activas una vez que se han unido a  $\text{K (I)}$  y  $\text{Ca (II)}$ , para adquirir una conformación adecuada. Por otra parte, el fuerte poder polarizante del  $\text{Mg (II)}$  le imprime una marcada tendencia a unirse a grupos con elevadas cargas negativas, como fosfatos, y a ligantes nitrogenados, mientras que todos los otros cationes muestran marcada preferencia sólo por ligantes oxigenados. Así mismo, y dado que el  $\text{Ca (II)}$  tiene un potencial iónico bastante menor que el  $\text{Mg (II)}$ , sus reacciones están caracterizadas por cinéticas que son mucho más rápidas que las de aquél y, por lo tanto, el  $\text{Ca (II)}$  no resulta nunca atrapado en reacciones colaterales secundarias, sin importancia. Este hecho, y su carga neta relativamente alta, permite al calcio moverse muy rápidamente en tejidos. Por tal razón, no resulta extraño que en los organismos superiores los iones  $\text{Ca (II)}$  desarrollen ciertas funciones de mensajero que transfiere señales entre diferentes células como, por ejemplo, en el proceso de contracción muscular o en la coagulación de la sangre. El  $\text{Mg (II)}$ , por su parte, está asociado, fundamentalmente, a la actividad intracelular y junto con el  $\text{K(I)}$ , es también un importante estabilizador de los ácidos nucleicos.

### **3. METODOLOGÍA**

#### **3.1. Material y equipo**

- Centrífuga,

- 3 tubos de centrifuga,
- balanza,
- parrilla de calentamiento,
- 3 vasos de precipitado de 150 ml,
- espátula,
- 10 tubos de ensayo,
- gradilla para tubos de ensayo,
- 2 embudos de filtración rápida de cuello largo,
- agitador,
- papel de filtro de poro fino,
- colador mediano de plástico.

### 3.2. Reactivos

- Solución 0,1M de  $\text{CaCl}_2$ ,
- Solución 0,1 M de  $\text{MgCl}_2$ ,
- Solución 0,1M de KCl,
- NaOH 1M,
- HCl concentrado,
- Solución al 20% de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,
- Solución de negro de eriocromo T.

### 3.3. Procedimiento Experimental

Se procede del siguiente modo:

- a) Exprimir una naranja para obtener el jugo y colarlo.
- b) Exprimir una toronja (pomelo) para obtener el jugo y colarlo.
- c) Exprimir una mandarina para obtener el jugo y colarlo.
- d) Centrifugar los jugos durante 10 minutos a 5000 r.p.m..
- e) En 3 tubos de ensayo colocar un ml de las soluciones siguientes:
  - e.1) KCl.
  - e.2)  $\text{CaCl}_2$ .
  - e.3)  $\text{MgCl}_2$ .
- f) Hacer ensayos a la llama con cada una de las soluciones del apartado anterior, para determinar los colores que dan sus cationes.
- g) Reacción para el catión  $\text{Ca}^{2+}$ : al tubo e.2 agregue unas gotas de solución de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (3).
- h) Reacción para el catión  $\text{Mg}^{2+}$ : al tubo e.3 agregue unas gotas de NaOH; el hidróxido se escurre gota a gota por las paredes del tubo sin agitar. Se le agregan unas gotas de Eriocromo negro T para que sea más visible con coloración violeta (3).
- i) Proceda a hacer todos los ensayos anteriores f),g),h) con el jugo de los tres cítricos ya centrifugados y decantados.

### 3.4. Resultados

Los resultados se anotan en la tabla 1.

Tabla 1. *Resultados obtenidos.*

Ión	Jugo de Naranja	Jugo de Toronja	Jugo de Mandarina
Ca <sup>2+</sup>			
Mg <sup>2+</sup>			

### 3.5. Cuestionario

1. ¿Qué otros iones metálicos pueden estar presentes en el jugo de cítricos?
2. ¿Qué coloración imparte a la llama los iones Ca<sup>2+</sup> y los iones Mg<sup>2+</sup>?
3. Además de las reacciones g) y h) de identificación para Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>, ¿qué otras sugiere usted.

## 4. CONCLUSIONES

La investigación educativa ha revelado que muchas de las dificultades en el aprendizaje y entendimiento de la Química son causadas porque la enseñanza de ella es totalmente académica y no se relaciona de ninguna manera a la Química de la vida cotidiana (2), por lo que en este experimento se utiliza jugo de naranja, toronja (pomelo) y mandarina, que diariamente consumimos, para encontrar a los elementos esenciales en el organismo humano y así motivar al alumno a comprometerse en la construcción de su conocimiento en relación con la Química Inorgánica y la Bioinorgánica.

## REFERENCIAS

1. E. J. Barán, *Química Bioinorgánica*, Ed. Mc-Graw-Hill, Madrid (1994).
2. D. Treagust, R.Duit, M. Nieswandt, *Educación Química*, **2000**, Vol. 11, 228-235.
3. M.F. Burriel, *Química Analítica Cualitativa*, Ed. Paraninfo, Madrid (1991).

# LOS POLÍMEROS CONDUCTORES EN NUESTRO DÍA A DÍA

*M<sup>a</sup>. Josefa González Tejera*

Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid, 28040-Madrid. mjpgonte@quim.ucm.es

*Se introduce el concepto de macromolécula o polímero, así como el de polímero conjugado conductor de la electricidad. Se explica cómo la Electroquímica es la herramienta fundamental para su obtención, caracterización y conocimiento de sus aplicaciones tecnológicas tales como las baterías, las ventanas inteligentes, los músculos artificiales, etc., que pueden formar parte de la vida cotidiana en un futuro no demasiado lejano.*

## 1. INTRODUCCIÓN

En el campo de la Química existen sistemas de enorme interés que, por el tamaño de sus moléculas, se encuentran entre el mundo microscópico y el macroscópico. Me estoy refiriendo a todos aquellos sistemas constituidos por moléculas de gran tamaño y peso molecular elevado denominadas *macromoléculas o polímeros*. Están formadas por repetición de una unidad simple, llamada *monómero*, que se unen entre sí, por enlace covalente, dando lugar a cadenas de tamaño limitado. Estas cadenas son generalmente lineales, pero también pueden ser ramificadas y entrecruzadas.

Por su origen, se pueden clasificar en naturales y sintéticas. A las primeras pertenecen, por ejemplo, las proteínas, los ácidos nucleicos, la lana, el algodón, etc. Los polímeros obtenidos por el hombre, es decir los sintéticos, se pueden dividir a su vez en aislantes, como el nylon y el caucho artificial, y en conductores de la electricidad, que son aquéllos en los que se centrarán estas líneas.

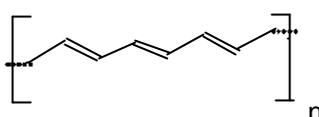
¿Qué estructura interna tienen estas macromoléculas para favorecer el transporte de la corriente eléctrica a lo largo de ellas?

Es conocido que la conducción eléctrica se produce por el movimiento de los electrones a través de los niveles electrónicos de los átomos que constituyen el material conductor, por ejemplo, los metales. Sin embargo, en absoluto son parecidas la estructura electrónica de los polímeros y la de los metales. La cadena principal de los polímeros está formada por átomos de carbono en hibridación tetraédrica que pueden formar anillos, penta o hexagonales, y pueden unirse, a veces, a heteroátomos como el oxígeno, el nitrógeno o el azufre.

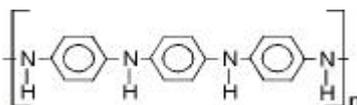
En lo que a los polímeros conductores se refiere (ver figura 1), también llamados polímeros conjugados, igualmente están formados por cadenas carbonadas que, en su distribución electrónica, presentan una alternancia de enlaces sencillos (enlaces  $\sigma$ ) y enlaces dobles (enlaces  $\pi$ ). No se puede decir que los enlaces dobles

tengan una posición fija entre dos átomos de carbono ya que los electrones que lo forman son electrones  $\pi$  y están muy deslocalizados. Forman orbitales moleculares que envuelven las cadenas carbonadas y, por tanto, pueden polarizarse fácilmente. Este hecho provoca la formación de nuevos niveles energéticos electrónicos que, situados entre la banda de valencia y la de conducción, facilitan el paso de los electrones entre ambas bandas y hacen que la cadena carbonada sea conductora de la electricidad y tenga propiedades ópticas peculiares. A ello contribuye el elevado grado de desorden que generalmente tienen sus cadenas.

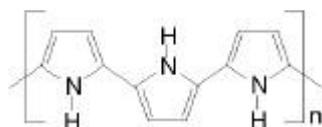
POLIACETILENO (pA)



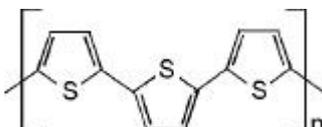
POLIANILINA (pANI)



POLIPIRROL (pPy)



POLITIOFENO (pTh)



POLIFURANO (pFu)

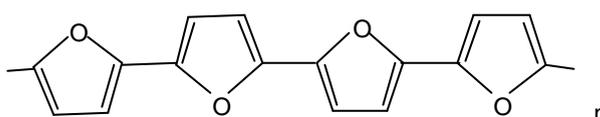


Figura 1. Algunos polímeros conductores eléctricos.

La flexibilidad de los esqueletos carbonados propician que se puedan intercalar iones de diferente tamaño entre ellas dando lugar a lo que se conoce como *dopado* del polímero. Este hecho se explica más detenidamente.

Buena parte de las múltiples aplicaciones que tienen los polímeros conductores se deben a la facilidad con que se obtienen. La parte de la Química Física denominada Electroquímica juega un papel esencial en la síntesis de estos materiales. Basta con preparar un vaso o célula electroquímica que contenga un disolvente (acuoso o no acuoso), un electrolito ( $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ , etc.) y el monómero correspondiente. En este sistema, así montado, se introducen el electrodo de trabajo metálico y los electrodos auxiliares correspondientes, y se hace pasar una corriente eléctrica por medio de un sistema externo (potenciostato). Si el potencial que externamente se manda a la célula es positivo se está provocando la oxidación de los monómeros existentes en la disolución de tal manera que se desencadena el proceso de electropolimerización.

El paso continuo de la corriente eléctrica de oxidación genera cargas positivas en el esqueleto polimérico, que se compensan con los aniones del electrolito, alcanzando así el polímero la electroneutralidad. Estos aniones se acomodan arbitrariamente entre las cadenas dopando al polímero.

Por tanto, se puede decir que el proceso de dopado de un polímero conjugado se basa en un proceso de oxidación-reducción, es decir, un componente cede los electrones que el otro capta.

Así como los polímeros conjugados sin dopar tienen propiedades aislantes, cuya conductividad es del orden de  $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , como ocurre en el poliacetileno, cuando está dopado, por ejemplo, con  $\text{I}_2$ , presenta un valor de la conductividad eléctrica de  $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Este valor, como se muestra en la Figura 2, no sólo está cercano al de la conductividad eléctrica de algunos metales sino que es muy superior al de cualquier otro polímero conocido.

La constatación de este hecho por Shirakawa, Heeger y McDiarmid (Premios Nobel de Química en el año 2000) lanzó al mundo científico al estudio de sus propiedades, al de sus aplicaciones tecnológicas y a buscar sistemas macromoleculares alternativos con propiedades parecidas. En este último punto se encuentran los polímeros conductores obtenidos con monómeros conjugados como el pirrol (Py), tiofeno (Thph), furano (Fu) y anilina (Ani) (véase la Figura 1).

Con respecto a las propiedades físicas y mecánicas del poliacetileno, se constató que eran muy pobres; en parte debido a su falta de estabilidad al aire y a la humedad; razón por la que se ha desarrollado en los últimos treinta años el estudio de la química y de las aplicaciones prácticas de otros sistemas, como ya se ha mencionado. Ambos conocimientos avanzan paralelamente.

Una vez generada la película del polímero sobre el electrodo metálico de trabajo, se puede igualmente estudiar su comportamiento electroquímico en otra célula electroquímica semejante a la utilizada en la síntesis, con el mismo disolvente y electrolito, pero en ausencia de monómero, puesto que la polimerización ya se ha realizado y ahora sólo interesa su estudio y caracterización.

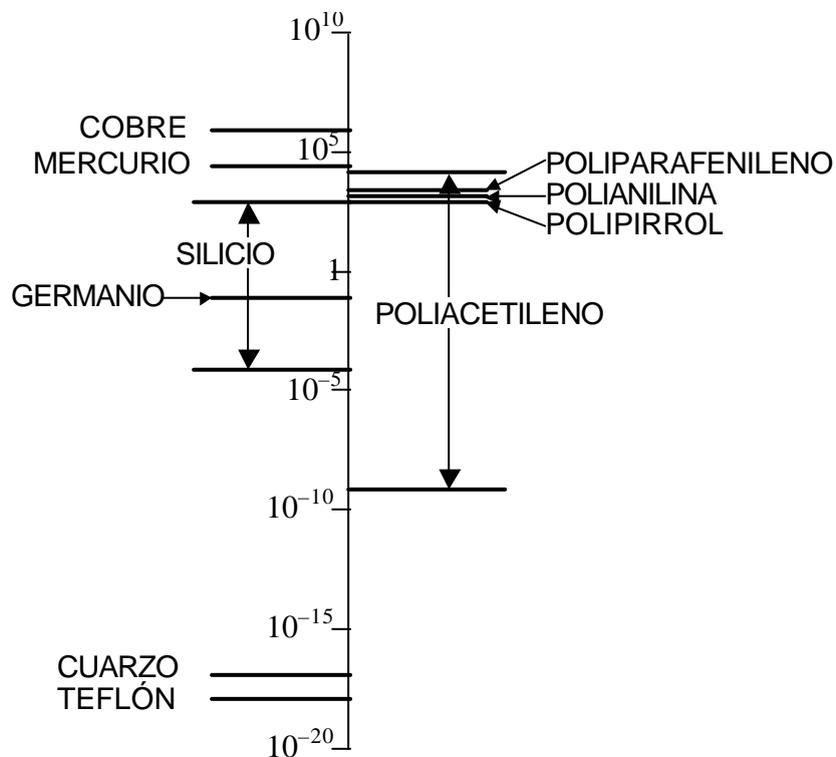


Figura 2. Conductividad (S/cm) de algunos materiales.

Se monta el sistema en el que el electrodo de trabajo está totalmente cubierto por la película polimérica y por medio del circuito externo se le puede aplicar un potencial negativo. Éste provocará la reducción de la película, es decir, la película expulsará al medio electrolítico parte o todos los aniones del electrolito (contraiones) introducidos en su matriz a lo largo del proceso de síntesis y de dopado que son simultáneos. Esta ausencia de cargas en las cadenas hace que se ejerzan fuertes interacciones entre ellas confiriendo al polímero una estructura sólida y compacta. Si en esta situación se provoca el proceso inverso; es decir, se le aplica un potencial positivo, se producirá su oxidación o, lo que es lo mismo, la salida de electrones de la cadena polimérica creando cargas positivas tanto de su interior como en su superficie, dando lugar a repulsiones electrostáticas entre las cadenas. Esto provocará movimientos conformacionales que abren la estructura expandiéndola y aumentando su volumen libre, por tanto. Es en este volumen libre, así generado, en el que pueden incluirse moléculas del contraión y de agua en el supuesto que el medio de trabajo sea acuoso.

Lo más importante a destacar de este comportamiento es que, ambos procesos, el de reducción y el de oxidación, son totalmente reversibles. Esto equivale a decir que

como se puede modificar el potencial aplicado por medio del circuito externo y el tiempo de aplicación, paralelamente se puede tener a voluntad del operario un polímero contraído o expandido más o menos dopado. Esta particularidad ha motivado parte de sus aplicaciones tecnológicas, ya que se dispone de materiales cuya composición y comportamiento se puede modificar electroquímicamente. Por tanto, cualquier propiedad relacionada con la composición se modificará de forma reversible y continua, igualmente.

En estas consideraciones se basa la conductividad eléctrica, el color, la porosidad, la solubilidad, el volumen del material, la carga almacenada, etc. que dan lugar a sus aplicaciones como conductores eléctricos, como materiales con propiedades electroquimiomecánicas, electrocrómicas, como sensores, etc.

## 2. ¿QUÉ SON LAS BATERÍAS BOTÓN?

Las baterías de botón están comercializadas utilizando como componentes tanto el polipirrol (pPy) como la polianilina (PANi). Dada la reversibilidad de los procesos de oxidación/reducción en los electrodos poliméricos, se pueden equiparar con los procesos de carga/descarga en las baterías secundarias. Se han construido baterías usando como ánodo (electrodo donde tiene lugar la oxidación) una lámina de Litio en un disolvente orgánico y como cátodo (electrodo donde tiene lugar la reducción) una lámina de polipirrol o polianilina, como se muestra en la Figura 3.

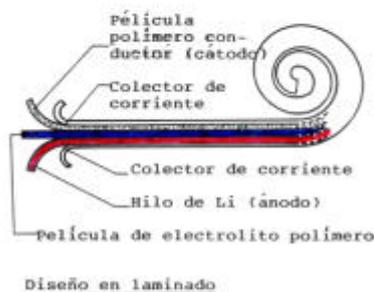


Figura 3. Esquema de pilas de botón.

### 3. ¿QUÉ SON LAS VENTANAS INTELIGENTES?

De la misma manera que algunos seres vivos son capaces, a modo de filtros ópticos, de desarrollar colores externos en su piel en respuesta a las condiciones ambientales de su entorno (colores que están dentro del espectro visible), se ha pensado, por comparación, que la energía requerida para transferir un electrón desde la banda  $\pi$  enlazante a la banda  $\pi^*$  antienlazante de las cadenas poliméricas puede corresponder a un fotón ultravioleta.

Se ha comprobado que, en función del estado redox del polímero, se producen en él cambios de coloración. Por otro lado, como ya se ha indicado, cuando el polímero se oxida, aparecen en su estructura electrónica niveles energéticos nuevos vacíos que acortan la distancia energética existente entre las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$ , favoreciendo el tránsito de los electrones a ellos. Estos tránsitos energéticos se producen simplemente por la absorción de la energía de los fotones del espectro visible. Se producen más transiciones cuanto mayor es el estado de oxidación del polímero. Con ello se quiere decir que la absorción de energía del espectro visible puede modificarse en base al estado de oxidación que se imponga desde el exterior.

Así, para construir una ventana con cambios de color, en función de la luminosidad exterior, se utilizan polímeros conductores como el pPy combinado con algunos óxidos metálicos, como el trióxido de wolframio ( $\text{WO}_3$ ) que también cambia de color según su estado de oxidación, como se indica en la tabla 1.

Tabla 1. Colores de pPy y  $\text{WO}_3$ .

	pPy	$\text{WO}_3$
Estado de oxidación	azul oscuro, casi negro	transparente
Estado de reducción	amarillo pálido, transparente	azul oscuro

La ventana está formada por diferentes componentes en sucesivas capas, como son: vidrio, vidrio de óxido de indio y estaño, pPy, un electrolito,  $\text{WO}_3$ , vidrio de óxido de indio y estaño y, por último, otra lámina de vidrio. Se están utilizando para proporcionar iluminación uniforme y constante en edificios, vehículos, aviones, etc.

Los componentes de la ventana están conectados a una célula fotoeléctrica que genera una señal proporcional a la luz que le llega desde el exterior. Si ésta es elevada, la película de pPy es sometida a una corriente de oxidación y la película del óxido a una de reducción. Por tanto, y según la tabla anterior, ambos componentes se oscurecerán y la luz del recinto disminuirá. En este momento, la corriente generada por la fotocélula irá disminuyendo. Cuando se aproxima el atardecer, como la célula fotoeléctrica no ha mandado corriente el polímero estará totalmente reducido, se volverá transparente, y el óxido totalmente oxidado que será igualmente transparente y la ventana dejará pasar la luminosidad del exterior.

Como la corriente de la célula ha decrecido, al haber menor luminosidad, entrará en funcionamiento el circuito de iluminación eléctrica instalado en conexión con la célula fotoeléctrica, y la luz del recinto se encenderá. De esta forma se mantiene la luminosidad del recinto constante.

#### **4. ¿SE PUEDEN IMITAR LOS SISTEMAS BIOLÓGICOS?**

El desarrollo tecnológico actual, en los comienzos del siglo XXI, ha permitido reproducir las microestructuras de algunos materiales naturales con materiales sintéticos. Se trata de biomateriales capaces de reparar y sustituir huesos, tendones, válvulas, arterias, etc. En la misma línea, se está trabajando para sustituir músculos, nervios, glándulas y la piel, por medio de polímeros conductores.

También se ha explicado anteriormente que, por estimulación electroquímica, los polímeros conductores pueden tener variaciones conformacionales de sus cadenas poliméricas, provocando que el volumen de las mismas aumente con un estiramiento al estar en el estado oxidado, o disminuya cuando está en estado reducido, a semejanza con los movimientos realizados por los músculos de los seres del mundo animal. Éstos se pueden considerar dispositivos electroquímico-mecánicos, puesto que reciben el pulso eléctrico generado por el cerebro. Este estímulo pasa a los nervios y lo transforman en energía mecánica capaz de producir un movimiento. En la actualidad, estas mismas etapas se ha conseguido reproducir con un polímero conductor como el polipirrol en el laboratorio de Electroquímica de la Universidad del País Vasco dirigido por el Prof. Otero (1). El cambio de volumen, y por tanto el movimiento de la película polimérica, está en función de los procesos redox que se provocan en el polímero conductor. Por tanto, pueden ser detenidos, acelerados o invertidos en cualquier momento, según se actúe sobre el flujo de corriente que pasa por el sistema. Es decir, se detenga, se aumente o se disminuya.

A lo largo de estas líneas se ha pretendido dar una visión del enorme avance que en tres décadas han tenido los polímeros conductores, no sólo en el conocimiento de su estructura, para explicar su conductividad eléctrica, sino en el de sus potenciales aplicaciones tecnológicas. Con respecto a éstas el reto está lanzado para que a medida que el siglo XXI avance se vayan consiguiendo, perfeccionando y postulando nuevas posibilidades.

#### **REFERENCIAS**

1. T. F. Otero. *XIV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE)*, Oaxaca (México) (2000).



## IMPORTANCIA DEL BUEN USO Y MANEJO DE LOS PRODUCTOS QUÍMICOS EN EL HOGAR

*Guillermina Salazar Vela, Consuelo García Manrique*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México  
Delegación Coyoacán, Ciudad Universitaria s/n, 04510-México D.F.  
cgarcía@servidor.unam.mx

*En este trabajo se propone, que la enseñanza de la Química Cotidiana se inicie desde el nivel básico y, de manera gradual, se continúe en los niveles medio y medio superior, haciendo énfasis sobre la importancia que tiene esta Ciencia en cuanto a los productos que pone a nuestro alcance, para crearnos una vida cómoda en relación con nuestra salud, alimentación, vestido, vivienda, aseo, etc. y lograr que el estudiante entienda la trascendencia que tiene el buen uso, manejo y almacenaje de los productos utilizados en el hogar.*

### 1. ANTECEDENTES

En México, como en algunos otros países, los productos químicos utilizados en el hogar son de gran ayuda en la vida diaria, principalmente para las amas de casa, permitiendo rodear a la familia de una serie de comodidades en relación con la limpieza, alimentación y principalmente salud. No obstante, el mal uso e incorrecto almacenaje que se hace de ellos ha propiciado el que se produzcan accidentes y que se escuche con frecuencia que su uso está contribuyendo al deterioro del ambiente que nos rodea: que los propelentes han contribuido a la pérdida de la capa de ozono de la atmósfera, la cual nos protege de las radiaciones UV; que los detergentes han terminado con la vida de peces en los ríos cercanos a las zonas urbanas; que se ha detectado la presencia de insecticidas en productos lácteos comerciales; y así, podríamos continuar citando casos cuya problemática es real y seriamente preocupante.

Para colaborar de manera responsable a la solución de estos problemas, es necesario dar importancia a la enseñanza de la Química Cotidiana “ethosquímica” lo cual permitirá hacer el estudio de esta Ciencia más atractivo, se comprenderá lo importante que es su conocimiento en la previsión de riesgos y evitará el deterioro de la imagen de la Química ante la sociedad. Porque, si bien son ciertos estos problemas, también es verdad que los insecticidas han colaborado a la erradicación de enfermedades como la malaria y a elevar la calidad de productos agrícolas, que los tetrafluorocarbonos marcaron pautas en la industria de la refrigeración, que los detergentes son insustituibles en el área de la limpieza, que la constante investigación en la producción de cada uno de estos compuestos ha permitido encontrar estructuras

químicas de insecticidas menos agresivos, al igual que de los fluorocarbonos, y que actualmente se fabrican detergentes biodegradables.

## 2. LA QUÍMICA Y NUESTRO ENTORNO

En la siguiente tabla, se citan algunos de los productos usados con mayor frecuencia en el hogar y los diferentes compuestos químicos que se utilizan en su fabricación. Como se podrá observar todos ellos son tóxicos y algunos de ellos además, inflamables. Esto nos permitirá tomar las medidas de protección convenientes al utilizarlos.

Tabla 1. *Composición química de productos usados en el hogar.*

PRODUCTO	COMPOSICIÓN QUÍMICA
Ácidos	Acético, clorhídrico, sulfúrico
Aromatizantes	$\alpha$ -pireno y soluciones en diferentes disolventes de ésteres orgánicos
Bactericidas	Yodo, cloro, hipocloritos alcalinos, paradiclorobenceno y sus derivados
Blanqueadores	Hipocloritos alcalinos
Ceras	Hidrocarburos derivados del petróleo
Compuestos alcalinos	Hidróxido de sodio e hidróxido de calcio
Detergentes	Alquilbencénsulfonatos de sodio
Disolventes	Gasolina, aguarrás, <i>thinner</i> , acetona y alcohol
Fertilizantes	Urea, sales de amonio (nitrato y sulfato), nitrato de sodio y sales de cobre
Fósforos	Fósforo rojo
Insecticidas	DDT, cafeína, organofosfatos, carbamatos, piretrinas y feromonas
Jabones	Sales de sodio, potasio o amonio de ésteres orgánicos de elevado peso molecular

Ahora bien, enterarse del costo de un producto químico de uso cotidiano, en relación con la cantidad y calidad que se está adquiriendo, es importante para la economía del hogar, pero no es de menor importancia el hacer la diferencia entre un producto orgánico e inorgánico, el conocer si es biodegradable o no, o si su envase es reciclable, conceptos cuyo conocimiento nos permitirán hacer una correcta clasificación cuando tengamos que eliminar sus desechos y contribuir de esa forma a evitar la contaminación de nuestro entorno.

Otros aspectos importantes que tenemos que considerar en el proceso enseñanza-aprendizaje relacionados con el manejo de los productos en el hogar son por ejemplo:

- El uso correcto de productos cáusticos, como NaOH, que se usan para la limpieza de la estufa o para destapar tubos de desagüe en casa.
- Conocer las cantidades que se deben adicionar de un blanqueador (hipoclorito de sodio) durante la limpieza de la ropa, de tal forma que éste no reduzca la vida útil de las prendas.
- Hacer uso de productos biodegradables que, aunque su costo sea ligeramente alto, finalmente ayudan a evitar la contaminación del medio ambiente y favorecen la supervivencia de los seres vivos.
- Tener para uso cotidiano en el hogar las cantidades mínimas necesarias de productos, ya que un exceso de ellos representa un peligro por su toxicidad e inflamabilidad. Por ejemplo, los disolventes que se utilizan en múltiples ocasiones en la limpieza de telas, disolución de grasas y barnices, etc.
- Cuidar de clasificar y etiquetar esos productos de manera ordenada y de acuerdo a su peligrosidad y no dejarlos al alcance de los niños.
- Entender que, siempre que tengamos que eliminar un producto como desecho al drenaje, a la basura o al aire libre, debemos hacerlo de manera consciente de no contaminar y, si se ignora, tratar de consultar a personas autorizadas sobre la forma más adecuada de hacerlo.
- Utilizar productos que no contengan propelentes que dañen la capa de ozono, recomendándose de preferencia atomizadores por presión manual.

### 3. LA QUÍMICA Y SU ENSEÑANZA

La enseñanza de una ciencia química formal debe tener como objetivo formar futuros científicos que colaboren a la previsión de problemas, a encontrar vías para prolongar, mejorar la vida del ser humano y dar solución a los problemas ya creados, pero aunado a lo anterior, y apegado a la realidad, es educar de manera que cada joven estudiante tome la iniciativa de colaborar en la prevención de problemas mediante el desarrollo consciente de buenos hábitos, como el uso correcto del agua, de la energía, de los productos químicos de uso cotidiano y procurando que estos conocimientos trasciendan a sus respectivas familias.

Es conveniente educar a las nuevas generaciones con costumbres y actitudes que les permitan prever la creación de problemas como accidentes en el hogar, contaminación ambiental, etc., y evitar tener que remediarlos una vez generados, lo cual resulta complicado y costoso en diferentes aspectos. Para ello, sería recomendable diseñar programas de enseñanza, para niveles básicos, medio y medio superior en los que se incluyan temas de química cotidiana que, por una parte, como ya se mencionó, hagan atractivo el estudio de esta Ciencia, comprendiendo su importancia y utilidad y, por otra parte, ayuden a crear una cultura de prevención para mejores formas de vida futura.

En este punto, no podemos soslayar la importancia de la intervención de las autoridades encargadas de supervisar la producción y comercialización de compuestos de uso cotidiano, exigiendo a los productores cumplan con las normas de control de calidad y especificación en el etiquetado de sus bondades y cuidado que se debe de tener al utilizarlos, así como las precauciones que deben observarse al eliminar residuos o envases.

#### **4. CONCLUSIONES**

De acuerdo al contenido del presente trabajo, consideramos de suma importancia la enseñanza de la Química y su relación en la vida cotidiana desde niveles básicos, con el propósito de crear una cultura que permita a los niños y adolescentes familiarizarse con el buen uso, manejo y almacenamiento de productos químicos así como las formas correctas de eliminación de los desechos generados por el uso de estos productos.

Este tipo de educación, en niños y adolescentes, debe ser planeada de tal forma que sea transmitida hacia las comunidades de donde provienen con la finalidad de que aquellas personas que no tuvieron oportunidad de adquirir estos conocimientos los puedan hacer suyos.

Finalmente consideramos que si a las nuevas generaciones se les concienta de la importancia de la ciencia química en su vida diaria, su actuación futura, como ciudadanos y posibles gobernantes, pueda determinar una mejor perspectiva de vida.

#### **REFERENCIAS**

1. M.R. Jiménez-Liso, M.A. Sánchez y E. de Manuel, *Revista Educación Química*, **2002**, Vol. 13, (4), 259-266.
2. *Programas Curriculares de Química III y IV de Nivel Bachillerato de la Escuela Nacional Preparatoria*. Universidad Nacional Autónoma de México, México (2002).
3. Alliger, Cava, De Jongh, Johnson, Lebel, Stevens, *Química Orgánica*, Ed. Reverté, México (1975).
4. A. Garritz, J.A. Chamizo, J.A. López-Tercero, *Tú y la Química*, Ed. Prentice-Hall, México (2001).

## EL CLORO EN LA VIDA COTIDIANA

*Mateo Jaume*

Asociación Nacional de Electroquímica, Paseo de Recoletos 27, 28001-Madrid  
www.cloro.info

### 1. EL CLORO AL NATURAL

El cloro es uno de los elementos más comunes en la naturaleza: constituye el 3% de los océanos y el 0,05% de la corteza terrestre, lo que le coloca en el undécimo lugar entre los elementos más abundantes. En su estado “normal”, es un gas amarillo verdoso que a  $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$  se vuelve líquido (1).

La vida misma depende del cloro y de su cualidad para reaccionar con otros compuestos orgánicos existentes en el medio ambiente, produciendo compuestos organoclorados naturales, de los cuales se han identificado más de 1.800 que surgen espontáneamente en los océanos, incendios forestales y volcanes, y en organismos vivos como en bacterias, hongos y plantas. Algunos de estos compuestos poseen propiedades antibacterianas y anticancerígenas, otros tienen propiedades sorprendentes: el ejemplo más curioso quizá sea el de la rana ecuatoriana de San Antonio que produce un alcaloide clorado con propiedades analgésicas mucho más fuertes que la morfina.

En los seres humanos el cloro es el décimo elemento más abundante de los 15 que forman el 99,5% del cuerpo. De hecho, la sangre, la piel y los dientes lo contienen, y está presente en forma de ácido clorhídrico en nuestro sistema digestivo. Incluso los leucocitos de la sangre necesitan cloro para combatir las infecciones.

### 2. PRINCIPALES APLICACIONES DEL CLORO

El cloro es esencial para el mantenimiento de la calidad de vida de la sociedad moderna: es imprescindible en el tratamiento y la potabilización del agua y en la prevención y combate de enfermedades infecciosas. También, es la materia básica para la fabricación de buena parte de los productos que utilizamos en nuestra actividad diaria.

#### 2.1. La potabilización del agua, su contribución más importante

El cloro actúa como un potente desinfectante cuando se utiliza solo o en forma de hipoclorito sódico. Añadido al agua en cantidades muy bajas destruye rápidamente las bacterias y otros microbios, con lo que garantiza su potabilidad y ayuda a eliminar sabores y olores y a prevenir enfermedades.

En Europa, la lejía (hipoclorito sódico) se usó por primera vez para desinfectar el agua corriente en 1897. Fue en Maidstone, Kent (Reino Unido), para combatir un brote de tifus y, desde entonces, los desinfectantes basados en cloro han ayudado a asegurar que el agua que bebemos esté en perfectas condiciones para la salud y libre de bacterias, virus y otros microorganismos. En la actualidad, el 98% del suministro de agua potable de Europa occidental depende de la cloración y permite que los europeos podamos beber sin riesgo alrededor de 400 millones de vasos de agua del grifo cada día (1).

La misma Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda el cloro como el medio más eficaz y barato de potabilizar el agua y, por lo tanto, de prevenir las enfermedades asociadas al líquido elemento. Según este organismo el cloro no sólo ha permitido controlar un gran número de enfermedades infecciosas sino que también ha contribuido a incrementar considerablemente la esperanza vida de la humanidad (1,2). Los cálculos más recientes estiman que la cloración del agua en Europa ha sido clave para que la esperanza de vida haya pasado de los 45 años de principios del siglo XX a los 76 años actuales.

A pesar de ello, todavía hoy una quinta parte de la población mundial no tiene acceso al agua potable y más de un tercio la tiene en unas condiciones sanitarias muy deficientes. Se estima que el 80% de las enfermedades se transmiten por el agua y que el cloro es fundamental para erradicar epidemias tan devastadoras como el tifus, el cólera y la diarrea, que son las responsables de que cada año mueran entre 3 y 4 millones de personas y que han causado más muertes en la historia que todas las guerras juntas (3).

Por sus cualidades persistentes, el cloro es el único producto que garantiza la salubridad del agua corriente en todo su recorrido, desde que sale del depósito hasta que llega al grifo, a través de tuberías subterráneas que pueden estar agrietadas, tener moho y algas en su interior o contener vegetales en descomposición. Otros productos, como el ozono, la radiación ultravioleta y la ultra filtración, son efectivos para la desinfección de contaminantes en el punto de tratamiento pero no ofrecen garantías de persistencia para mantener el agua libre de gérmenes hasta su consumo.

Con la cloración, además, se elimina el sabor y mal olor de las algas y la vegetación en estado de descomposición que puede contener el agua y se controla la proliferación de microorganismos que tienden a crecer en las paredes de las tuberías y los depósitos.

## **2.2. El más eficaz y usado en la piscina**

Bajo diferentes formas, como hipoclorito, en pastillas, granulado, etc., también en las piscinas y balnearios el cloro es el producto más utilizado y más eficaz para mantener el agua limpia y en óptimas condiciones sanitarias, ya que al mismo tiempo que elimina bacterias, virus, hongos y algas, protege a los bañistas contra

enfermedades infecciosas como la gastroenteritis, dermatitis, pie de atleta y les previene de tener infecciones en los oídos.

A menudo, los beneficios que aporta el cloro se ven ensombrecidos por la existencia de incidentes relacionados con este producto. Frecuentemente, el origen de estos incidentes se localiza en los errores humanos cometidos en las operaciones de manipulación o dosificación del cloro. Para evitar incidentes de este tipo, organizaciones como A.N.E. y Eurochlor (3) realizan campañas informativas dirigidas a los técnicos y operarios de mantenimiento de piscinas e instalaciones deportivas.

### **2.3. Indispensable para la sanidad**

Gran parte de los avances médicos de los últimos tiempos se deben a la aplicación del cloro en la fabricación de medicamentos y de utensilios médicos, además del aprovechamiento de sus propiedades como desinfectante. Desde que se usó por primera vez en la maternidad de un hospital de Viena, hace ya más de 150 años, el cloro sigue siendo una potente arma contra mortíferas infecciones provocadas por virus y bacterias (3).

Hoy en día, el cloro interviene en la producción del 85% de los medicamentos, entre éstos se incluyen principios activos para el tratamiento del SIDA, el cáncer, la neumonía, las enfermedades del corazón, la artritis, la diabetes, las infecciones, la hipertensión, las alergias, la depresión y las úlceras.

Asimismo, el 25% de los utensilios utilizados en medicina, como bolsas de sangre, tubos estériles, catéteres, protésicos y radiografías, están hechos con plástico PVC fabricado con cloro

Por sus cualidades antisépticas, se usa en forma de lejía y otros derivados para desinfectar los instrumentos quirúrgicos y las instalaciones médicas y para prevenir la las infecciones de las heridas, la propagación de la “enfermedad del legionario” o legionela, y otras.

### **2.4. En la prevención de la legionela**

La legionela es una infección causada por la bacteria *Legionella pneumophila*, que afecta a los pulmones. Se identificó por primera vez en el año 1976, durante una convención de *la American Legion* en Pennsylvania, cuando resultaron infectadas 220 personas, 34 de las cuales fallecieron.

Aunque está muy extendida en la naturaleza, en la tierra, ríos y lagos, la legionela normalmente no es peligrosa para el hombre, excepto si se inhala. Entonces puede llegar a ser mortífera sobre todo entre los colectivos de riesgo: personas mayores, fumadoras o con un delicado estado de salud.

En Europa, la epidemia más grave de legionela se dio en 1999, cuando causó 200 muertes e infectó a 2.136 personas, casi la mitad de las cuales procedían de Francia y España y, en menor medida, de Italia y los Países Bajos (1).

Las buenas prácticas en el manejo y mantenimiento de los aparatos de aire acondicionado, así como el correcto tratamiento de los sistemas de agua pueden reducir de manera efectiva los casos de legionela. Un estudio publicado en la prestigiosa publicación médica *The Lancet* concluyó que los desinfectantes clorados son el método más económico y efectivo para controlar la legionela tanto en las instalaciones municipales como en los centros hospitalarios (4).

## **2.5. Producto básico para la industria química**

Por su naturaleza reactiva, el cloro puede interactuar con otros elementos químicos, para formar sustancias que intervienen en los procesos de fabricación del 60% de los productos de química básica y en el 40% de los plásticos, si no siempre aparece en los productos finales, como en el caso de los plásticos de poliuretano y policarbonato que, por su versatilidad, ligereza, capacidad de adaptación, resistencia, durabilidad y ahorro de energía, se utilizan en la fabricación de un amplio abanico de productos en el sector electrónico, de embalajes, la automoción, la construcción, etc.

## **3. PRESENCIA EN LA VIDA DIARIA**

Las numerosas aplicaciones industriales del cloro hacen que esté presente, de forma directa o indirecta, en muchos de los productos de consumo. Una serie de ejemplos ilustran sobre la presencia del cloro en nuestra vida diaria:

### **3.1. Sanidad y seguridad públicas**

El cloro desinfecta los suministros públicos de agua dañados por desastres naturales, como inundaciones, tornados y terremotos.

Equipos de protección empleados por la policía, servicios de bomberos y ambulancias, tales como chalecos antibalas, máscaras y cascos, se fabrican con materiales derivados del cloro.

### **3.2. Tecnología**

Equipos de comunicación y componentes usados por servicios de emergencia, como radios, teléfonos móviles y microprocesadores, también están fabricados con materiales derivados del cloro.

### **3.3. Automóvil**

El cloro interviene en la fabricación de *nylon* para los cinturones de seguridad y *airbags*, parachoques, alfombrillas, salpicaderos, anticongelantes, etc. El uso de cloro para la obtención de materias plásticas, utilizadas como accesorios en el interior

de los vehículos, ha servido para reducir el peso de los automóviles y, por tanto, el consumo de energía.

### **3.4. Construcción**

Productos derivados de la química del cloro se utilizan en la construcción de viviendas, en la fabricación de marcos y tuberías de PVC, hormigón, aislamientos, adhesivos, pinturas y moquetas.

### **3.5. Productos de consumo**

Entre los productos de consumo se emplean derivados del cloro para producir artículos de tocador y cosméticos, lentes de contacto, ordenadores, televisores y discos compactos.

### **3.6. Agricultura**

Aproximadamente, el 96% de los productos químicos empleados en estimulación y protección de cultivos está hecho a partir del cloro. Productos que permiten multiplicar las cosechas para poder atender a las necesidades alimentarias de un creciente número de personas.

### **3.7. Actividades de ocio**

En muchas actividades de ocio se utilizan artículos fabricados con cloro: balones de fútbol, tiendas de campaña, prendas impermeables, monopatines, raquetas de tenis y esquí, entre otros.

## **REFERENCIAS**

1. Euro Chlor – A.N.E., *Datos Clave sobre el Cloro*, Euro Chlor, December (2001).
2. S.M. Hopkin and J.C. Ellis, *Drinking water consumption in Great Britain: a survey of drinking water habits with special reference to tap-water-based beverages*. Technical Report 137, WaterResearch Centre, Wiltshire, UK (1980).
3. W.H.O. *Guidelines for Drinking Water Quality*, Vol. 1, World Health Organisation, Geneva (1993).
4. G.C. White, *Chlorination of Potable Water. The Handbook of Chlorination*, Von Nostrand Reinhold, New York (1986), 256-393 .
5. H. Galal-Gorchev, *Pure & Appl. Chem.*, **1996**, Vol. 68 (9), 1731-1735.
6. Euro Chlor, 1998, 1999. *Safe use of chlorine at swimming pools. Euro Chlor GEST report 94/206, November 1998 and Safe use of sodium hypochlorite in swimming pools*. Euro Chlor GEST report 96/128 August (1999).

7. World Chlorine Council, *Chlorine Chemistry's Role in Our Daily Lives*, April (2002).
8. W.H.O., *Weekly epidemiological record*, October (2000), 27<sup>th</sup> year, n°. 43, 345-352.
9. J.L. Kool, J.C. Carpenter, B.S. Fields, B.S., *The Lancet*, **1999**, Vol. 353, 272-277.

## **POLÍMEROS: UNA PROPUESTA DIDÁCTICA**

***Juan A. Llorens Molina, Rafael Llopis Castelló***

Escuela Técnica Superior del Medio Rural y Enología  
Universidad Politécnica de Valencia, Avenida Vicente Blasco Ibáñez 21  
46010-Valencia. juallom2@qim.upv.es.

*El objetivo de este texto es presentar diferentes experiencias innovadoras para la incorporación del estudio de los polímeros en el aprendizaje de la Química básica y en actividades extracurriculares de divulgación científica.*

### **1. EL ESTUDIO DE LOS POLÍMEROS EN UNA APROXIMACIÓN A LA QUÍMICA DESDE LA REALIDAD COTIDIANA**

Una de las principales características que todavía siguen teniendo los cursos de iniciación a la Química, aún en los niveles curriculares más básicos, es su excesivo carácter propedéutico. Su finalidad esencial parece ser la construcción, lo más rápida posible, del edificio conceptual sobre el que descansan los temas tradicionales que son objeto de estudio en niveles superiores.

Sin embargo, si admitimos que el objetivo básico del aprendizaje de la Química es la descripción y explicación de la naturaleza de la materia y de sus transformaciones, es evidente que su estudio no puede plantearse al margen de esa realidad material que forma parte de nuestra vida cotidiana. Esta reflexión no sería válida exclusivamente desde el punto de vista de la formación integral de la persona, lo que podría limitar su pertinencia a los niveles educativos obligatorios, sino también desde una educación para una sociedad caracterizada por el desarrollo tecnológico, lo cual nos llevaría a aceptar que la referencia al entorno cotidiano ha de ser también considerada en la Enseñanza Superior.

Esta inquietud por insertar el aprendizaje de las ciencias en su contexto social y tecnológico ha sido objeto de creciente atención desde la Didáctica, valorando las relaciones Ciencia-Técnica-Sociedad como uno de los principales ejes vertebradores de los currícula (1,2). Dentro de la enseñanza de la Química podemos citar diferentes intentos en este sentido, como el proyecto *Salter's Advanced Chemistry* (3).

Por nuestra parte, consideramos que una de las formas de contribuir a una enseñanza de la Química más próxima a la vida cotidiana y a los intereses del alumnado es la producción de materiales que puedan incorporarse a la práctica docente y que se caractericen por su elevada capacidad de adaptación, su diversidad metodológica y por su pertinencia, conjugando actualidad e interés, con la necesaria vinculación a los contenidos de los programas oficiales. Al mismo tiempo, consideramos también que las actividades extracurriculares también deben ser objeto de atención desde el ámbito científico.

En este sentido, hemos realizado, durante los últimos años, diferentes experiencias de innovación centradas en diferentes aspectos de la Química como: polímeros, cosmética y corrosión del acero, aplicadas en diferentes contextos y con distintos enfoques:

- Asignatura optativa de Técnicas de Laboratorio en E.S.O.
- Talleres para alumnos de Bachillerato dentro de la programación de actividades culturales.
- Seminarios dentro de los programas de Química General y Fundamentos Químicos de la Ingeniería, en el primer curso de Ingeniería Técnica Agrícola.

El objetivo de este trabajo es describir las aportaciones realizadas en estas actividades acerca de los polímeros.

## **2. ¿QUÉ APORTA EL ESTUDIO DE LOS POLÍMEROS A UNA APROXIMACIÓN A LA QUÍMICA DESDE LA REALIDAD COTIDIANA?**

### **2.1. Desde un punto de vista conceptual**

No deja de ser paradójico el hecho de que los polímeros, que constituyen la base de una gran parte de los materiales de nuestro entorno cotidiano, estén ausentes del estudio de la Química hasta la Enseñanza Superior, con alguna sumaria referencia, a veces, en el segundo curso de bachillerato. Sin embargo, multitud de sustancias desconocidas y completamente ajenas a la vida cotidiana son objeto de estudio desde los primeros cursos. Esto es comprensible y no vamos a discutir, por supuesto, la conveniencia de recurrir a ejemplos tradicionales que, por su sencillez, ilustran de manera clara y eficaz la introducción de determinados conceptos.

Sin embargo, creemos que existen ciertos problemas en la introducción de los conceptos básicos de Química donde la referencia a los polímeros puede contribuir a dar una visión más rigurosa, y a la vez eficaz, de la estructura de las sustancias, contribuyendo a resolver uno de los problemas más citados en la bibliografía: la dificultad para coordinar los ámbitos microscópico (estructura) y macroscópico (propiedades) en el estudio de la materia (4). Cabe citar, por ejemplo, las limitaciones de la introducción tradicional al enlace químico a través de la excesiva simplificación que supone relacionar las propiedades de las sustancias con el tipo de enlace: iónico, covalente molecular, sólido covalente o metálico (5,6). La aproximación a la estructura de la materia puede ser matizada y enriquecida a través del estudio de las relaciones entre estructura y propiedades en los polímeros (7). El hecho de que estos materiales sean tan diversos y versátiles en sus propiedades obliga a explicar las propiedades de los materiales en términos más generales. Consideremos por ejemplo los casos siguientes:

a. Existen polímeros tan blandos como algunos tipos de polietileno y otros tan duros y elásticos como el acero (Kevlar).

b. La inmensa mayoría de los polímeros son insolubles en agua y muchos se utilizan en canalizaciones (PVC, PP, etc.), pero existe el polietenol, soluble en agua.

c. Los polímeros son materiales habitualmente aislantes eléctricos y de hecho algunos como el PVC se emplean con tal finalidad, sin embargo hay polímeros conductores como el polipirrol.

Explicar las propiedades de los polímeros nos lleva a huir de generalizaciones, muchas veces inadecuadas e innecesarias, y vincular las propiedades a características estructurales de las sustancias, por ejemplo, la solubilidad en agua con la presencia de grupos polares o fácilmente ionizables.

De este modo, se plantea la necesidad de introducir las fuerzas intermoleculares, no como un mero apéndice o complemento en el estudio del enlace químico, sino desde un rango similar ya que, en definitiva, su influencia en las propiedades de los materiales, al menos en las físicas, es tan decisiva o más que la de los enlaces químicos.

Otra aportación conceptual del estudio de los polímeros, importante desde una perspectiva tecnológica, puede ser el hecho de que sus propiedades no dependen solamente de su naturaleza química (de hecho, en muchas propiedades la influencia es más bien poca) sino de factores relacionados con los procesos de fabricación (no hay más que comparar las múltiples presentaciones de materiales como el poliestireno). En este sentido es muy ilustrativo el hecho de que las propiedades deseables en un material no se alcanzan tan solo (ni mucho menos) a través de su composición química, sino a través de aditivos, empleando copolímeros, mezclas (el poliéster reforzado con fibra de vidrio, por ejemplo), etc.

## **2.2. Desde el punto de vista de las relaciones Ciencia-Técnica-Sociedad**

Desde el punto de vista de las relaciones C-T-S, es todavía más clara la necesidad de incorporar los polímeros en los currícula de Química. Algunas razones serían:

a. Como ya hemos indicado, gran parte de los objetos que forman parte de nuestra vida cotidiana son polímeros. Ello bastaría para justificar su estudio, pero hay más: con los avances actuales hablar del “plástico” ya no tiene sentido pues los múltiples campos de aplicación de los polímeros, su gran diversidad e, incluso, algunas características más específicas como su posible impacto medioambiental, nos obligan, aún en el lenguaje cotidiano, a distinguir, al menos, los más utilizados.

b. Su desarrollo constituye un ejemplo notorio de las interrelaciones entre factores sociales y económicos y los avances científicos y tecnológicos (pensemos, por ejemplo, en la evolución de la industria petroquímica al tener que hacer frente a la creciente demanda de monómeros como el etileno o el propileno, o en el desarrollo de los diversos tipos de caucho sintético en función de la mayor o menor disponibilidad del caucho natural como materia prima). El estudio de los polímeros también proporciona ejemplos notables de cómo la investigación básica es esencial en el

progreso tecnológico (como es patente, por ejemplo, en las contribuciones de la Química de Coordinación a la obtención de catalizadores como los de Ziegler y Natta, capaces de revolucionar la industria de los polímeros)

c. También proporcionan los polímeros importantes elementos de reflexión desde una perspectiva ecológica. Problemas como su degradación, eliminación o reciclaje a partir de los residuos urbanos son de gran actualidad y en su resolución se producen continuos avances. También es relevante, en este sentido, el hecho de que la materia prima para su fabricación (el petróleo), es un producto agotable y problemático desde el punto de vista geoestratégico, que utilizamos en gran parte como combustible, produciendo además un grave impacto medioambiental a través de la contaminación atmosférica.

### **3. UNA PROPUESTA DIDÁCTICA PARA LA INTRODUCCIÓN DE LOS POLÍMEROS EN LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA**

El objetivo de este trabajo es presentar diferentes experiencias innovadoras para la incorporación del estudio de los polímeros en el aprendizaje de la Química básica y en actividades extracurriculares de divulgación científica. Los materiales didácticos elaborados constan de:

a. Presentación teórica y programa de actividades en formato “power-point” junto con carpeta de documentos. Los aspectos abordados son:

- Conceptos básicos
- Revisión de las fuerzas intermoleculares.
- Relaciones entre enlace, estructura y propiedades de importancia tecnológica.
- Síntesis química.
- Los polímeros en la vida cotidiana. Principales tipos de polímeros.

b. Carpeta de textos para comentar.

c. “Webquests” monográficas sobre aspectos específicos del uso de polímeros (concretamente: “Polímeros en Agricultura”).

d. Trabajos prácticos, algunos de ellos planteados como pequeñas investigaciones.

Estos trabajos experimentales constituyen la parte tal vez más innovadora de nuestra propuesta. Pasamos a detallarlos:

d.1. Aspectos relacionados con su naturaleza y síntesis química:

- Naturaleza de los polímeros de adición: Comparación del comportamiento del estireno y poliestireno frente a la adición de  $\text{Br}_2$ .
- Polímeros de condensación: obtención del nilón y de la resina urea-formaldehído.
- Actividades con modelos moleculares.

d.2. Relación entre estructura y propiedades:

- Temperatura de transición vítrea y propiedades mecánicas.
  - Obtención de un gel de polietenol.
  - Aspectos termodinámicos en el comportamiento de los elastómeros.
  - Memoria termoplástica.
  - Obtención y discusión de diagramas tensión-deformación para distintos materiales. Aplicación a problemas cotidianos como la selección del material más adecuado para una bolsa de la compra.
- d.3. Técnicas sencillas para el reconocimiento de polímeros:
- Reconocimiento por combustión.
  - Reconocimiento por diferentes propiedades físicas.
  - Reconocimiento por diferencias de densidad.
- d.4. Empleo en la vida cotidiana:
- Estudio sobre la proporción relativa de los diferentes tipos de polímeros en los residuos domésticos.
- Seguidamente se proponen dos trabajos experimentales.

#### 4. FABRICACIÓN DEL NILÓN

Un nilón (poliamida) se fabrica, a partir de sus monómeros, mediante la polimerización por condensación. El siguiente experimento permite obtener rápida y fácilmente una fibra de este polímero.

##### 4.1. Material y reactivos

- Vaso de precipitados de 25 cm<sup>3</sup>.
- Dicloruro de decanodioilo (5 cm<sup>3</sup> de disolución al 5% en ciclohexano).
- 1,6-diaminohexano (5 cm<sup>3</sup> de disolución al 5% en carbonato de sodio 0,5 mol/dm<sup>3</sup>).
- Varilla de vidrio o tubo de ensayo.
- Pinzas.
- Acceso a vitrina de gases.
- Guantes desechables.

##### 4.2. Procedimiento

1. Poner 5 cm<sup>3</sup>, aproximadamente, de disolución de 1,6-diaminohexano en el vaso de precipitados de 25 cm<sup>3</sup>.
2. Añadir cuidadosamente un volumen igual de disolución de dicloruro de decanodioilo al vaso de precipitados (¡precaución!: este producto desprende vapores irritantes que son un potente lacrimógeno y su efecto es, a menudo,

duradero, por lo cual es necesario manejar este producto en la vitrina de gases). Se formarán dos capas separadas, que no deben mezclarse.

3. Utilizar un par de pinzas para extraer la capa de nilón formada en la interfase de las dos capas en contacto. Esta operación debe llevarse a cabo lentamente y recoger, dando vueltas, el hilo de nilón formado sobre una varilla de vidrio o un tubo de ensayo. Lentamente, enrollar el hilo sobre la varilla. Al mismo tiempo que se extrae el nilón, se forma más sobre la interfase de los líquidos, por lo que podremos ir recogiendo más, durante algún tiempo, enrollándolo sobre la varilla.
4. Una vez que ya hemos obtenido una cierta cantidad de nilón, es necesario lavarlo a fondo con agua del grifo. Se debe tener cuidado en no tocar el nilón, pues se forman huecos en los que quedan atrapadas pequeñas cantidades de los productos de partida, que, como se recordará, son irritantes.

## 5. SÍNTESIS DE UNA RESINA SINTÉTICA DE UREA-FORMALDEHÍDO

La resina de urea-formaldehído, además de ser un ejemplo de material termoestable, también es un fertilizante nitrogenado de aporte controlado, ya que en medio acuoso va liberando progresivamente nitrógeno amoniacal asimilable por las plantas.

### 5.1. Material y reactivos

- Urea.
- Disolución de formaldehído al 30 %.
- HCl concentrado.
- Vaso desechable.
- Varilla de vidrio.

### 5.2. Procedimiento

Se disuelven en un vaso de precipitados 5 g de urea y 15 cm<sup>3</sup> de una disolución de formaldehído al 30%, agitando hasta disolver la urea. Al añadir a dicha disolución 1,5 cm<sup>3</sup> de HCl concentrado y agitar cuidadosamente, la disolución se enturbia progresivamente, formándose la resina.

## REFERENCIAS

1. J. Solbes, A. Vilches, *Enseñanza de las Ciencias*, **1989**, Vol. 7 (1), 14-20.
2. J. Solbes, A. Vilches, *Science Education*, **1997**, Vol. 81 (4), 377-386.
3. AA.VV. *Química Avanzada Salter's*, Generalitat Valenciana (2000).
4. D. Treagust, R. Duit, M. Nieswandt, *Educación Química*, **2000**, 11 (2), 228-233.

5. A.E. Domínguez, *et al.*, *Anuario Latino de Educación Química: El concepto de enlace, construcciones alternativas de los estudiantes en Química Inorgánica*, San Luis (Argentina) (2000).
6. G. Sproul, *J. Chem. Educ.*, **2000**, Vol. 78, 387-390.
7. R. Stucki, *J. Chem. Educ.*, **1984**, Vol. 61, 1092-1094.



## VIDA BAJO CERO: LAS PROTEÍNAS ANTICONGELANTES

*Antonio D. Molina García*

Instituto del Frío, Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
José Antonio Novais 10, 28040-Madrid. e-mail: ifrm111@if.csci.es

*Un caso de especial singularidad entre los fenómenos de interfase, con frecuencia críticos, es el de las proteínas anticongelantes. Estas moléculas son capaces de unirse a caras específicas de los cristales de hielo en crecimiento y detener o ralentizar, mediante impedimentos cinéticos, el proceso de la congelación. Más sorprendente aún es que esta estrategia haya sido descubierta por multitud de organismos poco relacionados y empleada para defenderse de los daños ocasionados por la formación de cristales de hielo.*

No hay en nuestro planeta una sustancia de comportamiento más sorprendente ni de mayor importancia para sus características diferenciales que el agua. Es un compuesto sencillo que, sin embargo, acumula una asombrosa cantidad de "anomalías" en su comportamiento. Algunas de ellas son comentadas en la dirección de internet: <http://www.sbu.ac.uk/water/explan.html>

Una de las propiedades del agua, responsable del aspecto y propiedades de la biosfera, es su equilibrio de fases. El diagrama de fases del agua (Figura 1), es realmente complejo. Doce formas polimórficas de hielo, diferentes en sistemas de cristalización y propiedades físicas, tienen existencia en distintas regiones de presión-temperatura (1). De las formas cristalinas sólo una, el

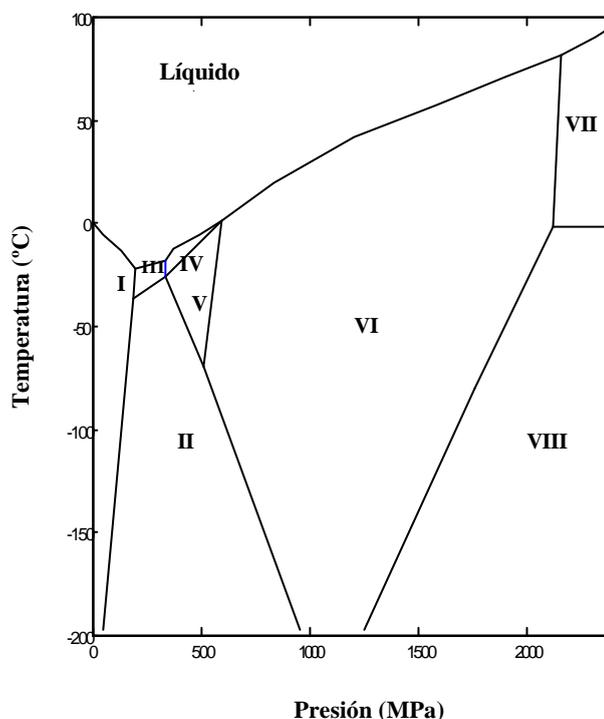


Figura 1. Diagrama de fases sólido-líquido del agua presión-temperatura (datos: 1, 2).

clásico hielo I, tiene existencia a presión atmosférica. El resto son obtenibles a alta presión y en la naturaleza sólo tienen lugar en los fondos glaciares o en depósitos geológicos profundos.

El hielo I, como se observa en el diagrama de fases, presenta una pendiente negativa en su curva de equilibrio con agua líquida. Así, el incremento de volumen en el cambio de fase es negativo: el hielo I es menos denso que el agua líquida. Buena parte de la dinámica del agua en nuestro planeta sería radicalmente distinta de no ser así, ya que, al descender la temperatura, la fracción congelada en ríos y mares, en lugar de hundirse, dejando lugar a más agua líquida que pueda congelarse, se sitúa en una capa sólida superficial que flota aislando, de esta manera, la masa de agua del frío exterior. El volumen específico de agua y hielo (en función de temperatura y presión) puede ser calculado, junto con otras propiedades termofísicas, mediante las rutinas de cálculo desarrolladas en el laboratorio del autor (3) y disponibles en la dirección de Internet: <http://www.if.csic.es/programas/ifiform.htm>.

La vida en la Tierra se desarrolla con frecuencia en las cercanías del punto de congelación del agua. Esto no es casualidad. Otras propiedades "anómalas" del agua, sus altos calores de cambio de fase en la congelación y calor específico son responsables, ejerciendo una verdadera regulación de la temperatura debido al mucho calor implicado en congelar o fundir pequeñas cantidades de agua. Las condiciones de vida no sólo en los océanos glaciares, sino en buena parte de los sistemas marinos, y en la superficie de la mitad del globo se encuentran a menos de 2 grados del punto de congelación del agua, o muy a menudo, por debajo. Los

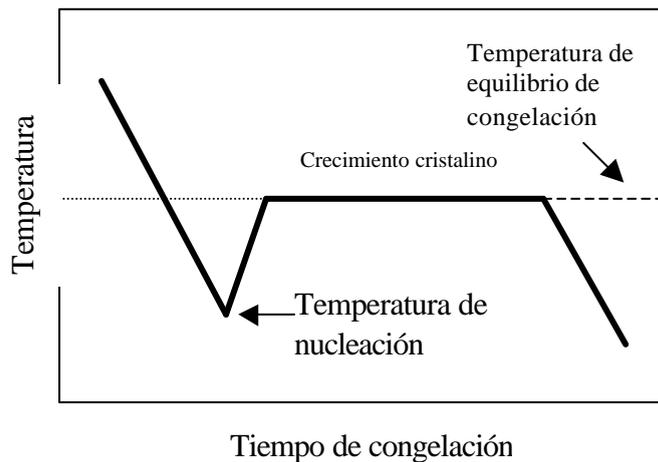


Figura 2. *Cinética de la formación de cristales de hielo: es necesario descender por debajo de la temperatura de equilibrio de congelación, para que los cristales nucleen.*

seres vivos han desarrollado una gran diversidad de sistemas de defensa frente a las agresiones del entorno o, según se vea, de sistemas homeostáticos, conducentes a mantener constantes las propiedades de interés para su buen funcionamiento. Los animales de sangre caliente han elaborado un complejo y poderoso sistema que permite mantener un nivel de temperatura óptimo en toda situación ambiental. Pero

sólo parte de los animales vertebrados posee ese sistema: el resto de las formas animales y vegetales y la totalidad de los microorganismos carecen de ella. Sin embargo la congelación es (casi) siempre un evento letal para los seres vivos.

El hielo I forma cristales del sistema hexagonal que, como en todos los sistemas cristalinos, crecen excluyendo a las moléculas de solvente que se puedan encontrar en su seno, ya que distorsionarían la red cristalina. La formación de cristales de hielo, en el interior del citoplasma ocasiona la muerte celular, principalmente por la ruptura mecánica de las paredes y divisiones celulares por el crecimiento del cristal y el aumento de volumen asociado al cambio de fase, y por deshidratación, ya que el hielo atrapa el agua necesaria para el funcionamiento celular. El hielo extracelular es menos deletéreo para los sistemas vivos. En el espacio extracelular no siempre el crecimiento de cristales da lugar a la ruptura celular, pero el agua es extraída de la célula, y estas sufren una deshidratación y un aumento de la concentración de solutos que suele ser, también, letal. En plantas es difícil distinguir los daños causados por el frío de los de congelación, pues ambos implican alteraciones de volumen celular, cambios en concentraciones de solutos, flujos forzados a través de membranas e incluso ruptura de las mismas, deshidratación y daños oxidativos (4-6).

Para evitar la formación de hielo en sus tejidos, los seres vivos recurren a una serie de estrategias complementarias. Por una parte, la exclusión de solutos de la red cristalina del hielo no ocurre sin un costo: la temperatura de congelación de las soluciones disminuye de manera proporcional a la concentración, según la ley de Raoult. Pequeños descensos de temperatura de congelación pueden ser ocasionados por la presencia de sustancias de bajo peso molecular en solución: azúcares solubles (sacarosa y rafinosa), sorbitol, betaina, aminoácidos (prolina, glicina) y poliaminas (5, 7-11). Pero a partir de cierto umbral de concentración de osmolitos aparecen problemas para mantener la estanqueidad y compartimentalización celular.

Otra estrategia tiene que ver, no con aspectos termodinámicos de la formación de hielo, sino cinéticos. Los procesos de cristalización suelen tener unos comienzos difíciles. La existencia de interfases es, en general, energéticamente desfavorable. Y el comienzo de toda cristalización implica la creación de una nueva interfase. La energía de red proporcionada por la ordenación cristalina es capaz de compensarla, pero ésta es proporcional al volumen y la interfase a la superficie. Así, la formación de cristales conlleva una nucleación, más desfavorable que el posterior crecimiento del cristal (Figura 2). En el caso del agua, la formación de núcleos de hielo, sin la intervención de elementos ajenos que los induzcan, no ocurre hasta alrededor de los  $-50^{\circ}\text{C}$ . La presencia de partículas en suspensión que faciliten la adición de moléculas de agua en la disposición espacial adecuada facilita este fenómeno, aunque siempre es necesario descender bien por debajo de la temperatura de equilibrio de congelación para que la formación de hielo tenga lugar. El fenómeno limitante para la formación de estos núcleos es la difusión de moléculas de agua hasta, por azar, encontrar la conformación adecuada. Así, aquellos factores que puedan reducir esta movilidad del agua reducirán la probabilidad de formación de cristales de hielo. Una alta concentración de

sustancias, que puedan ser sales y azúcares, como en el caso anterior, pero también proteínas u otros polímeros, tales que su efecto sobre las propiedades osmóticas sea más reducido, pero que aumenten significativamente la viscosidad, tienen efecto sobre

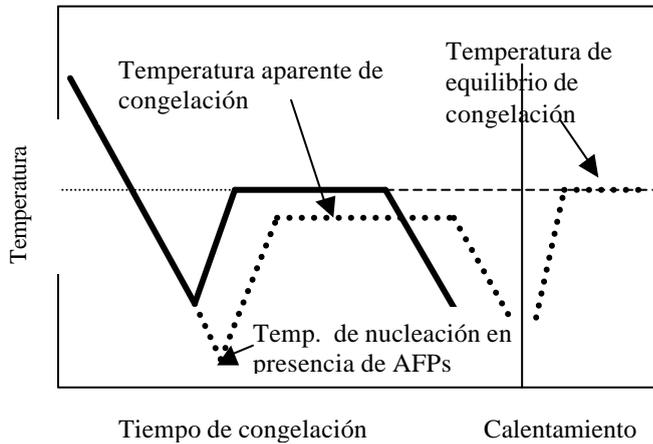


Figura 3. *Histéresis térmica: la  $T$  observada de congelación en presencia de AFPs es menor que la de fusión.*

la disminución de la temperatura de nucleación de hielo.

Otra estrategia más sofisticada, la de las proteínas anticongelantes (AFP, *antifreeze proteins*), también incide sobre propiedades cinéticas, de no equilibrio. Se observó que la sangre de los peces árticos no se congelaba en las condiciones esperables (12). Más aún, presentaba lo que se denominó “histéresis térmica” (13): la temperatura de equilibrio de congelación (Figura 3), no era igual a la

de equilibrio de fusión del hielo. Este comportamiento, de nuevo “anómalo”, se relacionó con el alto contenido de una proteína de bajo peso molecular en la sangre de dichos peces. El descenso de la temperatura de inicio de la congelación asociado a estas proteínas es de poco más de 1 °C. Aún ese pequeño descenso es capaz de proteger a un pez que tiene que sobrevivir en agua salada que congela a aproximadamente -1 °C. Posteriormente se han hallado proteínas de este tipo en otros organismos animales (6), microorganismos (14) e insectos (5, 15). Las AFPs de insecto ocasionan un descenso del punto de congelación bastante mayor que las de pez (16). También las plantas de climas extremados emplean esta estrategia (17-20), incluso aquellas que no soportan comúnmente estas temperaturas, sometidas a choques de frío, inducen proteínas que interaccionan con el hielo.

El mecanismo de actuación de las proteínas anticongelantes vegetales está aún bajo estudio (19). Pero el resto de los sistemas encontrados parece responder a un diseño común. Las claves del esclarecimiento de este mecanismo se pueden hallar si volvemos a considerar el comportamiento del hielo. Como vimos, una vez alcanzada la temperatura de nucleación, los núcleos formados comienzan a crecer. La agregación de moléculas al núcleo preexistente es mucho más fácil y ocurre con gran rapidez. Debido al calor de cambio de fase liberado, la temperatura del sistema asciende, hasta llegar a la de equilibrio de cambio de fase (Figura 2). Si este calor es disipado, el crecimiento de los cristales procede hasta ocupar toda la masa de agua inicial, para agua completamente pura. En el caso de soluciones, el comportamiento es distinto

(Figura 4). La formación de hielo ocasiona la exclusión de solutos, de manera que su concentración en la fracción de agua por congelar aumenta. Con ello, y por la mencionada ley de Raoult, la temperatura de congelación de la solución disminuye, y así continúa haciéndolo mientras procede la formación de hielo. En algunas soluciones se forman mezclas que cristalizan a composición constante. Pero en soluciones más diluidas el efecto principal es que, al final del proceso de cristalización (Figura 5), un mosaico tridimensional de cristales de hielo se halla separado por regiones de agua líquida con alta concentración de solutos. Poco más o menos, este es el estado de la mayoría de los sistemas de hielo naturales. Pero no constituye una situación estática, pues la inestabilidad causada por la interfase sigue actuando. Así, los cristales más grandes están favorecidos frente a los menores, y tienden a crecer a costa de los pequeños, sin que por ello se vea alterado el porcentaje de hielo total a esa temperatura (una propiedad de equilibrio, a diferencia de la distribución espacio-temporal de los cristales, de no equilibrio). Mientras exista una fracción de agua por congelar, la migración de moléculas de agua de unos cristales a otros es posible, y el crecimiento cristalino (21). Este fenómeno denominado recrystalización, es común a todos los cristales y el causante del deterioro de muchos sólidos y del límite de la vida útil de los alimentos congelados. En presencia de AFPs se observa una disminución de la velocidad de recrystalización (19, 20), siendo las de origen vegetal las más activas, si bien su potencial de histéresis térmica es menor que el de las de peces (19,20,22).

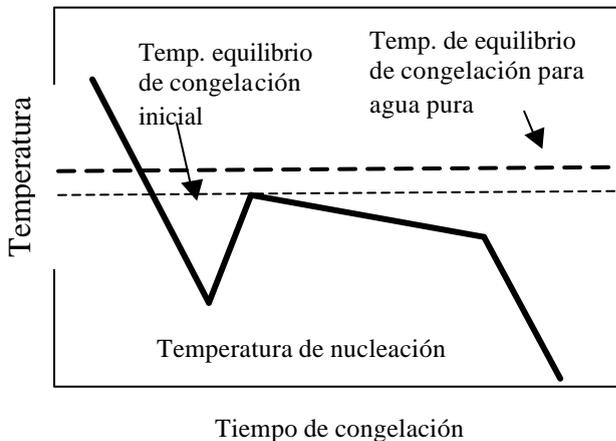


Figura 4. *Cinética de la formación de cristales de hielo para una solución: el punto de congelación disminuye, a medida que la fase líquida se concentra.*

La formación de hielo ocasiona la exclusión de solutos, de manera que su concentración en la fracción de agua por congelar aumenta. Con ello, y por la mencionada ley de Raoult, la temperatura de congelación de la solución disminuye, y así continúa haciéndolo mientras procede la formación de hielo. En algunas soluciones se forman mezclas que cristalizan a composición constante. Pero en soluciones más diluidas el efecto principal es que, al final del proceso de cristalización (Figura 5), un mosaico tridimensional de cristales de hielo se halla separado por regiones de agua líquida con alta concentración de solutos. Poco más o menos, este es el estado de la mayoría de los sistemas de hielo naturales. Pero no constituye una situación estática, pues la inestabilidad causada por la interfase sigue actuando. Así, los cristales más grandes están favorecidos frente a los menores, y tienden a crecer a costa de los pequeños, sin que por ello se vea alterado el porcentaje de hielo total a esa temperatura (una propiedad de equilibrio, a diferencia de la distribución espacio-temporal de los cristales, de no equilibrio). Mientras exista una fracción de agua por congelar, la migración de moléculas de agua de unos cristales a otros es posible, y el crecimiento cristalino (21). Este fenómeno denominado recrystalización, es común a todos los cristales y el causante del deterioro de muchos sólidos y del límite de la vida útil de los alimentos congelados. En presencia de AFPs se observa una disminución de la velocidad de recrystalización (19, 20), siendo las de origen vegetal las más activas, si bien su potencial de histéresis térmica es menor que el de las de peces (19,20,22).

Otras evidencias son que la actividad anticongelante no está proporcionalmente relacionada con la concentración de AFPs, y que en las distintas proteínas encontradas y en las modificadas artificialmente que mostraban actividad, se retienen ciertas regularidades estructurales, que parecen establecer una superficie de contacto complementaria a la del cristal de hielo, formada por varias  $\alpha$ -hélices hidrofóbicas interrelacionadas. La explicación de mayor consenso implica que las AFPs se unen a la cara de crecimiento preferente del cristal de hielo incipiente, impidiendo su desarrollo en esa dirección. El crecimiento en otras direcciones es, por

razones estéricas, más lento. Esto justifica la forma fusiforme de los cristales en presencia de AFPs (12, 16, 23).

Este mecanismo es coherente, por tanto, con la lentificación de la recristalización, pues impide que los cristales ya formados acumulen más moléculas y con la “histéresis térmica”, ya que sólo la formación del hielo se ve alterada y la fusión ocurre en condiciones de equilibrio. Otra teoría, menos popular, sugiere que las AFPs se unen a los núcleos heterogéneos, a partir de los que crecen los cristales con mayor facilidad. Las caras de estas partículas a las que se unirían, bloqueándolas, tendrían, también una cierta complementariedad con las del cristal hielo.

Las AFPs más conocidas, las primeras estudiadas, las de pez ártico, son producidas comercialmente en la actualidad. Sin embargo, su extracción de peces escasos hace muy limitados sus potenciales usos. En la industria alimentaria se considera favorable el

que el tamaño del cristal de hielo no crezca durante el almacenamiento. En general, cuanto menor es este tamaño, mejor. Pues los cristales grandes ocasionan rupturas celulares y separaciones tisulares. Además el cristal de hielo extracelular crece a costa de deshidratar el citoplasma de las células vecinas. En sistemas no celulares, por ejemplo, también tiene su importancia: por ejemplo, en helados, cristales mayores de 50  $\mu\text{m}$  son percibidos organolepticamente como textura arenosa e indeseable. Tanto en la formación de los cristales originales, en la congelación, como en el proceso de almacenamiento, estas proteínas pueden ser de interés. Otros sistemas biológicos en los que se emplea la congelación como medio de conservación suelen emplear temperaturas mucho más bajas de los  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  de los congeladores de alimentos estándar. Los tejidos humanos y animales, embriones, células y microorganismos se suelen almacenar a temperatura de nitrógeno líquido,  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En esas condiciones no existe la recristalización, pues las soluciones concentradas en solutos llegan a tal grado de viscosidad por la alta concentración y la baja temperatura que son incapaces de evolucionar hacia la formación de hielo: vitrifican. Sin embargo también se espera encontrar utilidad a las AFPs para modular la formación de hielo inicial e impedir su presencia intracelular.

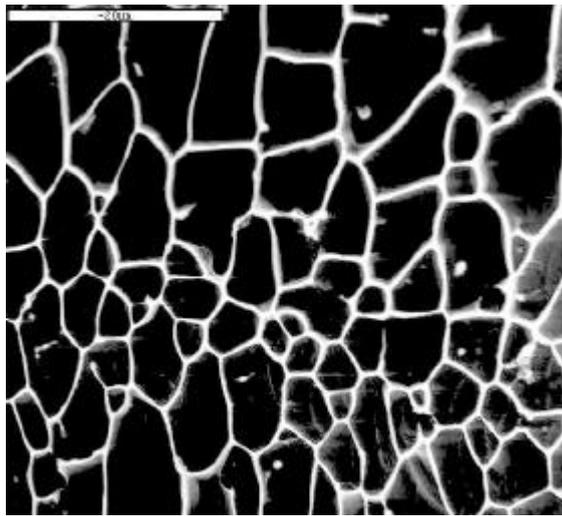


Fig. 5. Micrografía electrónica de barrido a baja temperatura. Cristales de hielo separados por sectores de solución concentrada de sacarosa (equilibrio a  $-20^{\circ}\text{C}$ ). Concentración inicial: 16%.

La capacidad de producción de estas proteínas, en cantidades suficientes para su uso industrial se verá muy favorecida cuando se desarrollen las derivadas de plantas. Un proyecto en el que el autor se halla involucrado incluye el desarrollo de AFPs a partir de frutos de uva y chirimoya, donde se sospecha su existencia. Estas AFPs podrían ser extraídas a partir de subproductos agrícolas con gran beneficio económico. Otra posibilidad de aprovechamiento es su clonación y producción industrial (24). Una de estas proteínas, aislada a partir de insectos, ha sido clonada en levaduras. La clonación de estas proteínas en sistemas bacterianos habituales no es posible, pues se trata de glicoproteínas (12, 14), y la porción glucídica sólo puede ser originada en células eucariotas, como las levaduras. Uno de los usos de interés de estas proteínas sería el aumento de la resistencia de las masas de panadería fermentadas a la congelación (25, 26). Existe gran demanda de las mismas, pero el factor limitante en su conservación es la muerte paulatina de las células de levadura durante el período de almacenamiento. Por ello, si esas mismas levaduras son capaces de expresar estas proteínas de manera funcional, su supervivencia frente a la congelación se podría ver en extremo aumentada.

## REFERENCIAS

1. P.V. Hobbs, *Ice Physics*, Clarendon Press, Oxford (1974).
2. P.W. Bridgman, *Proceedings of the American Academy of Arts & Science*, Vol. 48, 439-558 (1912).
3. L. Otero, A.D. Molina García, P.D. Sanz, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **2002**, Vol. 42, 339.
4. G.J. Morris. En: *The Effects of Low Temperatures on Biological Systems* (eds. B.W.W. Ground, G.J. Morris), Edward Arnold, Londres, 120-146 (1987).
5. D.S. Neufeld, J.P. Leader, *Journal of Experimental Biology*, **1988**, Vol. 201, 227.
6. K.B. Storey, J.M. Storey, *Physiology Reviews*, **1988**, Vol. 68, 27.
7. J.F. Carpenter, S.C. Hand, L.M. Crowe, J.H. Crowe, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **1986**, Vol. 250, 505.
8. T.J. Anchordoguy, J.F. Carpenter, S.H. Loomis, J. Crowe, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1988**, Vol. 946, 299.
9. C.L. Guy, *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, **1990**, Vol. 41, 187.
10. K.L. Koster, D.V. Lynch, *Plant Physiology*, **1992**, Vol. 98, 108.
11. A. Mizuno, M. Mitsuiki, S. Toba, M. Motoki, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, **1997**, Vol. 45, 14.
12. A.L. De Vries, *Methods in Enzymology*, **1986**, Vol. 127, 293.
13. R.N. Ben, *Chembiochem European Journal of Chemical Biology*, **2001**, Vol. 2, 161.
14. H. Xu, M. Griffith, C.L. Patten, B.R. Glick, *Canadian Journal of Microbiology*, **1998**, Vol. 44, 64.

15. J.G. Duman, N. Li, D. Verleye, F.W. Goetz, D.W. Wu, C.A. Andorfer, T. Benjamin, D.C. Parmelee, *Journal of Comparative Physiology B*, **1998**, Vol. 168: 225.
16. K.V. Ewart, Q. Lin, C.L. Hew, *Cellular and Molecular Life Sciences*, **1999**, Vol. 55, 271.
17. W.C. Hon, M. Griffith, P. Chong, D.S.C. Yang, *Plant Physiology*, **1994**, Vol. 104, 971.
18. R.S. Dave, R.K. Mitra, *Phytochemistry*, **1998**, Vol. 49, 2207.
19. M. Smallwood, D. Worrall, L. Byass, L. Elias, D. Ashford, C.J. Doucet, C. Holt, J. Telford, P. Lillford, D.J. Bowles, *Biochemical Journal*, **1999**, Vol. 340: 385.
20. M.J. Kuiper, P.L. Davies, V.K. Walker, *Biophysical Journal*, **2001**, Vol. 81: 3560.
21. L. Chapsky, B. Rubinsky, *FEBS Letters*, **1997**, Vol. 412, 241.
22. D. Worrall, L. Elias, D. Ashford, M. Smallwood, C. Sidebotom, P. Lillford, J. Telford, C. Holt, D. Bowles, *Science*, **1998**, Vol. 282, 115.
23. Y. Yeh, R.E. Feeney, *Chemical Reviews*, **1996**, Vol. 28, 601.
24. G. Breton, J. Danyluk., F. Ouellet, F. Sarhan, *Biotechnology Annual Reviews*, **2000**, Vol. 6, 59.
25. R.A. Driedonks, H.Y. Toschka, J.W. Van Almkerk, I.M. Schaffers, J.M. Verbakel, *Yeast*, **1995**, Vol. 11, 849.
26. M.C. d'Anjou, A.J. Daugulis, *Biotechnology and Bioengineering*, **2001**, Vol. 5, 1.