MEMORIAS DE LA REAL ACADEMIA SEVILLANA DE CIENCIAS

VOLUMEN 10
(2007)

MEMORIAS
DE LA
REAL ACADEMIA SEVILLANA DE CIENCIAS
2007

© Real Academia Sevillana de Cienciass
Año de publicación: 2009.

EDITA:
Real Academia Sevillana de Ciencias

IMPRIME:
Grafitrés, S.L. - Utrera (Sevilla)

DEPÓSITO LEGAL:
SE - 1990/91

I.S.B.N.:
84-600-9330-1

AGRADECIMIENTOS

La publicación de este volumen de MEMORIAS ha sido posible gracias a la generosa ayuda económica prestada por la Consejería de Innovación, Ciencia y Tecnología de la Junta de Andalucía y por el Ministerio de Educación y Ciencia. A ambas instituciones desea expresar esta Real Academia su agradecimiento.

ÍNDICE

ÍNDICE

Relación de miembros de la Real Academia Sevillana de Ciencias a 31 de diciembre de 2007 15

Memorias de la Real Academia Sevillana de Ciencias Año 2007 21

DISCURSOS

"A vueltas con la fusión termonuclear". Discurso pronunciado por el Excmo. Sr. D. Antonio Barrero Ripoll, en el Acto de su recepción como Académico Numerario celebrado el día 16 de enero de 2007 35

Discurso pronunciado por el Excmo. Sr. D. Javier Aracil Santoja. Académico Numerario, en contestación al leído por el Excmo. Sr. D. Antonio Barrero Ripoll en el Acto de su recepción como Académico Numerario celebrado el día 16 de enero de 2007..... 55

Alocución del Excmo. Sr. D. Benito Valdés Castrillón, Presidente de la Academia, durante el Acto de la recepción como Académico Numerario del Excmo. Sr. D. Antonio Barrero Ripoll 61

"Arcillas: del barro a la Nanotecnología". Discurso pronunciado por el Ilmo. Sr. D. Juan Cornejo Suero, en el Acto de su recepción como Académico Numerario, celebrado el día 26 de marzo de 2007 63

Discurso pronunciado por el Ilmo. Sr. D. Emilio Galán Huertos, Académico Numerario, en contestación al leído por el Ilmo. Sr. D. Juan Cornejo Suero en el Acto de su recepción como Académico Numerario celebrado el día 26 de marzo de 2007 93

Alocución del Excmo. Sr. D. Benito Valdés Castrillón, Presidente de la Academia, durante el Acto de recepción como Académico Numerario del Ilmo. Sr. D. Juan Cornejo Suero..... 103

"Ciento doce años de reconocimiento molecular en la química de los hidratos de carbono: de la analogía de la llave y la cerradura a la glicotecnología". Discurso pronnciado por el Ilmo. Sr. D. Manuel Martín Lomas, en el Acto de su recepción como Académico Numerario celebrado el día 16 de abril de 2007 105

Discurso pronunciado por el Ilmo. Sr. D. Guillermo Munuera Contreras. Académico Numerario, en contestación al leído por el Ilmo. Sr. D. Manuel Martín Lomas. 129

Alocución del Excmo. Sr. D. Benito Valdés Castrillón, Presidente de la Academia, durante el Acto de recepción como Académico Numerario del Ilmo. Sr. D. Manuel Martín Lomas 141

"Materiales de Diseño: los materiales cerámicos". Discurso pronunciado por el Ilmo. Sr. D. Arturo Domínguez Rodríguez, en el Acto de su recepción como Académico Numerario, celebrado el día 7 de mayo de 2007..... 143

Discurso pronunciado por el Excmo. Sr. D. Rafael Márquez Delgado. Académico Numerario, en contestación al leído por el Ilmo. Sr. D. Arturo Domínguez Rodríguez en el Acto de su recepción como Académico Numerario celebrado el día 7 de mayo de 2007. 171

Alocución del Excmo.Sr. D. Benito Valdés Castrillón, Presidente de la Academia, durante el Acto de recepción como Académico Numerario del Ilmo. Sr. D. Arturo Domínguez Rodríguez. 177

Presentación del Prof. Jean-Marie Lehn en el Acto de su recepción como Académico de Honor, efectuada por el Excmo. Sr. D. Ernesto Carmona Guzmán, Académico Numerario, el 9 de mayo de 2007 179

Alocución del Excmo. Sr. D. Benito Valdés Castrillón, Presidente de la Academia, durante el Acto de recepción como Académico de Honor del Prof. Jean Marie Lehn. 185

"El metro de Sevilla, ¿Un capricho o una necesidad?". Discurso pronunciado por el Ilmo. Sr. D. José Luis de Justo Alpañés en el Solemne Acto de Apertura del Curso 2007-2008 de la Academia, celebrado el 15 de octubre de 2007 187

CONFERENCIAS

"El modelo de pseudofase y sus aplicaciones" (12 de marzo 2007). Por la Dra. Dª. Pilar López Cornejo, Profesora Titular de la Universidad de Sevilla 221

"Catálisis en medios microheterógenos" (12 de marzo 2007). Por la Dra. Dª. Emilia Iglesias, Catedrática de la Universidad de la Coruña. 241

"Vibraciones localizadas no lineales y velocidad de reacción en la mica moscovita" (13 de marzo 2007). Por el Dr. D. Juan Francisco Rodríguez Archilla, Catedrático de la Universidad de Sevilla 257

"Materia orgánica del Suelo: Papel de las enmiendas orgánicas" (14 de mayo 2007). Por el Dr. Francisco Cabrera Capitán, Profesor de Investigación del CSIC, IRNA, Sevilla 275

"Minerales de la arcilla del suelo: Su papel en el control de la contaminación de suelos y agua por partículas" (15 de mayo 2007). Por la Dra. María Jesús Sánchez-Martín, Investigador Científico del CSIC, IRNA, Salamanca 293

"Óxidos de hierro: Origen, naturaleza y efectos en las propiedades edáficas" (14 de mayo 2007). Por el Dr. José Torrent Castellet, Departamento de Ciencias y Recursos Agrícolas y Forestales, Universidad de Córdoba 309

"Agricultura de regadío y salinización de suelos" (16 de mayo 2007). Por el Dr. Ramón Aragüés Lafarca, Unidad de Suelos y Riegos, Servicio General de Agricultura, CITA-DGA, Zaragoza 323

"La importancia de la experimentación en química" (20 de marzo de 2007). Por el Dr. Ernesto Carmona Guzmán 339

"Materiales magnéticos amorfos y nanocristalinos: Superparamagnetismo y refrigeración magnética" (5 de febrero 2007). Por el Dr. D. Victorino Franco García, Profesor Titular de la Universidad de Sevilla. Premio del año 2005 para Investigadores Jóvenes de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla 357

"Mecanismos químicos precursores de carcinogénesis" (12 de febrero 2007). Por el Dr. D. Julio Casado, Catedrático de la Universidad de Salamanca 373

"Química cuántica y procesos con electrones desapareados: transferencia electrónica y acoplamiento magnético" (5 de marzo 2007). Por la Dra. Dª. Carmen Jiménez Calzado, Universidad de Sevilla. Premio del año 2005 para Investigadores Jóvenes de la Real Academia Sevillana de las Ciencias 393

"Aceite de oliva: la salud a través de un alimento funcional histórico" (5 de noviembre 2007). Por la Dra. Dª. Valentina Ruiz Gutiérrez, Profesora de Investigación del CSIC, Instituto de la Grasa, Sevilla 409

"Los últimos Neardentales en el Sur de Iberia (Gibraltar): hábitat y registro paleoambiental" (12 de noviembre 2007). Por el Dr. D. Joaquín Rodríguez Vidal, Catedrático de Geodinámica Externa, Universidad de Huelva 421

"Monstruos holoformos y operadores con comportamiento caótico fronterizo" (19 de noviembre 2007). Por la Dra. Dª. María del Carmen Calderón Moreno, Premio 2006 para Investigadores Jóvenes de la Real Academia Sevillana de Ciencias 433

ENTREGA DE LOS PREMIOS PARA INVESTIGADORES JÓVENES CORRESPONDIENTES A 2006

Acto celebrado en el Salón de Actos de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla el día 14 de junio de 2007

Palabras de Apertura por el Excmo. Sr. D. Alfonso Jiménez Martín, Secretario del Jurado que formuló la propuesta 453

Exposición de Méritos de Investigación por la Dra. María del Carmen Calderón Moreno, Premio 2006 para Investigadores Jóvenes de la Real Academia Sevillana de Ciencias 454

Exposición de Méritos de Investigación por la Dra. María del Carmen Hidalgo López, Premio 2006 para Investigadores Jóvenes de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla 456

Exposición de Méritos de Investigación por el Dr. Álvaro Domínguez Álvarez, Premio 2006 para Investigadores Jóvenes de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla 458

Palabras de Clausura del Excmo. Sr. D. Benito Valdés Castrillón, Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias 460

IN MEMORIAM
Sesión Necrológica celebrada el día 22 de enero de 2007 en honor y recuerdo del Académico Correspondiente Excmo. Sr. D. Emilio Fernández-Galiano Fernández

"El Prof. Emilio Fernández-Galiano Fernández, Profesor e Investigador", por D. Benito Valdés Castrillón 465

"Semblanza humana de D. Emilo Fernández-Galiano", por D. Eugenio Domínguez Vilches, Catedrático de Botánica de la Universidad de Córdoba 487

"El Profesor Fernández-Galiano y la Facultad de Farmacia de Sevilla", por D. Agustín García Asuero, Decano de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Sevilla 495

RELACIÓN DE MIEMBROS DE LA REAL ACADEMIA SEVILLANA DE CIENCIAS A DICIEMBRE DE 2007

JUNTA DE GOBIERNO Y ACADÉMICOS NUMERARIOS

JUNTA DE GOBIERNO

Presidente: Excmo. Sr. Dr. D. Benito Valdés Castrillón.
Vicepresidente: Ilmo. Sr. Dr. D. Manuel Zamora Carranza.
Secretario: Ilmo. Sr. Dr. D. Francisco Sánchez Burgos.
Tesorero: Ilmo. Sr. Dr. D. Luis Narváez Macarro.
Bibliotecario: Ilmo. Sr. Dr. D. Carlos Gómez Herrera.
Presidentes de las Secciones:
Excmo. Sr. Dr. D. Francisco García Novo (Biología).
Ilmo. Sr. Dr. D. Guillermo Paneque Guerrero (Ciencias de la Tierra).
Excmo. Sr. Dr. D. Rafael Márquez Delgado (Física).
Excmo. Sr. Dr. D. Rafael Infante Macías (Matemáticas).
Excmo. Sr. Dr. D. José María Trillo de Leyva (Química).
Ilmo. Sr. Dr. D. José Luis de Justo Alpañés (Tecnología).

ACADÉMICOS NUMERARIOS

Nota: Las fechas entre paréntesis corresponden al día en que tomó posesión del cargo de Académico Numerario.

Sección de Biología

Ilmo. Sr. Dr. D. Enrique Cerdá Olmedo (Fundador, 26-05-1986).
Ilmo. Sr. Dr. D. Francisco García Novo (16-10-1989). *Presidente de la Sección.*
Ilmo. Sr. D. Carlos Herrera Maliani (23-10-2006).
Ilmo. Sr. Dr. D. José López Barneo (13-10-2004).
Ilmo. Sr. D. José Luis López Campos (Fundador, 26-05-1986).
Excmo. Sr. Dr. D. Manuel Losada Villasante (Fundador, 26-05-1986).
Excmo. Sr. Dr. D. Benito Valdés Castrillón (13-11-1990).

Sección de Ciencias de la Tierra

Ilmo. Sr. Dr. D. Juan Cornejo Suero (26-03-2007).
Ilmo. Sr. Dr. D. Emilio Galán Huertos (19-12-1995).
Ilmo. Sr. Dr. D. Guillermo Paneque Guerrero (17-10-1995). *Presidente de la Sección.*
Excmo. Sr. Dr. D. Francisco Ruiz Berraquero (16-11-1999).

Sección de Física

Ilmo. Sr. Dr. D. José Javier Brey Abalo (16-12-1997).
Ilmo. Sr. Dr. D. Alejandro Conde Amiano (16-06-2004).
Ilmo. Sr. Dr. D. Arturo Domínguez Rodríguez (07-05-2007).
Excmo. Sr. Dr. D. José Luis Huertas Díaz (27-11-2006).
Excmo. Sr. D. Rafael Márquez Delgado (Fundador, 26-05-1986). *Presidente de la Sección.*
Ilmo. Sr. Dr. D. Manuel Zamora Carranza (22-05-1991).

Sección de Matemáticas

Ilmo. Sr. Dr. D. Juan Arias de Reyna Martínez (07-12-1988).
Ilmo. Sr. Dr. D. Tomás Domínguez Benavides (27-06-1995).
Excmo. Sr. Dr. D. Rafael Infante Macías (Fundador, 26-05-1986). *Presidente de la Sección.*
Ilmo. Sr. Dr. D. Luis Narváez Macarro (01-02-2000).
Excmo. Sr. Dr. D. Antonio Pascual Acosta (11-12-2003).
Ilmo. Sr. Dr. D. José Luis de Vicente Córdoba (Fundador, 26-05-1986).

Sección de Química

Ilmo. Sr. Dr. D. Ernesto Carmona Guzmán (08-05-2006).
Ilmo. Sr. D. Carlos Gómez Herrera. Bibliotecario de la Academia (13-11-1989).
Ilmo. Sr. D. Antonio Gómez Sánchez (Fundador, (26-05-1986).
Ilmo. Sr. D. Jaime Gracian Tous (31-05-1989).
Ilmo. Sr. D. Manuel Martín Lomas (16-04-2007).
Ilmo. Sr. D. Guillermo Munuera Contreras (02-02-2005).
Ilmo. Sr. D. Francisco Sánchez Burgos. Secretario de la Academia (22-10-2002).
Excmo. Sr. D. José María Trillo de Leyva (25-01-1994). *Presidente de la Sección.*

Sección de Tecnología

Excmo. Sr. Dr. D. Javier Aracil Santonja (21-11-1995).
Ilmo. Sr. Dr. D. Antonio Barrero Ripoll (15-01-2007).
Excmo. Dr. D. José Domínguez Abascal (09-04-2002).

Ilmo. Dr. D. Alfonso Jiménez Martín (18-03-2003).
Ilmo. Sr. Dr. D. José Luis de Justo Alpañés. *Presidente de la Sección* (13-02-1996).
Ilmo. Sr. Dr. D. José Luis Manzanares Japón (17-12-1996).

ACADÉMICOS DE HONOR Y ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES

Nota: Las fechas entre paréntesis corresponden a las de ingreso en las respectivas categorías de académicos.

ACADÉMICOS DE HONOR

Excmo. Sr. D. Avelino Corma Canós, Valencia (18-10-2004).
Excmo. Sr. D. Federico García Moliner, Madrid (20-02-2006).
Prof. Dr. Jean Marie Lehn, Estrasburgo (25-04-2005).
Excmo. Sr. D. Sixto Ríos García, Madrid (25-05-1993).
Excmo. Sr. D. Julio Rodríguez Villanueva, Madrid (21-04-2004).
Excmo. Sr. D. Enrique Sánchez-Monge Parellada (21-04-2004).

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES

Excmo. Sr. Dr. D. José Casas Vázquez, Barcelona (11-02-2004).
Excmo. Sr. Dr. D. Manuel Catalán Pérez-Urquiola, San Fernando (Cádiz) (1992-02-18).
Excmo. Sr. Dr. D. Nácere Hayek Calil, Santa Cruz de Tenerife (19-11-1991).
Ilmo. Sr. Dr. D. Manuel Pastor Pérez, Madrid (17-10-2005).
Excmo. Sr. Dr. D. Rafael Pérez Álvarez-Ossorio, Madrid (19-11-1991).
Excmo. Sr. Dr. D. Antonio Valle Sánchez, Málaga (18-02-1992).
Excmo. Sr. Dr. D. Ernesto Vieitez Cortizol, Santiago de Compostela (La Coruña) (18-06-1996).

ACADÉMICO ELECTO

Prof. Dr. D. Miguel García Guerrero (21-04-2004).

MEMORIA

MEMORIA DE LA REAL ACADEMIA SEVILLANA DE CIENCIAS AÑO 2007

Durante 2007, la labor de la Academia ha estado encaminada preferentemente al desarrollo de diversas actividades de carácter público. De esas actividades y de los principales hechos acaecidos se da cuenta a continuación.

JUNTAS GENERALES DE LA ACADEMIA

Además de la Junta General Ordinaria, celebrada el día 19 de febrero de 2007, la Academia se ha reunido en Juntas Generales Extraordinarias los días 15 de enero, 18 de junio, 22 de octubre y 17 de diciembre.

ELECCIÓN DE NUEVA JUNTA DE GOBIERNO

En la Junta General Ordinaria de 19 de febrero de 2007 se procedió a la elección de la nueva Junta de Gobierno. Se aprobó la candidatura presentada por la Sección de Química, formada por los Académicos siguientes:

Presidente: Excmo. Sr. D. Benito Valdés Castrillón.
Vicepresidente: Ilmo. Sr. D. Manuel Zamora Carranza.
Secretario: Ilmo. Sr. D. Francisco Sánchez Burgos.
Tesorero: Ilmo. Sr. D. Luis Narváez Macarro.
Bibliotecario: Ilmo. Sr. D. Carlos Gómez Herrera.

RECEPCIONES DE ACADÉMICOS NUMERARIOS

1. El día 16 de enero de 2007 se celebró el acto solemne de recepción como Académico Numerario del Excmo. Sr. D. Antonio Barrero Ripoll, elegido estatutariamente en Junta General Extraordinaria del 17 de octubre de 2005. El acto se celebró en el Salón de Grados de la Escuela Superior de Ingenieros, de Sevilla. Fue presidido por el Excmo. Sr. D. Benito Valdés Castrillón, Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias. Ocuparon lugar en el estrado el Vicerrector de Investigación de la Universidad de Sevilla, Excmo. Sr. D. Saturio Vicente Ramos, el Director de la Escuela Superior de

Ingenieros de la Universidad de Sevilla, Dr. Emilio Freire Macías, el Presidente de la Academia de Medicina de Sevilla, Excmo. Sr. D. Jaime Rodríguez Sacristán, el Presidente de la Academia de Ciencias Veterinarias de Sevilla, Excmo. Sr. D. Benito Mateo Nevado, y el Representante de la Academia Iberoamericana de Farmacia, Excmo. Sr. D. Agustín García Asuero.

El Dr. Barrero Ripoll leyó un excelente y documentado discurso sobre "A vueltas con la fusión termonuclear". Fue contestado por el Excmo. Sr. D. Javier Aracil Santonja, Académico Numerario. Cerró el acto una alocución del Presidente de la Academia.

2. El día 26 de marzo de 2007 se celebró el acto solemne de recepción como Académico Numerario del Ilmo. Sr. D. Juan Cornejo Suero, elegido estatutariamente en Junta General Extraordinaria del 27 de junio de 2005. El acto se celebró en el Salón de Actos del Vicerrectorado de Tercer Ciclo de la Universidad de Sevilla. Fue presidido por el Excmo. Sr. D. Benito Valdés Castrillón, Presidente de la Academia. Ocuparon lugar en el estrado, la Ilma. Sra. Dª. Carmen Hermosín Gaviño, Presidenta de IFAPA, el Excmo. Sr. D. Antonio Narbona Jiménez, en representación de la Academia Sevillana de Buenas Letras, el Excmo.Sr. D. Rafael Rodríguez, Delegado en Sevilla del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y el Secretario de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Ilmo. Sr. D. Francisco Sánchez Burgos.

El Dr. Cornejo Suero dio lectura a un documentado y excelente discurso sobre "Arcillas: del Barro a la Nanotecnología". Fue contestado por el Ilmo. Sr. D. Emilio Galán Huertos, Académico Numerario. Cerró el acto una alocución del Presidente de la Academia.

3. El día 16 de abril de 2007 se celebró el acto solemne de recepción como Académico Numerario del Ilmo. Sr. D. Manuel Martín Lomas, elegido estatutariamente en Junta General Extraordinaria del 17 de octubre de 2005. El acto se celebró en el Salón de Actos del Vicerrectorado de Tercer Ciclo de la Universidad de Sevilla. Fue presidido por el Excmo. Sr. D. Benito Valdés Castrillón, Presidente de la Academia. Ocuparon lugar en el estrado el Presidente de la Academia Sevillana de Ciencias Veterinarias, Excmo. Sr. D. Benito Mateos Nevado, el Representante de la Academia Iberoamericana de Farmacia, Excmo. Sr. D. Agustín García Asuero, y el Secretario de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Ilmo. Sr. D. Francisco Sánchez Burgos.

El Dr. Martín Lomas dio lectura a un brillante y documentado discurso sobre "Ciento doce años de reconocimiento molecular en la química de los hidratos de carbono: de la analogía de la llave y la cerradura a la glicotecnología". Fue contestado por el Ilmo. Sr. D. Guillermo Munuera Contreras, Académico Numerario. Cerró el acto una alocución del Presidente de la Academia.

4. El día 7 de mayo de 2007 tuvo lugar el acto solemne de recepción del Académico Numerario Ilmo. Sr. D. Arturo Domínguez Rodríguez, elegido estatutariamente en Junta General Ordinaria de 20 de febrero de 2006 El acto se celebró en el salón de Actos del Vicerrectorado de Tercer Ciclo de la Universidad de Sevilla. Fue presidido por el

Excmo. Sr. D. Benito Valdés Castrillón, Presidente de la Academia. Ocuparon lugar en el estrado el Excmo. Sr. D. Saturio Ramos Vicente, Vicerrector de Investigación de la Universidad de Sevilla, el Excmo. Sr. D. Rogelio Reyes, Presidente de la Academia Sevillana de Buenas Letras, el Representante de la Academia Iberoamericana de Farmacia, Excmo. Sr. D. Agustín García Asuero, y el Vicepresidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Ilmo. Sr. D. Manuel Zamora Carranza.

El Dr. Domínguez Rodríguez dio lectura a un brillante y documentado discurso sobre "Materiales de diseño: los materiales cerámicos". Fue contestado por el Excmo. Sr. D. Rafael Márquez Delgado, Académico Numerario. Cerró el acto una alocución del Presidente de la Academia.

RECEPCIÓN DE UN ACADÉMICO DE HONOR

El día 29 de mayo de 2007 tuvo lugar el solemne acto de recepción del Académico de Honor, Excmo. Sr. D. Jean Marie Lehn, Premio Nobel de Química, de la Universidad de Estrasburgo. Fue elegido estatutariamente en Junta General Extraordinaria de 26 de abril de 2006. El acto se celebró en el Salón del Almirante de los Reales Alcázares de Sevilla. Fue presidido por el Excmo. Sr. D. José Domínguez Abascal, Académico Numerario y Secretario General de Universidades, Investigación y Tecnología de la Junta de Andalucía. Ocuparon lugar en el estrado el Ilmo. Sr. D. Antonio Rodríguez Galindo, Concejal de Cultura del Excmo. Ayuntamiento de Sevilla, en representación del Excmo. Sr. Alcalde de la Ciudad, el Vicerrector de Investigación de la Universidad de Sevilla, Excmo. Sr. D. Saturio Ramos Vicente, y el Excmo. Sr. D. Jaime Rodríguez Sacristán, Presidente de la Academia de Medicina de Sevilla. El Prof. Lehn dio lectura a un documentado discurso titulado "From matter to life: Chemistry? Chemistry!". Fue presentado por el Dr. Carmona Guzmán, Académico Numerario.

IN MEMORIAM

El día 22 de enero de 2007 se ha celebrado la Sesión Necrológica en honor y recuerdo del Excmo. Sr. D. Emilio Fernández-Galiano Fernández, Académico de Honor.

Las intervenciones en esta Sesión fueron las siguientes: "D. Emilio Fernández-Galiano, profesor e investigador", por el Excmo. Sr. D. Benito Valdés Castrillón, Presidente de la Academia y "El Profesor Galiano y la Facultad de Farmacia de Sevilla", por el Excmo. Sr. D. Agustín García Asuero, Representante de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Sevilla.

ACTO SOLEMNE

El día 15 de octubre de 2007 se celebró el solemne Acto de Apertura del Curso 2007-2008., presidido por el Rector Magnífico de la Universidad de Sevilla, Excmo. Sr. D. Miguel Florencio Lora, y el Excmo. Sr. D. Alfredo Sánchez Monteseirín, Alcalde de Sevilla. Comenzó con la presentación de una Memoria de las actividades de la Academia durante el Curso 2006-2007 por el Secretario de la misma Ilmo. Sr. D. Francisco Sánchez Burgos. A continuación el Excmo. Sr. D. José Luis de Justo Alpañés, Académico Numerario, pronunció el discurso inaugural "El Metro de Sevilla, ¿Un capricho o una necesidad?". Cerraron el Acto alocuciones del Presidente de la Academia, del Rector de la Universidad y del Alcalde de Sevilla.

DISTINCIONES A ACADÉMICOS NUMERARIOS

Los Académicos Numerarios Excmos. Sres. D. Francisco García Novo y D. Ernesto Carmona Guzmán. han tomado posesión como Académicos de Número de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

El Académico Numerario Excmo. Sr. D. Javier Aracil Santonja ha recibido el Premio FAMA.

El Excmo. Sr. D. Antonio Barrero Ripoll, Académico Numerario, ha obtenido el Premio Andalucía de Investigación y el Premio Juan López de Peñalver. También ha sido galardonado con el Premio Jaime I de Nuevas Tecnologías.

El Instituto de Academias de Andalucía, en sesión de 11 de noviembre de 2007, acordó conceder su Medalla de Honor del año 2007 al Ilmo. Sr. D. Jaime Gracián Tous, Académico Numerario de la Sección de Química de la Real Academia Sevillana de Ciencias.

El Excmo. Sr. D. Ernesto Carmona Guzmán ha recibido las distinciones siguientes:

- El Premio Sir Geoffrey Lectureship and Silver Medal (Research in Cordination, Organometallic and Catalytic Chemistry) 2007-2008, de la Royal Society of Chemistry (Reino Unido).
- El Premio Luigi Sacconi Gold Medal 2007, otorgada por la División de Química Inorgánica de la Sociedad de Química de Italia.

PREMIOS PARA INVESTIGADORES JÓVENES DEL AÑO 2006

En octubre de 2006 se publicaron las convocatorias de Premios para Investigadores Jóvenes: uno de la Real Academia Sevillana de Ciencias y dos de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla.

En Junta General Extraordinaria de 9 de octubre de 2006, la Academia nombró el Jurado que debía valorar los méritos de los concursantes y proponer a la Junta General la concesión de los tres Premios. El Jurado Titular estaba compuesto por el Excmo. Sr. D. Benito Valdés Castrillón, como Presidente, y los siguientes vocales: Excmo. Sr. D. Enrique Cerdá Olmedo (Biología), Ilmo. Sr. D. Guillermo Paneque Guerrero (Ciencias de la Tierra), Excmo. Sr. D. Rafael Márquez Delgado (Física), Ilmo. Sr. D. José Luis De Vicente Córdoba (Matemáticas), Ilmo. Sr. D. Gómez Herrera (Química) y Ilmo. Sr. D. Alfonso Jiménez Martín (Tecnología) que actúa como Secretario. El Jurado debía someter su valoración a la Junta General Extraordinaria prevista para el día 15 de enero de 2007.

En esta Junta se aprueba la propuesta del Jurado, que concede los Premios a los doctores siguientes:

- Premio de la Real Academia Sevillana de Ciencias a la Dra. Dª. María del Carmen Calderón Moreno, por su trabajo de investigación en las líneas más avanzadas y actuales del Análisis Complejo. Su labor personal en este terreno es sobresaliente, tanto en calidad como en cantidad, teniendo en cuenta además su juventud. Su carrera investigadora es modélica, cumpliendo sobradamente todos los patrones objetivos de excelencia.
- Premio de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla a la Dra. Dª. María del Carmen Hidalgo López, por sus investigaciones en síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de los dióxidos de circonio, de hierro-circonio y de titanio. En esta línea ha obtenido capas estables de dióxido de titanio destinadas a la producción, por fotocatálisis, de agua ultrapura, necesaria para aplicaciones biomédicas, de gran interés por su uso en terapia renal.
- Premio de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla al Dr. Álvaro Domínguez Álvarez, por sus trabajos de Física Teórica en las siguientes líneas de investigación: a) formación de estructuras cosmológicas por inestabilidad gravitatoria, donde ha desarrollado modelos y teorías que mejoran conceptualmente los previos, b) partículas coloidales en interfases líquidas; donde se investiga la fuerza capilar efectiva debida a la deformación de la interfase, y c) investigación sobre inestabilidad de medios granulares, donde estudia el comportamiento crítico de las fluctuaciones de los campos hidrodinámicos.

El día 14 de junio de 2007, en el Salón de Actos de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla, tuvo lugar el Acto Público de entrega de estos Premios. El acto terminó con alocuciones del Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias y del Teniente de Hermano Mayor de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla.

PREMIOS PARA INVESTIGADORES JÓVENES DEL AÑO 2007

En octubre de 2007 se publicaron las convocatorias de Premios para Investigadores Jóvenes: uno de la Real Academia Sevillana de Ciencias y dos de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla.

En Junta General Extraordinaria de 22 de octubre de 2007, la Academia nombró el Jurado que debía valorar los méritos de los concursantes y proponer a la Junta General la concesión de los tres Premios. El Jurado Titular estaba compuesto por el Excmo. Sr. D. Benito Valdés Castrillón, como Presidente, y los siguientes vocales:

Excmo. Sr. D. José María Trillo de Leyva (Sección de Química), Ilmo. Sr. D. Javier Brey Abalo (Sección de Física), Excmo. Sr. D. Rafael Infante Macías (Sección de Matemáticas), Ilmo. Sr. D. Carlos Herrera Maliani (Sección de Biología), Ilmo. Sr. D. Juan Cornejo Suero (Sección de Ciencias de la Tierra) y Excmo. Sr. D. Antonio Barrero Ripoll (Sección de Tecnología) que actúa como Secretario.

En Junta General Extraordinaria del día 17 de diciembre de 2007, se aprobó la propuesta del Jurado. Esta concedía los premios a los doctores siguientes:

- Premio de la Real Academia Sevillana de Ciencias al Dr. José Manuel Romero Enrique, por sus estudios de las transiciones de fases y fenómenos críticos de fluidos simples y complejos, tanto en volumen como en presencia de sustratos, y sus aplicaciones a cristales líquidos, fluidos iónicos, etc.
- Premio de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla al Dr. Juan Manuel Benito Hernández, por sus trabajos sobre compuestos químicos capaces de transportar agentes terapéuticos a células o tejidos específicos, minimizando los efectos secundarios de fármacos agresivos, o estabilizando otros fármacos sensibles al medio físico.
- Premio de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla al Dr. José Manuel Guerra García, por sus investigaciones sobre crustáceos, cuya importancia trasciende al interés taxonómico y alcanza aspectos ecológicos y de conservación de la Naturaleza, por su utilidad como bioindicadores.

CICLO DE "CONFERENCIAS CIENTÍFICAS DEL INSTITUTO DE ACADEMIAS DE ANDALUCÍA"

Se han celebrado tres sesiones correspondientes a este ciclo. Las sedes, fechas, títulos de las conferencias y conferenciantes han sido los siguientes:

- *Sesión Primera.* Sevilla, 31 de enero de 2007. – 1 "Guerra biológica y bioterrorismo" por el Excmo. Sr. D. Gonzalo Piédrola Angulo, Académico Correspondiente de la Academia Malagueña de Ciencias y Presidente del Instituto de Academias de Andalucía. – 2 "El espacio europeo de educación superior: una ocasión" por el Excmo. Sr. D. Fernando González Caballero,

Académico Numerario de la Academia de Ciencias Matemáticas, Físico-Químicas y Naturales de Granada.

- *Sesión Segunda.* Málaga, 16 de febrero de 2007. – 1 "Luz y color en la Naturaleza" por el Ilmo. Sr. D. Enrique Hita Villaverde, Académico Numerario de la Academia de Ciencias Matemáticas, Físico-Químicas y Naturales, de Granada. – 2 "La crisis de la biodiversidad" por el Excmo. Sr. D. Francisco García Novo, Académico Numerario de la Real Academia Sevillana de Ciencias.
- *Sesión Tercera.* Granada, 14 de marzo de 2007. – 1 "La Ciencia en el Espacio Europeo de Educación Superior", por la Excma. Sra. Da. Adelaida de la Calle Martín, Rector de la Universidad de Málaga. – 2 "Medios granulares: del reloj de arena a los anillos de Saturno", por el Ilmo. Sr. D. José Javier Brey Abalo, Académico Numerario de la Real Academia Sevillana de Ciencias.

Las tres sesiones fueron presididas por el Excmo. Sr. D. Gonzalo Piédrola Angulo, Presidente del Instituto de Academias de Andalucía.

CICLOS DE CONFERENCIAS

1. Ciclo "Reacciones en condiciones de geometría restringida"

- "El modelo pseudofase y sus aplicaciones" (12 marzo 2007). por la Dra. Dª. Pilar López Cornejo, Profesora Titular de la Universidad de Sevilla.
- "Catálisis en medios microheterogéneos" (12 marzo 2007), por la Dra. Dª. Emilia Iglesias, Catedrático de la Universidad de La Coruña.
- "La comprensión de los procesos químicos fuera de la Física convencional" (13 marzo 2007), por el Excmo. Sr. D. José María Trillo de Leyva, Académico Numerario.
- "Vibraciones localizadas no lineales y velocidad de reacción" (13 marzo 2007), por el Dr. D. Juan Francisco Rodríguez Achilla. Catedrático de la Universidad de Sevilla.

El ciclo estuvo organizado por la Sección de Química de la Real Academia Sevillana de Ciencias.

2. Ciclo "Componentes del suelo: estructuras y funciones en la agricultura y medio ambiente"

- "Sustancias Húmicas" (14 mayo 2007), por el Dr. Francisco J. González Vilas, Investigador Científico del CSIC, Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, (IRNA), Sevilla.

- "Materia orgánica del Suelo: Papel de las enmiendas orgánicas" (14 mayo 2007), por el Dr. Francisco Cabrera Capitán, Profesor de Investigación del CSIC, IRNA, Sevilla.
- "Minerales de la arcilla: Su papel en la prevención de la contaminación de suelos y agua" (15 mayo 2007), por la Dra. María Jesús Sánchez-Martín, Investigador Científico del CSIC, IRNA, Salamanca.
- "Óxidos de hierro: Origen, naturaleza y efectos en las propiedades edáficas" (15 mayo 2007), por el Dr. José Torrent Castellet, Departamento de Ciencias y Recursos Agrícolas y Forestales, Universidad de Córdoba.
- "Sales inorgánicas. Salinidad del suelo" (16 mayo 2007), por el Dr. Ramón Aragüés Lafarca, Unidad de Suelos y Riegos, Servicio General de Agricultura, CITA-DGA, Zaragoza.

El ciclo estuvo organizado por la Sección de Ciencias de la Tierra, de la Real Academia Sevillana de Ciencias.

3. Ciclo de conferencias sobre Ingeniería de Materiales

Organizado conjuntamente con la Universidad de Sevilla y la Facultad de Física, dentro de los actos conmemorativos del Año de las Ciencias, (20 de Febrero de 2007).

El ciclo se inauguró con sendas intervenciones del Ilmo. Sr. Decano de la Facultad de Física, D. José Gómez Ordoñez y del Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias Excmo. Sr. D. Benito Valdés Castrillón.

El ciclo consistió en las siguientes conferencias:

- "La Ciencia e Ingeniería de los Materiales Metálicos hoy" , por el Prof. Dr. José Antonio Odriozola Gordon, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla.
- "Los materiales cerámicos en el siglo XXI", por el Profesor Dr. José Serafín Moya Corral, Profesor de Investigación del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC.
- "Plásticos y polímeros en el tercer milenio", por el Prof. Roberto Sastre Muñoz, Profesor de Investigación del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC-Madrid.
- "Ciencia e Industria; El I+D de los Materiales en España", por el Dr. Félix Peñalba Díaz, Director de Investigación INASMET.

Se clausuró el ciclo con una mesa redonda sobre "La relación Universidad - Empresa y el Futuro de la Ciencia de Materiales en España", en la que actuó de moderador el Profesor Dr. Óscar Ruano Mariño, Profesor de Investigación del CENIM-CSIC, Madrid.

SIMPOSIO INTERNACIONAL ORGANIZADO POR LA ACADEMIA

La Academia, con la cooperación y el soporte económico de la Fundación Ramón Areces, ha organizado en Sevilla los días 24 y 25 de mayo de 2007 un simposio internacional, con el objeto de reunir expertos en diversos campos, para tratar y discutir de forma multidisciplinar problemas actuales sobre "Molecular recognition phenomena in biopolymers".

El Acto de Apertura fue presidido por el Dr. Julio Rodríguez Villanueva, del Consejo Científico de la Fundación Ramón Areces, y el Dr. Valdés Castrillón, Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias La conferencia inaugural "Protein evolution and molecular recognition" estuvo a cargo del Dr. Miguel Ángel de la Rosa, del Instituto de Biología Vegetal y Fotosíntesis, Centro Mixto del CSIC y de la Universidad de Sevilla y Catedrático de esta Universidad.

En la Sección "Molecular interactions between biopolymers". se presentaron y discutieron cinco comunicaciones. En la Sección "Molecular recognition between biopolymers and small ligands" se presentaron y discutieron nueve comunicaciones.

La conferencia de clausura "Perspectives in Chemistry: from supramolecular Chemistry to constitutional dynamic Chemistry" estuvo a cargo del Excmo. Sr. D. Jean Marie Lehn, Premio Nobel de Química, de la Universidad Louis Pastear, de Estrasburgo.

CONFERENCIAS "LOS MARTES DE LA ACADEMIA"

Todas fueron pronunciadas por Académicos Numerarios. Se celebraron en el Salón de Actos del Excmo. Ateneo de Sevilla.

- Ilmo. Sr. D. Javier Brey Abalo. "Medios granulares: del reloj de arena a los anillos de Saturno" (16 enero 2007).
- Excmo. Sr. D. Javier Aracil Santonja, "El péndulo invertido a modo de ejemplo de lo que es la Ingeniería" (20 febrero 2007).
- Excmo. Sr. D. Ernesto Carmona Guzmán, "La importancia de la experimentación en Química" (20 marzo 2007).
- Ilmo. Sr. D. Juan Cornejo Suero, "Plaguicidas y medio ambiente" (8 mayo 2007).
- Excmo. Sr. D. Rafael Infantes Macías, "Estadística y sociedad" (22 mayo 2007).
- Excmo. Sr. D. Antonio Barrero Ripoll, "Nanotecnología: presente y futuro de sus aplicaciones" (30 octubre 2007).
- Ilmo. Sr. D. Manuel Martín Lomas, "De la generación del conocimiento a la creación de una empresa: experiencias de un investigador" (27 noviembre 2007).

SESIONES CIENTÍFICAS

- "Materiales magnéticos amorfos y nanocristalinos: Súper paramagnetismo y refrigeración magnética" (5 febrero 2007), por el Dr. D. Victorino Franco García, Profesor Titular de la Universidad de Sevilla. Premio del año 2005 para Investigadores Jóvenes de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla.
- "Mecanismos químicos precursores de carcinogénesis" (12 febrero 2007), por el Dr. Julio Casado, Catedrático de la Universidad de Salamanca.
- "Química cuántica y procesos con electrones desapareados: transferencia electrónica y acoplamiento magnético" (5 marzo 2007), por la Dra. Dª Carmen Jiménez Calzado, Universidad de Sevilla. Premio del año 2005 para Investigadores Jóvenes de la Real Academia Sevillana de Ciencias.
- "Linnaeus - the second Adam" (8 octubre 2007), por el Prof. D. H. Walter Lack, Botanischer Garten und Botanisches Museum Berlin-Dahlem, Freie Universität Berlin.
- "La obra de Linneo y sus discípulos en la península Ibérica" (29 octubre 2007), por el Dr. D. Germán López González, Profesor de Investigación del CSIC, Real Jardín Botánico de Madrid.
- "Aceite de oliva: la salud a través de un alimento funcional histórico" (5 noviembre 2007), por la Dra. Dª Valentina Ruiz Gutiérrez. Profesora de Investigación del CSIC, Instituto de la Grasa, Sevilla.
- "Los últimos Neandertales en el Sur de Iberia: hábitat y registro paleoambiental" (12 noviembre 2007), por el Dr. D. Joaquín Rodríguez Vidal, Catedrático de Geodinámica Externa, Universidad de Huelva.
- "Monstruos holomorfos y operadores con comportamiento caótico fronterizo" (19 noviembre 2007), por la Dra. Dª María del Carmen Calderón Moreno, Premio 2006 para Investigadores Jóvenes de la Real Academia Sevillana de Ciencias.
- "La intoxicación etílica. Mitos y conocimientos científicos" (26 noviembre 2007), por el Dr. D. Manuel Repetto Jiménez, Ex-Director del Instituto Nacional de Toxicología de Sevilla.
- "Materiales del patrimonio cultural bajo la mirada de los físicos" (3 diciembre 2007), por el Dr. Jacques Castaing, del Centre de Recherche et des Restaurations des Musées de France.
- "Ingeniería financiera: experiencia de un científico en la City" (18 dicieembre 2007), por D. Sebastián del Baño Rollin, Senior Quantitative Trader at The Royal Bank of Scotland.

CONFERENCIAS DE ACADÉMICOS

El Excmo. Sr. D. Francisco García Novo, Académico Numerario, pronunció el día 20 de marzo de 2007 una conferencia, titulada "Forzamiento tecnológico de la Biosfera",

en el curso "El futuro energético: nuevos modelos", de la Escuela de Tecnología, de la Fundación Focus-Abengoa.

OTRAS ACTIVIDADES

El Presidente de la Academia, Excmo. Sr. D. Benito Valdés Castrillón, ha asistido a los siguientes actos del Instituto de Academias de Andalucía:

1) Día del Instituto 2007, celebrado en Montilla (Córdoba) el día 21 de abril.
2) Día de las Academias de Sevilla, celebrado en Sevilla el día 6 de junio.
3) Apertura del Curso 2007-2008, celebrada el día 10 de noviembre en Arcos de la Frontera (Cádiz).

AGRADECIMIENTOS

Durante 2007 la Real Academia Sevillana de Ciencias ha recibido el soporte físico de la cuatro Facultades de Ciencias de la Universidad de Sevilla donde desarrolla sus actividades, especialmente de la Facultad de Química, que es la sede provisional de la Academia, y de la Facultad de Física, en cuya Sala de Juntas celebra las Juntas Generales. Este patrocinio universitario es reconocido por la Academia, que agradece al Excmo. Sr. Rector Magnífico, a los Ilmos. Sres. Decanos y a los Ilmos. Sres. Directores de los Departamentos implicados su continuo apoyo y las facilidades dadas para el uso de instalaciones y locales.

Sevilla, febrero de 2008
El Secretario
Fdo.: FRANCISCO SÁNCHEZ BURGOS

DISCURSOS

A VUELTAS CON LA FUSIÓN TERMONUCLEAR

Discurso pronunciado por el
Excmo. Sr. D. Antonio Barrero Ripoll,
en el Acto de su recepción como Académico Numerario
celebrado el día 16 de enero de 2007

Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia de Ciencias de Sevilla, Excmo. Sr. Vicerrector de Investigación de la Universidad de Sevilla, Ilmo. Sr. Director de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de La Universidad de Sevilla, Excmos. e Ilmos. Srs. Académicos, Señoras y Señores.

Para aquellos que desempeñamos labores docentes e investigadoras en Sevilla hay pocos honores comparables al de ser elegido Académico de Número de la Real Academia Sevillana de Ciencias. Al comparecer ante este docto auditorio, en el acto solemne de mi investidura como académico, es obligado expresar mi agradecimiento al Pleno de la Academia, por su benevolencia al haberme conferido tal honor. Soy consciente, no obstante, de que la distinción no puede dirigirse sólo a mí como individuo, sino que es extensivo a todos los que me han ayudado en mi trabajo investigador. Les confieso mi satisfacción al verme acogido en esta Real Corporación en la que figuran tantos ilustres y prestigiosos maestros, que son a la vez grandes amigos. Expreso también mi agradecimiento al Profesor Javier Aracil por prestarse a contestar a este discurso y por el honor que me hace al darme la bienvenida a esta docta institución.

Llegué a Sevilla en el año 1980 al ganar, por concurso oposición, la Cátedra de Mecánica de Fluidos de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Dejaba atrás años muy fecundos y gratos, como fueron los que pasé en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos de la Universidad Politécnica de Madrid donde llegué a desempeñar varias plazas docentes y finalmente obtuve por oposición la plaza de Profesor Adjunto Numerario de Aerodinámica, de la que soy excedente.

En mis tiempos mozos, la Universidad española era muy distinta de la que hoy conocemos. Los medios materiales, bibliotecas y laboratorios, y las dotaciones de profesorado eran muy escasos y el nivel medio de las clases que se impartían era mediocre y, salvo excepciones, con escaso atractivo intelectual. Existían, sin embargo, figuras aisladas de gran talla científica y altura intelectual, cuya incorporación a la Universidad era reciente. Éstos en compañía de otros, que paulatinamente se irían incorporando, fueron la semilla del cambio radical que la Universidad española experimentó en los años setenta y ochenta de la pasada centuria. Refiriéndome a la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos, los estudiantes de entonces tuvimos la fortuna

de contar con maestros excepcionales. Ignacio Da-Riva, ya desaparecido, fue uno de ellos. Enseñaba aerodinámica y su fascinante personalidad y magnetismo me atrajeron de tal modo que determinaron inexorablemente mi vocación hacia la investigación. Los profesores Amable Liñán, Enrique Sánchez Palencia, hoy en la Sorbona, y, más tardíamente, Juan Ramón Sanmartín completaban un excepcional plantel de científicos y docentes, capaces de impartir una sólida formación a los estudiantes además de brindarles amistad, ayuda desinteresada y consejo sobre la forma de ampliar estudios.

Justo antes de partir para la Universidad de Ann Arbor en los Estados Unidos de América, donde había conseguido plaza para hacer el doctorado gracias a la recomendación de Amable Liñán, contraje unas inoportunas fiebres tifoideas que me mantuvieron bastantes meses en el dique seco. Abortada la aventura americana, y ya recuperado, daba comienzo mi vida profesional cuando el profesor Da-Riva me invitó a colaborar en la realización de un trabajo sobre control térmico de satélites, financiado por la Agencia Espacial Europea (ESA).

Al terminar este trabajo, se me presentó la oportunidad de participar en uno de los programas que la Junta de Energía Nuclear[1] tenía encomendados por aquel entonces, entre los que figuraba la investigación y desarrollo de los sistemas de fusión nuclear. Juan Ramón Sanmartín, que había accedido recientemente a la cátedra de Física de la Escuela de Ingenieros Aeronáuticos, recibió el encargo de abordar el estudio de los aspectos fluidodinámicos de la interacción de pulsos intensos de láser con la materia y me invitó a unirme al proyecto. Acepté entusiasmado esta invitación, que ligaba mi vida profesional a la Universidad y hacía de la investigación mi actividad principal.

Les hablo de mis comienzos en el estudio de la fusión termonuclear controlada y más concretamente de la fusión por confinamiento inercial, no solo porque la investigación de su fluidodinámica haya sido el objeto de mi trabajo durante muchos años, primero en Madrid y más tarde aquí en Sevilla, sino también porque he decidido hacer de la fusión nuclear el eje central de mi discurso de ingreso. Debo confesarles que tomar esta decisión me ha llevado algún tiempo ya que mis investigaciones en el campo se interrumpieron hace ya muchos años[2]. Soy consciente de que mi visión actual del problema de la fusión adolecerá, lógicamente, de la profundidad y la amplitud de la del especialista, pero me animo a creer que una mirada retrospectiva hacia lo que antaño constituyó mi campo de trabajo pueda resultar de interés aunque no sea más que para dar cuenta de los avances habidos. La importancia social, económica y medio-ambiental de la producción de energía además de su incuestionable atractivo científico técnico han sido también factores que he considerado en mi decisión.

Desconozco cual sea la razón por la que dejamos de ser activos en un determinado campo de investigación. Quizá se agoten las ideas y no seamos, en adelante, capaces de formularnos nuevos interrogantes. En otras situaciones, quizás sea la fascinación por un problema nuevo la que nos lleva irremisiblemente a enfocar sobre él toda nuestra energía intelectual. Tampoco puede descartarse la dictadura de las modas, presentes

1. Actualmente Centro de Investigaciones Energéticas. Medio Ambientales y (CIEMAT).

2. En 1989 fue el año en que publiqué mi último trabajo sobre fluido-dinámica de la interacción de haces de iones con plasma. A. Barrero, *Laser and Particle Beams,* 7,229-236, 1989.

también en la actividad científica, que convierten un campo de investigación en foco de atracción para científicos o lo pretieren sin más.

Fueran éstas u otras las razones de fondo, lo cierto es que a principios de la década de los noventa abandonaba mis estudios sobre fusión inercial para concentrarme en el electrospray y en sus aplicaciones. Manifestaciones de este fenómeno eran conocidas al menos desde 1600, cuando William Gilbert[3], en su obra De Magneto, reportó la formación de meniscos cónicos cuando un trozo de ámbar electrificado se aproximaba suficientemente a una gota de agua. Trescientos años después, en los albores del siglo XX, Zeleny[4] abordó de nuevo su estudio, pero su endiablada dificultad físico-matemática y la supuesta carencia de aplicaciones, lo mantuvieron arrinconado como simple curiosidad científica durante casi un siglo. Su letargo terminó cuando John Fenn revolucionó la química analítica acoplando un electrospray a un espectrómetro de masas convencional[5]. Por este trabajo, Fenn fue uno de los galardonados con el Premio Nobel de Química del año 2002.

Tuve la oportunidad de ver por primera vez el electrospray en el laboratorio de Fenn durante una de mis visitas a la Universidad de Yale en el verano de 1989. Debo confesarles que, más que sus numerosas aplicaciones, me atrajo primero la belleza con que se manifestaba el fenómeno: un cono casi perfecto de líquido, de cuyo vértice emerge un finísimo chorro que rompe finalmente en un aerosol de gotas cargadas, figura 1[6]. Desde entonces, el electrospray y la búsqueda de sus aplicaciones tecnológicas, fundamentalmente en el ámbito de la Nanotecnología, han sido el objeto principal de mi investigación. Hubiera sido lógico, por tanto, centrar este discurso en torno de lo que ha sido mi trabajo en los últimos quince años si no se diera la circunstancia de haber publicado recientemente algunos trabajos de divulgación[7], en lengua castellana, sobre resultados de investigación obtenidos por mi grupo. Creo honestamente que el discurso resultaría inevitablemente una repetición de lo ya escrito, de modo que, por respeto a esta docta Academia, he descartado abordarlo.

Como alternativa, estuve tentado de hablarles en este discurso de los flujos con giro intenso, a cuyo estudio he dedicado una parte considerable de mi tiempo y de los que poseo cierto conocimiento. Estos flujos aparecen con frecuencia en la naturaleza y en la industria y son de gran importancia, por sus aplicaciones, en la ingeniería. Exhiben, además, comportamientos extraordinariamente singulares como, por ejemplo, la rotura de vórtices o la separación térmica. Más de medio siglo después de que estos fenómenos fueran por primera vez reportados existe aún controversia cuando se trata

3. William Gilbert, *De Magneto*, 1600.

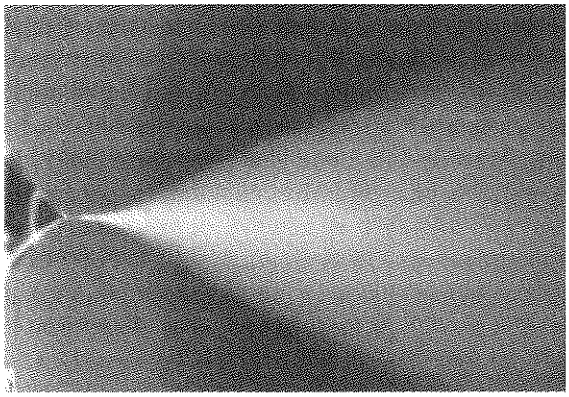
4. J. Zeleny, *Physical Review* 3, 69-91, 1914.

5. J.B. Fenn, M. Mann, C.K. Meng, S. F. Wong, *Science* **246**, 64 (1989). John Fenn compartió con Koichi Tanaka y Kurt Wüthrich el Premio Nobel de Química del año 2002.

6. C. Pantano, A. M. Gañán-Calvo y A. Barrero. *J. Aerosol Sci.* **25**, 6, 1065-1077, 1994.

7. A. Barrero. *La atomización electrohidrodinámica de líquidos y sus aplicaciones en nanotecnología*. Real Academia de Ingeniería. Discurso leído en la sesión inaugural del año académico 2004; A. Barrero, I.G. Loscertales, M. Márquez. *Microchorros y nanochorros*. Investigación y Ciencia 351, 44-51, Dic. 2005; A. Barrero. *Generación de nanopartículas de estructura compleja por medios electro-hidrodinámicos*. Premio a la Investigación Javier Abengoa Puigcerver (edición 2004). Fundación Focus-Abengoa y Universidad de Sevilla 2006.

FIGURA 1
CONO, CHORRO Y SPRAY DE METANOL



de explicar sus causas. Por su dificultad matemática, estos flujos son poco inteligibles para los no especialistas, lo que los hace poco aptos para ser tratados con el mínimo de claridad y amenidad que una ocasión como ésta requiere. A pesar de ello, hubiera intentado abordarlos en mi discurso de no ser porque los trabajos que sobre flujos giratorios hemos publicado recientemente[8] han sido recibidos con poco interés por la comunidad científica. Confío que el tiempo venga a hacerles justicia, aunque a veces me pregunto si esta esperanza no será otra cosa que incapacidad para juzgar la propia obra. Si fuese así, me acojo a su benevolencia en la seguridad de no ser merecedor de mayor burla que la que Cervantes hacía de aquel padre al que el amor a su hijo cegaba. Decía Cervantes[9] *"Acontece tener un padre un hijo feo y sin gracia alguna, y el amor que le tiene le pone una venda en los ojos para que no vea sus faltas, antes las juzga por discreciones y lindezas y las cuenta a sus amigos por agudezas y donaires."* Comprenderán pues que, dadas las circunstancias que les he expuesto, descarte de mi discurso a estos interesantísimos flujos.

Les hablaré, por tanto, de la fusión termonuclear por confinamiento inercial. Del estado en que se encontraba cuando abandoné el campo y aún podía ser considerado un especialista en el mismo y del que encuentro ahora, pasados más de quince años cuando no siendo más que un diletante, me vuelvo a enfrentar con él. Las primeras investigaciones sobre fusión datan de 1951 cuando Lyman Spitzer fundó, en la Universidad de Princeton, el Laboratorio de Física de Plasmas y dirigió el primer programa de investigación en fusión termonuclear controlada como fuente de energía limpia. Desde entonces, la investigación en fusión nuclear se ha llevado a cabo principalmente en grandes laboratorios con cuantiosas dotaciones tanto de personal

8. M.A. Herrada, M. Pérez-Saborid, A. Barrero. *Phys. Fluids*, **11**, (11), 3678-3687, 1999; M. Pérez-Saborid, M.A. Herrada, A. Gómez-Barea, A. Barrero. J. *Fluid Mech.* **471**, 51-70, 2002; M.A. Herrada, A. Barrero. *Phys. Rev. E* **66**, nº 3, 36311-36320, 2002; M.A. Herrada, M. Pérez-Saborid, A. Barrero. *Phys. Fluids* **15**, nº 8, 2208-2218, 2003.

9. Miguel de Cervantes, prólogo a la primera parte del Quijote.

como de presupuesto. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos realizados y a que tanto las propiedades básicas de un plasma magnetizado como las condiciones requeridas para liberar la energía de fusión eran bien conocidas en 1950, la realidad es que el control de la fusión termonuclear comporta la superación de dificultades tan enormes que, a pesar del mas de medio siglo empleado en su investigación, su dominio y control siguen aún desafiando las capacidades humanas. Retrospectivamente, parece claro que tanto las dificultades experimentales de los plasmas magnetizados como la ingeniería necesaria para controlar su comportamiento fueron ampliamente subestimadas en las primeras etapas de la investigación en fusión nuclear. En efecto, el plasma magnetizado ha exhibido siempre un comportamiento turbulento con ausencia de equilibrio termodinámico local de modo que la difusión de carga y energía es siempre mayor que la que correspondería al transporte por colisiones. Se puede afirmar sin error, que el progreso en la fusión ha consistido en la reducción paulatina de la turbulencia del plasma y en el aumento del tiempo de confinamiento mediante máquinas magnéticas cada vez más potentes y sofisticadas. Es de justicia reconocer aquí las contribuciones, en este campo, debidas al físico español Benjamín Carreras del laboratorio federal americano de Oak Ridge.

Dejando al margen los núcleos de las estrellas y de nuestro sol donde, debido a la gravedad, se producen espontáneamente y de forma estable reacciones de fusión, el único método conocido de obtener reacciones termonucleares a escala macroscópica consiste en calentar la materia a temperaturas suficientemente elevadas para vencer la barrera de Coulomb aprovechando la energía cinética del movimiento térmico. A tales temperaturas la materia adopta el estado de plasma o gas ionizado, donde los electrones se han separado de los núcleos y su comportamiento no difiere mucho del de una mezcla de gases como el aire, sino fuera por la tendencia del plasma a la neutralidad eléctrica y porque las masas de iones y electrones son muy dispares.

Se han conseguido reacciones termonucleares utilizando diferentes elementos ligeros (hidrógeno, deuterio, tritio, helio, etc. De entre ellas, la reacción nuclear que posee una velocidad de reacción mayor es aquella en la que los reactantes son los isótopos pesados del hidrógeno: deuterio y tritio. La velocidad de esta reacción alcanza sus valores máximos entre 100 y 1000 millones de grados Kelvin. Una inversión de energía de 10 keV por núcleo (equivalente a una temperatura de 100 millones de grados) es altamente rentable ya que la fusión de un átomo de deuterio y uno de tritio proporciona helio y un neutrón y libera 17.6 MeV en forma de energía cinética de los productos de reacción. La ganancia en la reacción es del orden de más de 800 veces la energía invertida por nucleón, de modo que la energía contenida en tales combustibles es verdaderamente asombrosa. Para facilitar la comprensión de estas enormes cantidades de energía, permítanme decirles que la fusión del deuterio contenido en un dedal de costura liberaría tanta energía como la combustión de 20 toneladas de carbón o que hay aproximadamente la misma energía en un litro de agua que en trescientos litros de gasolina. Por otra parte, la cantidad de deuterio existente en la naturaleza es prácticamente inextinguible; en el agua del mar hay un átomo de deuterio por cada 6400 de hidrógeno, de modo que la cantidad existente en los océanos

sobrepasa los siete billones de toneladas; esto es, en los mares hay energía suficiente para cubrir el consumo actual de energía en el mundo durante un tiempo equivalente al tiempo de vida que le resta al Sol; esto es, 5000 millones de años. El isótopo tritio, por el contrario, no se encuentra en la naturaleza ya que es radiactivo, con una vida media de 12,3 años, pero puede producirse fácilmente en el propio reactor, a partir del litio. Bastaría cubrir las paredes internas del reactor con una capa de litio, que existe abundantemente en la Naturaleza aunque no en forma libre debido a su alta reactividad, para obtener tritio según las reacciones

$$n + Li_3^6 \rightarrow T + He_2^4 + 4{,}8\,MeV \quad o \quad n + Li_3^7 \rightarrow T + He_2^4 + n - 2{,}4\,MeV.$$

Otras reacciones de fusión distintas a la del D-T tardarán tiempo aún en ser exploradas porque sus velocidades de reacción son un orden de magnitud menor que la de aquella. Aún así, algunas de ellas han despertado considerable atención por las ventajas que comportan. Por ejemplo, la reacción deuterio-deuterio eliminaría la necesidad de regenerar el tritio, cuyo proceso, aunque suficientemente bien comprendido, complica enormemente la ingeniería del ciclo térmico para la producción final de energía eléctrica. Otra reacción de gran interés es la del deuterio y el isótopo 3 del helio cuyos productos de fusión son helio 4 y un protón. Esta reacción en la que ninguno de sus componentes es radioactivo brinda, además, la posibilidad de diseñar una máquina térmica de conversión directa de energía nuclear en eléctrica, lo que evitaría el ciclo termodinámico intermedio y por ende la refrigeración por agua y el calentamiento de la atmósfera.

A temperaturas de 100 millones de grados, el plasma debe confinarse durante el proceso de reacción para mantenerlo alejado de las paredes del reactor. Además, el tiempo de confinamiento debe ser suficiente largo para que exista ganancia energética; esto es, para que la energía liberada en la fusión compense a la empleada en calentar el plasma y a la energía perdida por éste, fundamentalmente por radiación. Como la energía resultante de la fusión es proporcional al cuadrado de la densidad y al tiempo de confinamiento y la empleada en calentar el plasma es proporcional a su densidad, para tener ganancia energética es necesario que el producto de la densidad del plasma n por el tiempo de confinamiento τ_c sea mayor que un cierto valor, que depende de la temperatura. Esta condición, que no tiene en cuenta las pérdidas por radiación, constituye el denominado criterio de Lawson[10], que para valores de la temperatura del orden de diez millones de grados resulta

$$n\,\tau_c > 10^{14}\,cm^{-3}s.$$

Dos son los métodos propuestos hasta ahora para conseguir confinar el plasma: confinamiento magnético y confinamiento inercial. En el confinamiento por medio de campos magnéticos se recurre al hecho de que las partículas cargadas en un plasma

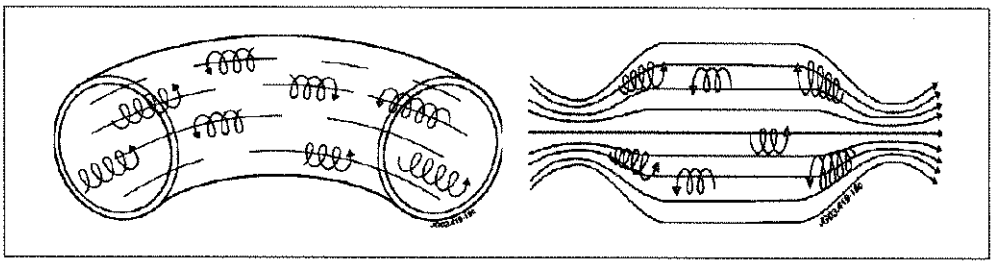
10. J.D. Lawson.. *Proc. Phys. Soc. London* **B70**, 6, 1957.

magnético en las que las líneas de campo se constriñen en los bordes y las partículas invierten sus trayectorias al llegar a ellos; véase el esquema de la figura 2.

El Tokamak, desarrollado primero en la Unión Soviética, ha jugado un papel principal en los programas de fusión de EEUU, Europa y Japón por ser el diseño que hasta ahora ha conseguido mejores resultados, de entre todos los ensayados. No obstante, para que en un reactor magnético se alcancen las condiciones necesarias para obtener energía de la fusión se requiere mantener bajo control los procesos siguientes: (1) colisiones entre partículas que perturban sus trayectorias y dan lugar a difusión de masa y energía a través de las líneas de campo, (2) pérdidas por radiación, principalmente radiación ultravioleta, emitida por los iones; y (3) inestabilidades del plasma de gran escala que distorsionan el campo magnético y pueden dar lugar a un comportamiento turbulento del plasma que conduzca a un abrupto escape de éste fuera de la vasija magnética.

Los experimentos con Tokamaks han obtenido, en los últimos tiempos, condiciones del plasma y tiempos de confinamiento muy cercanos a los requeridos para obtener

FIGURA 2
TRAYECTORIAS DE LAS PARTÍCULAS EN SISTEMAS TOROIDALES Y DE ESPEJO MAGNÉTICO

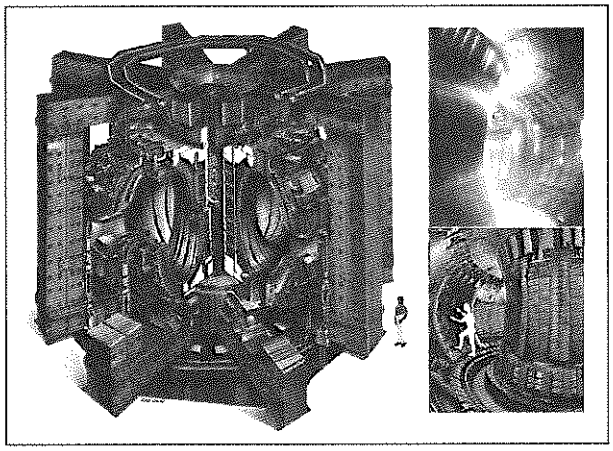


magnetizado se mueven siguiendo trayectorias espirales a lo largo de las líneas de campo, de modo que el plasma se puede confinar siempre que la presión magnética exceda a la térmica. Como la primera está limitada por los máximos valores del campo magnético que pueden conseguirse en la práctica (menores de 100 kG) y la segunda es proporcional a la densidad del plasma, se concluye que a temperaturas termonucleares sólo plasmas de densidad suficientemente baja pueden confinarse magnéticamente, típicamente menor que 10^{15} partículas por centímetro cúbico lo que equivale aproximadamente a una densidad cien millones de veces menor que la del agua. Si la densidad del plasma fuese del orden de 10^{14} partículas/cm^3 y su temperatura iónica fuese del orden de 100 millones de grados Celsius, la intensidad de campo magnético necesaria para confinarlo sería del orden de 50 kG y, para satisfacer el criterio de Lawson, debería confinarse durante un tiempo mayor de 1 segundo.

Básicamente, son dos los tipos de vasija magnética propuesta para confinar un plasma: las de tipo toroidal en las que las líneas de campo magnético se cierran sobre si mismas, y cuyo representante más genuino es el denominado Tokamak, y las de espejo

energía de fusión con ganancia energética. Entre ellos destacan los resultados del Joint European Torus (JET) y del Tokamak Fusion Test Reactor (TFTR) que comenzaron a operar a principios de la década de los 80 del pasado siglo y que todavía hoy permanecen operativos. Ambos han sido instrumentos de investigación útiles para demostrar que es posible la creación de un plasma suficientemente caliente y confinarlo durante un tiempo apropiado para los requerimientos de la fusión termonuclear. En particular, en los experimentos realizados en el JET, la energía obtenida en la fusión ha alcanzado ya las dos terceras partes de la consumida. La complejidad de la ingeniería de estas máquinas magnéticas, concretamente la del JET, se hace patente en las representaciones de la figura 3.

FIGURA 3
VISTA REPRESENTATIVA DEL JET. LAS DE LA DERECHA MUESTRAN LA VASIJA TOROIDAL CON PLASMA (LA SUPERIOR) Y SIN PLASMA (LA INFERIOR)



Estos reactores experimentales previos han jugado además un papel fundamental como preparatorio para el diseño final del International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER) que se prevé como la última fase experimental antes del primer reactor de fusión con fines comerciales. El ITER es una máquina de tipo Tokamak, cofinanciada internacionalmente, que se instalará en Cadarache, Francia. Para dar una idea de la magnitud del proyecto, basta decir que para su construcción hay presupuestada una inversión cercana a los 10.000 millones de euros[11] y que su duración se extenderá a un periodo de treinta años, diez para su construcción y el resto para su operación. El ITER, con un radio de toro de 6.2 m, usará bovinas superconductoras para confinar el plasma de hidrógeno y producirá 500 MW de potencia en exceso sobre la consumida por la máquina, durante un tiempo de al menos 500 segundos.

11. D. Butler. *Nature* **435**, 1142–1143, 2005. Este presupuesto será con toda probabilidad ampliamente sobrepasado.

Hace más de treinta años se comenzó a explorar una vía a la fusión nuclear distinta de la magnética cuando se consideró la posibilidad de hacer fusionar una pequeña porción de plasma antes de su escape libre al vacío[12]; de ahí el nombre de fusión por confinamiento inercial. A temperaturas de 100 millones de grados Kelvin, la velocidad de escape de un plasma es del orden de 1000 km/s por lo que si su longitud característica fuese de 1mm, el tiempo disponible para la reacción nuclear del plasma sería de 1 nanosegundo (mucho menor que el tiempo de confinamiento magnético). Por tanto, para satisfacer el criterio de Lawson, la densidad del plasma debe ser mayor que 10^{23} partículas por centímetro cúbico, que supera ligeramente la densidad del DT sólido[13]. En principio, la fusión por confinamiento inercial requeriría calentar una pequeña bolita de D-T en fase sólida o líquida, de aproximadamente un milímetro de radio a temperaturas de 100 millones de grados antes de que el plasma resultante tuviera la oportunidad de expandirse.

La energía de una pequeña bola de plasma de 1 mm de radio, densidad igual a la del DT sólido y temperatura de 100 millones de grados, no es demasiado alta; es del orden de 1 MJ, que es la energía que un televisor consume durante una velada familiar. Como esta energía debe ser liberada en tiempos del orden del nanosegundo, o menores, la potencia requerida es como mínimo del orden de 1000 TW; lo asombroso de esta cifra se revela al comprobar que es 25.000 veces mayor que la potencia máxima de la red eléctrica española. El láser es el dispositivo ideal para suministrar estas potencias, ya que este dispositivo es capaz no sólo de focalizar la energía de su haz sobre áreas muy pequeñas sino de liberarla en intervalos de tiempo extraordinariamente cortos, de hasta un picosegundo y aún menores. Esquemáticamente, la fusión por confinamiento inercial consistiría en la irradiación, mediante un láser, de una bolita de D-T para calentarla rápidamente a temperaturas termonucleares e inducir una micro-explosión termonuclear, cuya energía resultante sería transformada en electricidad a través de un ciclo térmico de vapor mas o menos convencional; claramente, una fracción de la energía eléctrica producida debería usarse para recargar el láser para un nuevo disparo.

Esta descripción de la fusión por confinamiento inercial descubre completamente su ingenuidad cuando se calcula la energía del láser necesaria para producir la explosión termonuclear. En efecto, debido a las ineficiencias del proceso de transferencia de energía del láser al plasma[14] y a la del ciclo térmico, la energía del pulso de láser requerida para la fusión está totalmente fuera del alcance de las prestaciones de los láseres actuales. Sin embargo, ésta energía disminuye con la densidad del plasma y se haría del orden de la de los láseres disponibles si la densidad del plasma fuese extraordinariamente elevada, del orden de mil o incluso diez mil veces la densidad del D-T sólido[15].

12. J.L. Emmett, J. Nuckolls y L. Wood. *Sci. Am.* **231**, 24, June 1974.
13. Este valor de la densidad del plasma supera la densidad del D-T sólido.
14. Típicamente menor del 10%.
15. J.J. Duderstadt, G. A. Moses. *Inertial Confinement Fusion*. John Wiley & Sons. 1982.

En efecto, si v, *W, k y* c_s son respectivamente el volumen de plasma quemado por unidad de tiempo, la energía liberada en la reacción de fusión (17,6 MeV para la reacción de D-T), la constante de Boltzmann y la velocidad de expansión del plasma, la energía liberada en la fusión por unidad de volumen por una bola de DT de radio *R* y densidad n en el tiempo R/c_s es $n^2 W R/c_s$. Por otra parte, si *M* es la ganancia energética, o relación entre la energía obtenida en la fusión y la consumida por el láser, ε es la eficiencia del acoplamiento laser-plasma y β es un factor que se introduce para tener en cuenta el calentamiento del plasma debido a la propagación de la onda de quemado y a los propios productos de la reacción nuclear, el criterio de Lawson exige que $n^2 W R/c_s > (MnkT)/(\beta\varepsilon)$, lo que exige un radio mínimo de la bola de plasma, $R>(MkTcs)/[\beta\varepsilon nW]$, que es una forma alternativa del criterio de Lawson. La energía del láser necesaria para llevar una bolita de radio *R* y densidad n a condiciones de ignición termonuclear es entonces:

$$E_l \approx \frac{R^3}{\beta\varepsilon} nkT \approx \frac{M^3}{\beta\varepsilon}\left(\frac{kTc_s}{\beta\varepsilon n_o \langle v\sigma\rangle W}\right)^3 \frac{n_o^2}{n^2} n_o kT \approx \frac{M^3}{(\beta\varepsilon)^4}\frac{n_o^2}{n^2} E_{po}, \quad (1)$$

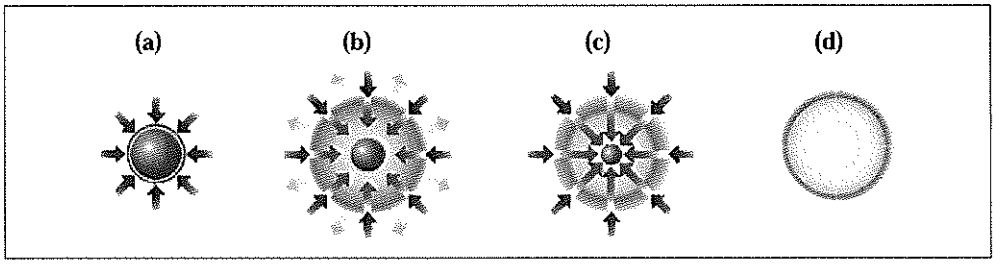
donde n_o es la densidad del D-T sólido y $E_{po}=n_o kT$, del orden de 1 MJ, es la energía de una bola de plasma de 1mm de radio densidad no y temperatura de 100 millones de grados Celsius. Es interesante observar que si la densidad n del plasma fuese la del DT sólido, la energía del láser, requerida para calentar el plasma, incluso para una ganancia tan modesta como 10, sería del orden de 1 GJ, lo que supera en un factor de mil las prestaciones de los actuales láseres. Sin embargo, la expresión (1) demuestra que si la compresión del plasma, n/n_0, fuera del orden de diez mil veces la densidad del DT sólido, la energía del láser requerida para la fusión, incluso con ganancias de 100, se reduciría a valores del orden de los de los láseres actuales.

La cuestión es cómo lograr en la Tierra, sin ayuda de la gravedad, densidades de la materia que son mayores que las existentes en el núcleo de nuestro Sol y comparables a las del interior de las masivas enanas blancas. La respuesta está en el láser mismo que puede ser usado para comprimir eficientemente la materia sin calentarla. Considérese, por ejemplo, la iluminación uniforme de una pequeña bola de D-T sólido, denominada *blanco* en la jerga de la fusión inercial[16], mediante diez o más haces de luz láser, con una intensidad típica del orden de 10^{14} W/cm^2 o mayor. Cuando la superficie del blanco absorbe esta enorme potencia por unidad de área, el material de la superficie se vaporiza e ioniza, formando una corona de plasma caliente y rarificado que se expande rápidamente en el vacío, como se esquematiza en la figura 4a. Esta violenta expansión del plasma produce una compresión de la bola, de manera análoga a la que el empuje sobre un cohete resulta de la expansión de un gas a través de su tobera de

16. La mayoría de los estudios experimentales y teóricos más tempranos consideraban la implosión de simples blancos de D-T tanto en fase sólida como líquida. Sin embargo, la compresión isentrópica del D-T requiere su encapsulado mediante finas multicapas de materiales diferentes. J.J. Duderstadt, G. A. Moses. Op. cit.

salida, figura 4b. Las ondas de compresión, que viajan hacia el centro de la cápsula, comprimen el DT de modo que en un pequeño núcleo central se consiguen densidades muy altas y temperaturas termonucleares y las reacciones de fusión se inician, figura 4c. Las partículas alfa resultantes de las reacciones de fusión se absorben en esta región extraordinariamente densa, calentándola a temperaturas aún más elevadas, lo que da lugar a un quemado mucho más rápido del combustible; la onda de quemado, que se propaga hacia el exterior, hace fusionar al resto del DT antes de que éste se expanda, figura 4d. La energía liberada en estas micro explosiones nucleares sería típicamente del orden de 100 MJ y su repetición en un reactor a un ritmo de 30 veces por segundo suministraría una potencia térmica del orden de 3GW y eléctrica de 1 GW[17].

FIGURA 4
a) FORMACIÓN DE LA CORONA DE PLASMA; b) COMPRESIÓN DEL DT; c) IGNICIÓN DE LA ZONA CENTRAL DURANTE LAS ÚLTIMAS ETAPAS DEL PULSO DE LÁSER; d) EXPLOSIÓN TERMONUCLEAR QUE DA LUGAR A UNA ONDA DE QUEMADO QUE SE PROPAGA HACIA EL EXTERIOR, CALENTANDO EL RESTO DE DT Y HACIÉNDOLO FUSIONAR



La irradiación del blanco mediante haces de partículas (iones ligeros o pesados) ha sido también considerada como alternativa al láser[18]. Haces de iones ligeros con energías en el rango de varios MeV, como protones o iones de litio o carbono, se generan en aceleradores de iones pulsados. Además de su modesto coste, su interés estriba en que la transferencia de su energía al blanco es mucho más eficaz que en el caso del láser. Desafortunadamente, las densidades de potencia requeridas en la fusión por confinamiento inercial son inalcanzables hoy día por los haces de iones ligeros. Se ha logrado acelerar iones pesados (plomo, xenon o uranio) hasta energías del orden de 10 GeV con la ventaja de que pueden ser fácilmente enfocados debido a que su alta inercia es capaz de vencer a la repulsión de los iones cargados. Además, el proceso de transferencia de su energía al blanco es muy eficiente. En contraste con los haces de iones ligeros, el excesivo tamaño y coste de los aceleradores de iones pesados han limitado considerablemente la realización de experimentos. Además, la tecnología de los haces de iones no se ha desarrollado suficientemente todavía como para permitir

17. L.A. Boooth, D.A. Freiwald, T.G. Frank and T.P. Finch. *Proc.* IEEE, **64**, 1460, 1976.

18. G. Cooperstein et al. NRL Light Ion Beam Research for Inertial Confinement Fusion. NRL Memo Report 4387, Nov. 1980. R.C. Arnold, Heavy Ion Beam Inertial Confinement Fusion. *Nature* **276**, 19, 1978.

el establecimiento de un programa experimental de investigación como el que se viene realizando en la fusión por láser. No obstante, debido a sus potencialidades, no se descarta que los haces de iones puedan ser un día el sistema preferido para inducir la fusión inercial por confinamiento inercial.

Como se ha señalado anteriormente, la clave para disminuir la energía del láser es comprimir el D-T, de forma que se alcancen densidades y temperaturas lo suficientemente elevadas como para iniciar reacciones de fusión en un pequeño núcleo central del D-T, pero manteniendo frío el resto del combustible, que a esas densidades tan elevadas se comporta como un gas degenerado cuánticamente con temperatura dada por la energía de Fermi; la compresión del D-T debe ser, por tanto, lo más isentrópica posible. La presión de ablación, o presión que el violento escape del plasma ejerce sobre la superficie de ablación, comprime al D-T por medio de ondas de compresión que viajan hacia el interior del blanco con la velocidad del sonido del medio. Las ondas de compresión presentan la propiedad de que al cabo de un cierto tiempo colapsan en un frente de onda, denominado onda de choque[19], que se propaga con velocidad supersónica respecto al medio. La onda de choque se forma debido a que la velocidad de una onda de compresión es proporcional a la densidad del medio en que se propaga y, por tanto, en un tren de ondas cada onda viaja con velocidad mayor que la que le precede, por propagarse aquella en un medio previamente comprimido por ésta. En un proceso de compresión a través de ondas simples, la entropía del proceso permanece constante, indicando que el proceso de compresión ocurre sin degradación de energía y la densidad del material crece indefinidamente si la presión aplicada también lo hace. Por el contrario, en la compresión a través de una onda de choque sólo parte de la energía del proceso se invierte en comprimir el medio que atraviesa la onda; el resto se invierte en calentarlo a través de procesos difusivos (viscosidad y conducción de calor) que son responsables del aumento de energía interna y de entropía que experimenta el medio al atravesar la onda de choque, de modo que la máxima densidad que puede conseguirse es limitada. En geometrías esféricas se podrían conseguir compresiones isentrópicas si la presión que se aplica sobre la superficie esférica variase con el tiempo de forma tal que generase un tren de ondas de compresión de intensidades crecientes y velocidades de propagación tales que no se alcanzasen unas a otras antes de llegar al centro de la bola.

En el proceso de irradiación del blanco con luz láser, hay una superficie bien definida, denominada de ablación, que separa el D-T frío de la corona de plasma caliente y rarificado procedente de la ablación del D-T. La absorción de la luz de láser en la corona de plasma está caracterizada por el perfil radial de densidad que gobierna los diferentes modos de absorción. En efecto, en la corona de plasma caliente hay una superficie, denominada crítica, en la que la frecuencia electrónica del plasma, ω_{ep}[20], que depende de su densidad electrónica, iguala a la frecuencia del láser. La luz láser se

19. Las ondas de choque viajan con velocidades supersónicas respecto al medio en que se propagan; su existencia fue anunciada teóricamente por Riemann, en su tesis doctoral en 1860.

20. ωep=e(n/εom)1/2; e y me son respectivamente la carga y masa del electrón.

refleja antes de alcanzar la superficie crítica y una fracción pequeña de la luz incidente y reflejada se absorbe por colisiones electrón-ion en un proceso inverso a la radiación de frenado[21] (este proceso es tanto más ineficaz cuanto mayor es la temperatura del plasma). Existen, sin embargo, otros mecanismos de interacción láser-plasma, basados, en general, en la excitación de ondas en el plasma por la luz incidente; estas ondas pueden calentar el plasma o apantallar la luz incidente. La mayor parte de la energía del láser es absorbida en la superficie crítica mediante un proceso denominado absorción resonante, en el que el campo eléctrico incidente excita ondas longitudinales Langmuir que calientan el plasma por amortiguamiento de Landau.

Aunque el fenómeno de absorción resonante[22] es básicamente lineal, hay efectos no lineales que cobran importancia cuando la intensidad de la luz del láser es suficientemente alta; un ejemplo es la producción de electrones de alta energía (supratérmicos) que es altamente indeseable en fusión por confinamiento inercial ya que, debido a que su camino libre medio es grande, pueden atravesar la superficie de ablación y precalentar el D-T degradando su proceso de compresión. En la práctica, su producción se puede reducir con una óptica de láser de mayor ancho de banda.

La luz de láser puede excitar también modos electrostáticos del plasma, tales como ondas electrónicas del plasma y ondas acústicas, en una forma tal que las inestabiliza, dando lugar a turbulencia. Su efecto, que tiende a aumentar el coeficiente de absorción, es en general pequeño porque se produce en una capa delgada de plasma en torno a la densidad crítica. La luz de láser puede también excitar ondas electromagnéticas en el plasma subdenso, conocidos como apantallamientos Brillouin y Raman[23], que dan lugar a un aumento del coeficiente de reflexión de la luz. Estos dos procesos paramétricos, especialmente el apantallamiento Brillouin[24], son bastante indeseables porque pueden apantallar la luz del laser, y reflejarla en forma de sendas ondas electromagnéticas del plasma (Raman y Brillouin), antes de que pueda alcanzar la superficie crítica donde es mayoritariamente absorbida. La filamentación del rayo láser y el auto-enfocado del mismo pueden también presentarse debido a perturbaciones del plasma en las direcciones paralela y perpendicular a la dirección de propagación de la luz. El proceso es inestable porque cualquier aumento local en la absorción de luz, que disminuye la densidad por mayor presión de radiación, hace acudir más luz a esa zona debido a la refracción ya que la constante dieléctrica del plasma aumenta al disminuir su densidad. Debido a que tienden a disminuir la simetría de la compresión, estos efectos deben ser radicalmente minimizados si no suprimidos.

La energía del láser se absorbe principalmente en la superficie crítica, que está tanto más alejada de la superficie de ablación cuanto menor es la frecuencia de la luz láser

19. Las ondas de choque viajan con velocidades supersónicas respecto al medio en que se propagan; su existencia fue anunciada teóricamente por Riemann, en su tesis doctoral en 1860.

20. ωep=e(n/εom)1/2; e y me son respectivamente la carga y masa del electrón.

21. En este tipo de absorción un fotón es absorbido por un electrón en presencia de un ion.

22. J. Perlman and J.J. Thompson. *Appl. Phys. Lett.* **32**, 703, 1978.

23. D.W. Forslund, J.M. Kindel & E.L. Lindman. Plasma. *Phys. Fluids* **18**, 1002, 1975.

24. El rango de densidades del plasma para el que apantallamiento Brillouin puede presentarse es mayor que el del efecto Raman.

y viaja hacia la superficie de ablación por conducción térmica electrónica[25]; este flujo de energía es, naturalmente, el responsable de la violenta ablación del material y de la denominada presión de ablación que el material que escapa ejerce sobre la superficie de ablación. Debe mencionarse que el proceso es poco eficaz ya que la energía se absorbe relativamente lejos de la superficie de ablación y debe viajar hasta ella mediante procesos difusivos. La hidrodinámica de la interacción láser-plasma juega un papel fundamental en este proceso de transferencia energética ya que, por una parte, debe dar lugar a una variación con el tiempo de la presión de ablación que comprima el D-T lo más isentrópicamente posible y, por otra, debe mantener la simetría del proceso tanto como sea posible, suprimiendo las posibles asimetrías de la presión de ablación o retrasando eficazmente su crecimiento; sin estos requisitos la compresión del D-T frío hasta las altas densidades requeridas se vería abortada.

Por si los procesos involucrados en la fusión por confinamiento inercial, considerados hasta aquí, no fuesen ya de por sí extremadamente complejos, para su dominio tecnológico hay que vencer la dificultad adicional de la inestabilidad del proceso de compresión. En efecto, durante el proceso de compresión del D-T, las perturbaciones sembradas por las varias fuentes de no uniformidad existentes (rugosidad de la superficie del blanco e iluminación) pueden crecer debido a inestabilidades hidrodinámicas[26]. En particular, la inestabilidad denominada de Rayleigh-Taylor se presenta cuando un fluido denso es acelerado por uno más ligero, de modo que para minimizar la energía potencial el fluido más pesado tiende a intercambiar su posición con el más ligero. Esta inestabilidad aparece en una situación, mucho más familiar para nosotros, en la que un fluido es soportado por otro más ligero en presencia de la gravedad; como sabemos la interfase entre los dos fluidos es inestable y ambos intercambian sus posiciones. Análogamente, la inestabilidad de Rayleigh-Taylor puede presentarse en fusión por confinamiento inercial cuando la corona de plasma de baja densidad acelera la superficie de ablación o bien, durante los últimos instantes de la implosión en los que el material que empuja y el menos denso D-T experimentan una fuerte desaceleración. El caso más inestable suele ser el de frenado como lo demuestran numerosos experimentos en los que se pueden observar chorros del material exterior fluyendo en el interior del DT y degradando la compresión y la posible ignición.

Aunque la investigación en fusión inercial se concentró pronto en los grandes laboratorios, algunos grupos universitarios mantuvieron su actividad investigadora en el campo. Permítanme referirme ahora a algunos de los resultados obtenidos por el grupo de la Escuela de Ingenieros Aeronáuticos bajo la dirección del Profesor Sanmartín. Este grupo inició, en 1975, el estudio de la fluidodinámica del plasma resultante de la irradiación de un blanco por un pulso láser recurriendo a la utilización de modelos analíticos que, aunque simplificados, permitieran entender algunos aspectos de la compleja física de la interacción láser-plasma puestos de manifiesto por los experimentos.

25. El flujo difusivo de calor no sigue, como es usual, la ley de Fourier ya que el calor es transportado por electrones de alta energía que le confieren un carácter no local.

26 J. D. Lindl, *Inertial Confinement Fusion.* Springer, New York, 1998. S.E. Bodner, D. G. Colombant, J. H. Gardner *et al.*, Phys. Plasmas 5, 1901, 1998.

En aquel tiempo ésta era la única forma de hacer investigación competitiva ya que las capacidades computacionales del país, no digamos las experimentales, eran muy limitadas; incluso hoy día, un programa experimental en fusión inercial es inabordable para una nación como la nuestra.

Se comenzó analizando geometrías planas, unidireccionales, en las que un semi-espacio de materia, limitando inicialmente con el vacío, se irradiaba uniformemente con un pulso de láser. Se encontró que para pulsos de láser lineales con el tiempo, el sistema de ecuaciones en derivadas parciales que gobierna el movimiento cuasi-neutro del plasma, incluyendo conducción térmica y viscosidad de iones y electrones, intercambio energético entre ambas especies y limitador de flujo térmico electrónico, eran de semejanza y daban lugar a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, fuertemente no lineales, cuya resolución era mucho más abordable. Se encontró que la fluido-dinámica dependía de un parámetro adimensional que incluye los parámetros básicos del pulso de láser (intensidad máxima y duración del pulso) y del plasma y se resolvieron los regímenes asintóticos para valores grandes y pequeños de este parámetro[27]. Una descripción analítica de la interacción de pulsos de muy alta energía (láseres y haces de iones) con la materia fue realizada en Sevilla con la colaboración de Antonio Fernández, Luis Rosety, Miguel Pérez-Saborid y Ángel Velázquez[28].

La labor realizada por el grupo de la Escuela de Ingenieros Aeronáuticos de Madrid ha sido verdaderamente sobresaliente. A ellos se deben los primeros modelos analíticos de fenómenos tales como: la influencia de la presión de radiación del láser sobre el perfil de densidades[29], el auto-enfocado de la luz de láser debido a perturbaciones perpendiculares o paralelas a la dirección de propagación[30], la realización, en colaboración con el Institute für Quantenoptik del Max Planck Institute, de uno de los dos códigos numéricos usados en Europa para simular todo el proceso de la interacción láser plasma y la compresión del blanco[31], o el estudio de la inestabilidad de Rayleigh-Taylor de la superficie de ablación, cuyo análisis definitivo se debe a Javier Sanz[32].

Hacia finales de los 90 impresionaba comprobar el trabajo realizado en las instalaciones experimentales existentes que operaban con láseres de neodimio y de dióxido de carbono con energías en el rango de las decenas de TW[33]. Compresiones de hasta 100 veces la densidad del D-T líquido habían sido logradas con un láser de neodimio. Por otra parte, el desarrollo de instrumentación avanzada para la medida de

---

27. A. Barrero, J.R. Sanmartín. *The Physics of Fluids* **20**, 1155-1163, 1977. J.R. Sanmartín, A. Barrero. *The Physics of Fluid*, **21**, 1957-1966, 1978. J.R. Sanmartín, A. Barrero. *The Physics of Fluids* **21**, 1967-1971, 1978. A. Barrero, J. R. Sanmartín. *Plasma Physics* **22**, 617- 626, 1980.

27. J. Perlman and J.J. Thompson. *Appl. Phys. Lett.* **32**, 703, 1978.

28. J. Sanz, A. Velázquez, L. Roseti,, A. Barrero, *Plasma Phys. and Contr. Fusion*, **27**, 329-338, 1985; A. Fernández y A. Barrero, *Plasma Phys.and Contr. Fusion*, **28**, 989-1007, 1986; A. Barrero y A. Fernández, *Plasma Phys. and Contr.Fusion* **29**, 1605-1613, 1987; A. Velázquez y A. Barrero, *Plasma Phys. and Contr. Fusion*, **30**, 311-326, 1988.

29. J.R. Sanmartín y J.L. Montañes. *The Physics of Fluids* **23**, 2413-2416, 1980.

30. J. Sanz, J.A. Nicolás, J.R. Sanmartín, J. Hilario. *Phys.Fluids* **31**, 2320-2326. 1987..

31. R. Ramis, R. Schmalz, J. Meyer ter Vehn. *Computer Physics Communications* **49**, 475-505, 1988.

32. J. Sanz. *Phys Rev. Lett.* **73**, 2700-2703, 1994.

33. *Physics through the 1990s. Plasmas and Fluids.* National Academic Press. 1986.

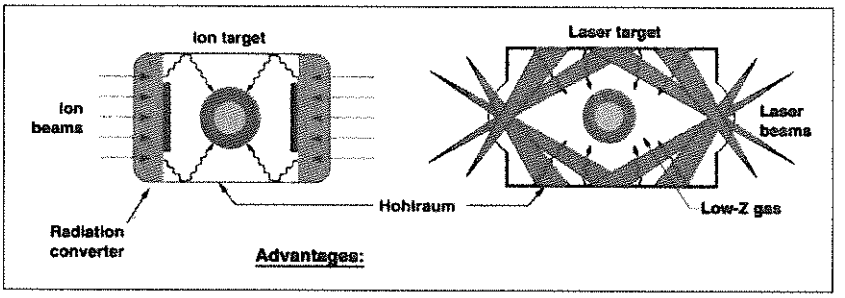
características de los plasmas ha permitido comprobar la adecuación entre experimentos y las predicciones de las simulaciones numéricas. La interacción láser-plasma ha sido experimentalmente caracterizada sobre un amplio rango de intensidades y longitudes de onda que demuestran que la absorción más eficiente se tiene para láseres de longitud de onda menor de 1 m. Algunos resultados experimentales han conseguido velocidades de la superficie de ablación y del D-T de hasta 100 km/s con niveles de no uniformidad del 5%, siendo la temperatura del D-T al final de la implosión de 4 millones de grados y su densidad del orden de cientos de veces la densidad del D-T líquido; estas compresiones son todavía menores, por un factor de diez, de las necesarias para un reactor de fusión inercial.

Para minimizar los efectos de la inestabilidad de Rayleigh Taylor, se propuso, hacia finales de la década de los 70 del pasado siglo, una propuesta alternativa denominada iluminación indirecta del blanco o *hohlraum*. En este caso, la energía del haz (láser o haces de iones) incide no sobre el blanco sino sobre un material de alto número atómico[34] que forra las paredes internas de una cavidad como las dos indicadas en la figura. El blanco, situado en el interior de la cavidad es irradiado por los rayos X que emite el material de alto número atómico[35]. La eficiencia del proceso de transferencia de energía al blanco es menor en este método que en el de iluminación directa, debido fundamentalmente al proceso de conversión en rayos X. No obstante, esta desventaja no es tanta en la práctica ya que el mecanismo de conducción térmica electrónica que transporta la energía desde la superficie crítica a la de ablación para producir la implosión es muy ineficiente. En cualquier caso la nueva técnica posee indudables ventajas desde el punto de vista de la estabilidad ya que la iluminación directa, por ser menos uniforme que la indirecta, es más proclive al crecimiento de las perturbaciones por inestabilidades hidrodinámicas. Por otra parte, los dispositivos óptics que se suelen usar para mitigar las inestabilidades hidrodinámicas en la iluminación directa[36] anulan prácticamente la ventaja en la eficiencia del acoplamiento laser-plasma. Finalmente, para amplificaciones tolerables de las inestabilidades hidrodinámicas, las simulaciones numéricas indican que aunque las condiciones umbrales para la ignición sean iguales en ambos métodos, la ganancia es doble en el caso de iluminación indirecta.

Debido a que los requisitos en la calidad de la iluminación son considerablemente menores en la iluminación directa y a que el tiempo de amplificación de la inestabilidad de Rayleigh-Taylor es también mucho menor, la geometría del láser NOVA en el Laboratorio Nacional de Lawrence Livermore (LLNL, California, EUA) fue diseñada para iluminación indirecta. Ha sido en esta instalación experimental donde se han realizado los principales experimentos de fusión por iluminación indirecta desde su puesta en funcionamiento en 1985 hasta su cierre en 1999. A través de sus 10 haces, NOVA, con una longitud de onda de 0.35 m, era capaz de suministrar una energía de 30 a 40 kJ en un nanosegundo y una amplia variedad en la dependencia

34. En NOVA se usó oro, aunque otros materiales como wolframio y uranio se han usado también.
35. J.D. Lindl, *Phys. Plasmas* **2**, 3933, 1995. J. D. Lindl et al. *Phys. Plasmas* **11**, 339-491, 2004.
36. S.E. Bodner et al. *Phys. Plasmas* **5**, 1901, 1998.

FIGURA 5
ESQUEMAS DE ILUMINACIÓN INDIRECTA CON HACES DE IONES (IZQUIERDA) Y LÁSER (DERECHA)



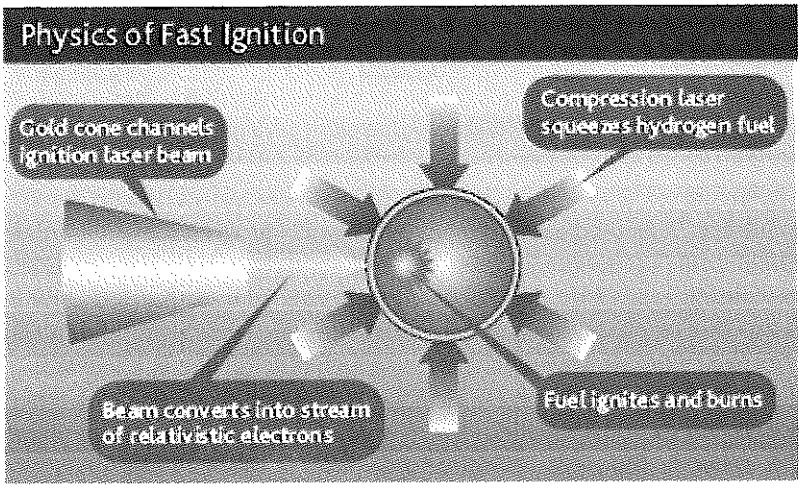
temporal del haz. Estos experimentos han permitido progresar espectacularmente en el entendimiento de cómo generar fusión y han servido de base para escalar y diseñar dos nuevas instalaciones experimentales, actualmente en construcción, con el objetivo prioritario de conseguir ignición y ganancia energética mediante fusión inercial. Se trata del *National Ignition Facility*[37] (NIF) que será instalado en el Lawrence Livermore Nacional Laboratory de California, Estados Unidos de América) y del *Laser Mega Joule*[38] (LMJ), que será construido por el Commissariat a l'Energie Atomique cerca de Burdeos, Francia. Si todo sale conforme a lo previsto, NIF y LMJ serán las primeras instalaciones en demostrar la viabilidad de la fusión por confinamiento inercial en la próxima década. Se ha propuesto para estas instalaciones la iluminación indirecta, aunque se podrá cambiar la geometría de los haces para realizar experimentos tanto de iluminación directa o experimentar también la nueva estrategia para conseguir fusión inercial denominada de ignición rápida.

Al contrario que en las estrategias de iluminación directa e indirecta que usan un láser de gran energía para comprimir y, simultáneamente, llevar el combustible a temperaturas termonucleares, en la nueva propuesta conocida como ignición rápida del DT se utilizan dos láseres de menor capacidad energética: uno, el principal, para pre-comprimir el DT y el otro para llevar una parte de él a condiciones de ignición, siendo pues necesaria una simetría de la iluminación mucho menor que en la ignición central. La idea es antigua[39], pero sólo recientemente, con el advenimiento de los láseres de pulso corto (picosegundos), ha podido ser estudiada experimentalmente. La propuesta inicial de ignición rápida[40] consistía en taladrar un canal de propagación en la corona del blanco mediante un pulso láser, del orden de 10^{18} W/cm^2 seguido de otro más intenso, 10^{20} W/cm^2, para generar electrones relativistas de unos pocos MeV, justo en la interfase del combustible precomprimido, véase figura. Estos electrones depositan su energía en el DT creando una zona caliente donde comenzarían las reacciones

37. J.D. Lindl *Op. cit.*
38. C. Cavailler, *Plasma Phys. and Control. Fusion* **47**, B389, 2005.
39. A. Caruso, A. y R. Gratton. *Plasma Physics* **10**, 867, 1969.
40. M. Tabak et al. *Physics of Plasmas* **1**, 1626, 1994.

de fusión. De acuerdo con estimaciones realizadas[41], para producir la ignición del DT son necesarios pulsos láser de unas decenas de kJ de energía y unas decenas de picosegundos de duración.

FIGURA 6
ESQUEMA DE DISPOSITIVO DE FUSIÓN RÁPIDA



Metafóricamente, la diferencia entre la implosión convencional y la ignición rápida es parecida a la que existe entre un motor diesel y uno convencional de gasolina: en el motor diesel, el pistón comprime la mezcla aire-combustible hasta presiones y temperaturas suficientes para producir la combustión espontáneamente mientras que en el motor de gasolina, el pistón comprime la mezcla pero la combustión se inicia mediante una chispa. Esta división del trabajo permite relajar los requisitos para obtener fusión por confinamiento inercial tanto sobre la energía del láser como sobre la uniformidad de la compresión. Al menos sobre el papel, en fusión nuclear dos láseres valdrían, si la propuesta tuviese éxito, más que uno.

Los blancos de ignición rápida que se consideran más prometedores en la actualidad consisten en una cápsula esférica con una capa de material plástico conteniendo D-T criogénico en su interior y un cono adosado de material pesado, típicamente oro, con un ángulo de apertura de 30° a 60°, véase figura[42]. El láser principal, cuyo pulso es de nanosegundos, incide sobre la cápsula esférica y comprime el D-T en modo de baja entropía. Cuando se alcanza la máxima densidad del D-T, se lanza el pulso láser de muy alta intensidad 10^{20} W/cm^2 y duración extraordinariamente corta, femtosegundos, a través del cono. La interacción del láser con las paredes del cono genera un chorro

41. S. Atzeni. *Physics of Plasmas* **6**, 3316, 1999.
42. M. Schirber. *Science* **310**, 1610, 2005.

de electrones relativistas en el vértice que calienta parte del deuterio precomprimido y lo hace fusionar[43].

Tengo la impresión que los experimentos sobre ignición rápida realizados recientemente en Japón[44] (Institute of Laser Engineering, Osaka) y en el Reino Unido[45] (Rutherford Appleton Laboratory, Oxford) han logrado vencer el escepticismo que existía inicialmente sobre esta nueva estrategia para la obtención de energía de fusión. El objetivo básico de estos experimentos era, y es, la demostración de la factibilidad de la ignición rápida de blancos de fusión. Estos proyectos, con un coste mucho menor que los de NIF y LMJ, pretenden obtener energía de fusión con alta ganancia mediante láseres de mucha menor energía que los de aquellos, típicamente 200 kJ para comprimir y 70 kJ para producir la ignición. Estas nuevas instalaciones experimentales pretenden ser el paso intermedio entre las instalaciones NIF/LMJ y los futuros reactores de producción de energía. No obstante, son muchas las incertidumbres que presenta esta nueva estrategia hacia la fusión y es, por tanto, considerable la investigación necesaria que hay que realizar para despejarlas.

Como en tantos otros campos, los descubrimientos y los logros de la física y de la ingeniería de plasmas habidos durante los últimos cincuenta años han desprovisto de su carácter utópico al viejo sueño de contar con una fuente de energía medioambientalmente limpia, segura y prácticamente inextinguible. La intensa investigación en fusión termonuclear realizada a lo largo de las últimas décadas y la cooperación internacional habida han permitido definir una serie de proyectos internacionales y nacionales que serán sin duda las últimas etapas del camino hacia la obtención de reactores de fusión. Destaca entre ellos el ITER, probablemente la empresa científico-técnica más ambiciosa que la humanidad haya nunca intentado, con el objetivo de superar el último obstáculo para lograr la primera planta de potencia termonuclear. En cualquier caso, teniendo en cuenta los plazos de construcción y operación de ITER no parece probable que se pueda disponer de un reactor termonuclear comercial antes de 25 a 30 años.

Aunque en una fase más retrasada, la fusión por confinamiento inercial parece entrar en una fase decisiva para evaluar las diferentes propuestas existentes (iluminación directa, indirecta, ignición rápida). En efecto, los diseños tecnológicos de las nuevas instalaciones experimentales van a permitir chequear, sin ambigüedad alguna, las posibilidades de la fusión por confinamiento inercial como base de los futuros reactores termonucleares comerciales. A diferencia de la investigación en fusión por confinamiento magnético que está completamente enfocada a la consecución de una fuente de energía segura, medioambientalmente limpia y prácticamente inextinguible, la de fusión inercial encuentra también aplicaciones en la industria armamentística por lo que la sociedad debería ser apropiadamente informada sobre que fracción del presupuesto se dedica a investigaciones que como la que nos ocupa pueden desviarse hacia aplicaciones no pacíficas.

---

43. R. Kodama et al. *Nature* **412**, 798, 2001. R. Kodama et al. *Nature* **418**, 933, 2002.
44. K. Mima. *Fusion Science and Technology* **47**, 662, 2005.
45. M. Schirber. *Op. cit.*

Sólo resta hacer votos porque el logro de la energía termonuclear controlada contribuya a una mejora sustancial del bienestar humano, pero no sólo de aquellos que hemos sido ya favorecidos por los avances espectaculares de la electrónica y el microchip, el transporte, y el progreso en biomedicina, biología molecular y tantas otras disciplinas, sino también para aquellos otros, habitantes de países y continentes menos desarrollados, a los que nuestra riqueza y bienestar no ha llegado aún y que se ven abocados a sucumbir o forzados a emigrar de sus lugares de origen en condiciones harto dramáticas.

Muchas gracias.

DISCURSO PRONUNCIADO POR EL EXCMO. SR. D. JAVIER ARACIL SANTOJA

Académico Numerario,
en contestación al leído por el
Excmo. Sr. D. Antonio Barrero Ripoll
en el Acto de su recepción como Académico Numerario
celebrado el día 16 de enero de 2007.

Excmo. Sr. Presidente de la Academia, Ilmo. Sr. Director de la Escuela,Excmos. e Ilmos. Señores Académicos, Señoras y señores.

Cuando nuestro Presidente me comunicó su decisión facultativa de encomendarme la contestación al discurso del nuevo Académico, el profesor Antonio Barrero Ripoll, en el Acto público de su recepción en nuestra Academia, me asignó una grata tarea que me honra y me llena de satisfacción, y que le agradezco profundamente. Porque llevar la voz de la Academia en este Acto y actuar de introductor del nuevo Académico es una preciada distinción para cualquiera que haya compartido con él labores profesionales, o simple trato amistoso, y resulta enormemente estimulante y gratificadora.

Como es preceptivo haré una breve presentación del nuevo Académico bien conocido, sin ninguna duda, por los asistentes a este Acto. Pero antes quiero referirme a cómo se produjo su venida a Sevilla hace más de cinco lustros. Nos remontamos a principios de los 80 cuando esta Escuela, que hoy nos acoge circunstancialmente y que entonces tenía otro emplazamiento, empezaba a recoger los frutos de los radicales cambios que se habían producido el decenio anterior en su estructura y en su organización (como, por otra parte, se estaba produciendo en el resto de las Escuelas de ingenieros de nuestro país, así como en otros centros de enseñanza superior) y que determinaron, en nuestro caso, entre otras cosas, la incorporación a su plantilla, gracias al riguroso procedimiento de selección entonces imperante, cuando los demoledores vientos endogámicos no habían alcanzado la virulencia actual, de un selecto grupo de profesores. Así se pudo proceder a la profunda renovación del profesorado de la Escuela lo que ha contribuido decisivamente a que tenga el prestigio que ostenta. Hermosos tiempos aquellos, hoy ya en el recuerdo, en los que esta Escuela recibió un impulso decisivo para su ulterior madurez. Entre los que proporcionaron ese impulso ocupa un lugar prominente el profesor Antonio Barrero, quien desde 1980 es Catedrático Numerario de Mecánica de fluidos en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de la Universidad de Sevilla.

Todavía recuerdo la expectación con la que se vivía entonces en la Escuela cada nueva oposición a cubrir plaza de Catedrático y las expectativas que rodeaban a los potenciales candidatos. Para Mecánica de fluidos parecía indudable que el elegido sería un discípulo muy destacado de los profesores Ignacio da Riva y Amable Liñán, grandes maestros de la ingeniería aeronáutica. Y así fue en efecto, por lo que tras unas brillantes oposiciones se desplazó a Sevilla desde Madrid, cosa que, por otra parte, puede parecer insólita en la actualidad.

De este modo se produjo la incorporación del profesor Barrero al cuadro de profesores de la Escuela. Vino rodeado de acrisolada fama de brillantez intelectual, en la que se aunaban su sólida formación científica, su asentada cultura, su infatigable capacidad de trabajo y la solidez y rectitud de sus planteamientos. Llegó dotado asimismo de una insaciable curiosidad, esa pulsión, posiblemente de naturaleza semejante a la del hambre o a la del sexo, que nos lleva a pretender entender como son y están hechas las cosas, hacer explícito su funcionamiento, y procurar ser capaces de predecir su comportamiento para ajustarlo a nuestros propósitos. Es una cualidad que está en las más genuinas raíces del rico, complejo y apasionante mundo de la ciencia, y que el profesor Barrero posee en grado sumo.

Pero, volviendo a lo que anunciaba antes, conviene hacer un rápido esbozo de su biografía. Obtuvo el título de ingeniero aeronáutico por la Universidad Politécnica de Madrid, en 1972, y el de doctor ingeniero aeronáutico por la misma Universidad, en 1977. Fue Profesor Adjunto Interino de Aerodinámica en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos, de la Politécnica madrileña, a partir de 1975 y Profesor Adjunto Numerario de Aerodinámica desde 1979. De 1972 a 1979 fue Profesor de Mecánica de fluidos y de Aerodinámica en el ICAI y en la Escuela Superior de Ingenieros de Armas Navales. En 1980, como ya hemos recordado, se traslada a Sevilla para ocupar su recién obtenida cátedra. Durante el decenio siguiente se dedica a crear y consolidar un acreditado grupo de investigación cuyos frutos se iban a revelar esplendorosamente con posterioridad, como veremos luego. También hace de su asignatura, la Mecánica de fluidos, uno de los hitos de referencia en la Escuela. A continuación, a principios de los 90, efectúa varias estancias en Estados Unidos, primero como Profesor visitante en la Universidad de Yale (1990-1992) y después en la Universidad de California San Diego (1994, 1995 y 1997) donde ha impartido cursos de Aerodinámica y de Mecánica de fluidos. En estas estancias cosechó frutos variados y, como muestra, en 1994 fue distinguido con el *Annual Teaching Award of the UCSD School of Engineering.*

Su labor propiamente universitaria, en sus vertientes de investigación y de docencia, se ha complementado con otras de lo que se conoce como gestión de la investigación. Y así, ha sido Coordinador del Área de Proyectos Industriales en la Agencia Nacional de Evaluación y Prospectiva (1989-1993) y Presidente de las Ponencias de Tecnologías de la Información y Comunicaciones y Tecnologías Mecánica y Textil del Programa de Promoción General del Conocimiento de la Dirección General de Investigación Científica y Técnica (1991-1996). También ha sido Vocal del Comité Asesor de Ingeniería y Arquitectura de la Comisión Nacional de Evaluación de la Actividad Investigadora en 1994 y Presidente del Comité en 1995 y 1996.

Es Académico Fundador y de Número de la Real Academia de Ingeniería de España, desde 1995. Miembro del *Scientific Council del International Center for Mechanical Sciences* desde 1990 hasta 2005. Miembro del *Life and Physical Sciences Advisory Committee* de la Agencia Espacial Europea de 2000 a 2004. Asimismo, se le ha otorgado el Premio de *Investigación Javier Benjumea* en el año 2004, en su segunda convocatoria.

Vayamos ahora a su encomiable labor de investigación, que se reúne en más de ciento cincuenta trabajos en revistas y congresos internacionales, y en dos libros sobre mecánica de fluidos. En el campo de la fusión por confinamiento inercial, de la que nos ha hablado en su Discurso, ha investigado sobre la interacción de pulsos de muy alta intensidad (láseres y haces iónicos) con la materia. Por otra parte, ha trabajado para la Agencia Espacial Europea en control térmico de satélites. En los últimos quince años el grupo que dirige ha investigado, en hidrodinámica, sobre flujos con giro intenso: rotura de vórtices; empleo de flujos con giro intenso para acondicionamiento de aire (efecto Ranque-Hilsch); y autorrotación de masas fluidas. Pero los resultados más brillantes los ha logrado en atomización fina de líquidos por medios mecánicos y electro-hidrodinámicos (*electrospray*). Así, ha explorado, en colaboración con el grupo de la Universidad de Málaga que lidera su discípulo el profesor Ignacio González Loscertales, la física y las aplicaciones ingenieriles del electrospray y ha contribuido a determinar sus leyes de escala. En esta línea de investigación ha descubierto y puesto a punto una nueva técnica profundamente innovadora para crear cápsulas microscópicas a partir de la rotura de chorros coaxiales electrificados de líquidos inmiscibles generados mediante campos eléctricos, que ha merecido el reconocimiento de ser acogida en las páginas de *Science*[1]. La técnica se aplica con éxito a la encapsulación (con dimensiones micro y nanoscópicas) de sustancias de interés en el campo alimentario y farmacéutico.

Recientemente ha puesto a punto un método de una sola etapa para la producción de nanopartículas con estructura *core-shell* (nanoesferas huecas, nanofibras coaxiales y nanotubos). Este trabajo, publicado en el *Journal of the American Chemical Society*, ha sido incluido por la revista *Chemical and Engineering News* entre los cincuenta más relevantes del año 2004. Uno de los últimos experimentos de su grupo ocupa una portada de la revista *Advanced Functional Material*[2].

En paralelo con estos trabajos, en el año 2000 la Universidad de Sevilla licencia a dos compañías americanas un procedimiento de atomización de líquidos por medios exclusivamente mecánicos que atomiza aerosoles de gotas de tamaño micro y nanométrico, del cual el profesor Barrero es co-inventor. Poco después, en el año 2001, junto con colaboradores de las Universidades de Sevilla y Málaga, presenta una solicitud de patente de un método de atomización de líquidos. La patente en cuestión se registró a nombre de esas dos Universidades, en la proporción dos tercios a un tercio, firmándose un acuerdo de cotitularidad entre ambas instituciones para regular la participación de cada una en la invención. La venta de la familia de patentes

1. *Science* **295**, 5560, 1695-1698, 2002.
2. *Advanced Functional Material*, vol. 16, Dic. 2006.

desarrolladas alcanzó una cifra considerable. Pero entre caballeros no es de buen tono hablar en público de esas cosas. Sólo añadiré que en su día fue la patente más valorada económicamente de las producidas en la Universidad de Sevilla y que representó un punto de inflexión en ese capítulo.

Estos trabajos se complementan en 2001 con la promoción de una iniciativa empresarial, la creación de una *spin-off* 'YFLOW Sistemas y Desarrollos SL' para la explotación de estas invenciones, y que es una de las primeras empresas de base tecnológica de la Universidad de Sevilla. YFLOW posee una tecnología propia para la síntesis de nanopartículas en una única etapa, lo que le confiere una enorme ventaja competitiva frente a otros métodos de síntesis existentes en la actualidad. De este modo se tienen aplicaciones al encapsulado de saborizantes, aditivos alimentarios e incluso productos farmacéuticos; a catalizadores de pegamentos y adhesivos; a nanofibras cerámicas huecas para soporte de catalizadores empleados en pilas de combustible, entre otras muchas aplicaciones innovadoras.

Resumiendo lo anterior hay que decir que el profesor Barrero tiene registradas cinco patentes en el campo de la atomización fina de líquidos por medios mecánicos y electrohidrodinámicos, de las cuales tres están extendidas internacionalmente: dos de ellas en EEUU, Canadá, Europa y Japón. Estas patentes se están explotando por compañías americanas y por la propia empresa creada al efecto, la ya mencionada YFLOW que cuenta entre sus clientes a empresas internacionales (Philip Morris, Kraft Food, Henkel-Loktite, y ChemSolutions) y nacionales (Hewlet Packard España, Ramen, y Laboratorios Andrés Pintaluba).

De este modo, ha sabido combinar la carrera académica con la empresarial, con éxitos notables también en este ámbito. YFLOW fue seleccionada como empresa Atlante por la Agencia de Innovación y Desarrollo de la Junta de Andalucía por sus altos estándares de innovación ligados a una visión de mercado que le ha permitido establecer, como hemos visto, acuerdos de colaboración con multinacionales estadounidenses y europeas de primera línea. En breve inaugurará su nueva sede en el Parque Tecnológico de Andalucía de Málaga.

El discurso que acaba de pronunciar, sin embargo, no ha tratado estos temas, razón por la cual he tenido que extenderme más de lo que acaso fuese procedente. Están muy recientes intervenciones públicas suyas en nuestra ciudad en las que se ha referido con minuciosidad a estas cuestiones, por lo que ha juzgado más apropiado dedicar su intervención hoy aquí a un tema en el que trabajó en edades más tempranas de su biografía profesional. Es un trabajo sumamente interesante puesto que no sólo responde a su actividad investigadora durante un destacado período de su vida, sino que en él se ponen también de manifiesto las sutiles demarcaciones entre la actividad científica convencional y la que es más propia del ingeniero. El estudio de las propiedades de la materia en estado de plasma es claramente un problema de naturaleza científica, pues pretende conocer cómo se comporta algo que se da en la naturaleza en determinadas condiciones: el plasma. Pero el reconducir ese conocimiento y hacer germinar de él procedimientos que permitan la generación controlada de energía; el concebir procesos que emulen, hasta cierto punto, la combustión nuclear de las estrellas para aportar una

fuente prácticamente inagotable de energía es otra cuestión, en la que la ingeniería es dominante. Es notable, como nos ha hecho ver el profesor Barrero, que el primer problema, que corresponde al dominio de las ciencias físicas, se hallaba planteado y posiblemente correctamente enfocado y resuelto desde los años cincuenta del siglo pasado, mientras que el segundo es todavía una cuestión abierta, cuya solución podría permitir que el problema energético atenuase sus caracteres dramáticos actuales.

En la obra del nuevo Académico se hacen patentes los dos momentos en los que el ingeniero recurre a la ciencia. Primero, cuando indaga las propiedades de los elementos que entrarán a formar parte de aquello que está concibiendo. Estas propiedades puede que hayan sido averiguadas, al menos en principio, por el dominio de la ciencia al que pertenecen estos elementos y por tanto, el ingeniero, recurre a esos conocimientos, cuando están disponibles. Pero si no es así él mismo se convierte en científico e investiga esas propiedades que requiere para alcanzar la síntesis que constituye el objeto de su trabajo. Esta síntesis, sin embargo, no deriva directamente de esos conocimientos, sino que es el resultado de la acción creativa e imaginativa que constituye la esencia del cometido del ingeniero. En este sentido conviene resaltar que en las obras de ingeniería realmente geniales, que han determinado un cambio radical en el curso de la civilización (la imprenta, la máquina de vapor, la aviación, la telegrafía sin hilos, por citar unas pocas) no todo lo necesario para esa elaboración estaba disponible en el conocimiento teórico utilizable cuando se concibieron esos artefactos. Fue necesario un destello de genio para alcanzar la conjunción deseada; de modo que por un momento la ingeniería parece abandonar a la ciencia y convertirse en arte: da rienda suelta a la imaginación. Se deja llevar por la libertad, esa ilusión necesaria,

Una forma de amor, la libertad.

ha dejado escrito Joan Margarit[3]. Pero una vez realizada la síntesis se produce el segundo momento en el que el ingeniero recurre a la ciencia: una vez concebido el ingenio, vuelve a encasquetarse el gorro de científico y aplica al resultado de su inventiva los más estrictos y rigurosos procedimientos de análisis y contrastación. Estos momentos están representados de forma eminente en la obra del nuevo Académico, en la que se conjugan armoniosamente ciencia, en el sentido convencional con que se emplea este término cuando se alude a las ciencias de la naturaleza, con ingeniería, con la creación intencional de ingenios de los que la naturaleza no nos ha dotado espontáneamente, sino que han requerido la intervención mediadora del ingenio humano para alcanzar el ser.

El profesor Barrero es, por tanto, un modelo para los jóvenes estudiantes de ingeniería, un ejemplo de ingeniero investigador y de hábil explotador de los resultados de su propia investigación. Hemos recordado cómo sus dotes singulares le han llevado a alcanzar considerables logros en su carrera científica, al tiempo que no ha desdeñado embarcarse en la transferencia del conocimiento así generado para la resolución de

3. *Joan Margarit, El primer frío,* Visor, 2004. p. 397.

problemas en el mundo industrial. Su obra ilustra ejemplarmente el complejo de requerimientos científicos al que se somete el ejercicio de la ingeniería, que incluye el más aquilatado rigor tanto en el proyecto, como en la construcción y ensayo de los productos que genera; y todo ello sin desdeñar los insoslayables problemas de aceptación social del producto, sometidos estos últimos a determinantes e ineludibles condicionamientos económicos y empresariales.

Ya es tiempo de acabar con esta respuesta y de proceder a dar la más cálida bienvenida al profesor Antonio Barrero Ripoll en esta institución, al tiempo de felicitarnos todos sus miembros por su incorporación a ella. No es aventurado postular que la entrada del nuevo Académico reportará beneficios a todos los afectados. A él, que se enriquecerá con la amplitud de perspectivas científicas aquí representadas y a nosotros porque nos traerá su profundo impulso renovador, su rica personalidad, y sus creativos y estimulantes puntos de vista. Nos esperan a todos fructíferos beneficios de esa relación. Viene al caso invocar lo que dijo Andrenio, en *El Criticón*[4], ante la perspectiva de descubrir, ver, gozar y admirar el plausible teatro del también moldeable, apostillaríamos nosotros, universo:

Aguarda, que aquí es menester tomar aliento para relación tan gustosa y peregrina.

Pues eso.

Muchas gracias.

4. *El Criticón de Baltasar Gracián,* Clásicos Españoles, Opera Mundi, 1999. p. 85.

ALOCUCIÓN DEL EXCMO. SR. D. BENITO VALDÉS CASTRILLÓN, PRESIDENTE DE LA ACADEMIA

Excmo. Sr. Secretario General de Innovación, Ciencia y Tecnología, Ilmo. Sr. Vicerrector de Investigación de la Universidad de Sevilla, Ilmo. Sr. Director de la Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla, Excmos. Sres. Presidentes de las Reales Academias de Medicina y Cirugía y de Ciencias Veterinarias de Sevilla, Ilustrísimo Sr. Representante de la Academia Iberoamericana de Farmacia, Excmos. e Ilmos. Sres. Académicos, señoras y señores.

Para la Real Academia Sevillana de Ciencias es siempre motivo de satisfacción la incorporación de un nuevo Académico. El prestigio del Excmo. Sr. D. Antonio Barrero Ripoll, reflejado en su magnífico discurso y puesto brevemente de manifiesto por el Excmo. Sr. D. Javier Aracil en el de contestación, empujó a esta Academia a apoyar unánimemente la propuesta de su nombramiento como Académico Numerario, efectuada por los hasta ese momento cinco componentes de la Sección de Tecnología.

Hace doce años que la Real Academia Sevillana de Ciencias pensó que su composición no podía ser completa si faltaban en su nómina miembros procedentes del ámbito de la Ingeniería y de la Arquitectura tan ampliamente representadas en las instituciones científicas y docentes de Sevilla. Decidió así crear una Sección de Tecnología que completase a las de Ciencias ya existentes.

Consideramos este hecho un auténtico acierto, que ha aumentado el intercambio fluido de ideas y conocimientos entre los miembros de nuestra Institución, y que ha permitido abordar de una manera auténticamente interdisciplinar temas tan complejos como los tratados en el Simposio Internacional sobre "Membranas, Interfacies y Superficies" organizado por la Academia el año pasado en colaboración con la Fundación Ramón Areces, o el que va a desarrollar en mayo de este año, también en colaboración con la Fundación Areces sobre "Fenómenos de reconocimiento molecular en biopolímeros", para beneficio de la comunidad científica y universitaria de Sevilla.

También se beneficia de esta interdisciplinaridad la sociedad sevillana en general, a la que la Academia dirige sus programas anuales de conferencias de divulgación de la Ciencia y la Tecnología, como los organizados en colaboración con el Excmo. Ateneo de Sevilla.

El Dr. Barrero ha sido elegido Académico Numerario por sus sobresalientes méritos como investigador y con él la Academia se enriquece con la incorporación de un Académico que cubre en cierto modo un campo de la Ingeniería, la Aeronáutica, aún no representada en la misma. Presumiblemente será seguida en un futuro próximo por la incorporación de nuevos eminentes representantes de otros campos de la Tecnología.

Dr. Barrero, la Academia, que ha deseado y promovido su incorporación, lo recibe con los brazos abiertos, como simboliza el abrazo que ha recibido de sus compañeros. Le reitero la más cordial bienvenida que ya le ha dado el Prof. Aracil en nombre de la Academia, con la confianza y seguridad que participará activamente en las actividades de nuestra Institución y que contribuirá con su prestigio, que es mucho, a aumentar el de esta Real Academia Sevillana de Ciencias.

Y no me queda sino agradecer al Ilmo. Sr. Secretario General de Innovación, Ciencia y Tecnología por haber accedido a presidir este Acto, al Excmo. Sr. D. Javier Aracil el que haya aceptado la designación de la Academia para contestar el discurso de entrada del nuevo Académico, a las Excmas. e Ilmas. Autoridades que nos acompañan, y a todos Vds., Excmos. e Ilmos. Sres. Académicos, Sras. y Sres., que han contribuido con su presencia a aumentar la solemnidad de este Acto.

ARCILLAS: DEL BARRO A LA NANOTECNOLOGÍA

Discurso pronunciado por el
Ilmo. Sr. D. Juan Cornejo Suero,
en el Acto de su recepción como Académico Numerario
celebrado el día 26 de marzo de 2007.

> *"No debe haber barreras para la libertad de preguntar. No hay sitio para el dogma en la ciencia. El cientîfico es libre y debe ser libre para hacer cualquier pregunta, para dudar de cualquier aseveracion, para buscar cualquier evidencia, para corregir cualquier error"* (Oppenheimer)

Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Excmas. e Ilmas. Autoridades que nos acompañan en este acto, Excmos. e Ilmos. Sres. Académicos de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Señoras y Señores.

El que me encuentre hoy aquí es el resultado de la benevolencia de los Ilmos Sres Académicos que me propusieron y de la aun más benevolente decisión del resto de los miembros de esta Corporación en aceptarme a formar parte de la misma, por lo que les expreso mi gratitud.

Naturalmente, mi presencia aquí se genera mucho antes, cuando mis padres renuncian generosamente a seguir en su tierra extremeña para trasladarse a Sevilla y que sus hijos puedan estar más cerca de la Universidad. Su ejemplo de sacrifico, honradez y espíritu de superación han guiado siempre mi vida personal y profesional y a quienes hecho especialmente de menos en estos momentos.

A Mari Carmen, esposa, compañera, colaboradora, consejera, crítica y apoyo permanente y a mis hijos a los que les he dedicado menos tiempo del que se merecen.

Al Prof.Gonzalez García, D.Francisco, quien me brindó la oportunidad de entrar en contacto con el mundo de la investigación en la Cátedra de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla y me aconsejó posteriormente en mi futuro profesional.

Al Prof.Trillo, Jose Mª y al Prof. Criado, Jose Manuel quienes guiaron mis primeros pasos en este mundo de la investigación al que he dedicado mi vida.

A los Pofesores Pablo Arambarri, Jose Luis Perez Rodríguez, Francisco Martín, Guillermo Paneque, y demás compañeros, quienes me ayudaron siempre.

Un agradecimiento muy especial es el que deseo manifestar al Prof White, Joe, de Purdue University, recientemente desaparecido, quien hizo despertar en mi el interés por el estudio de los mecanismos de interacción entre los minerales de las arcillas y moléculas orgánicas.

Mi más sincero agradecimiento al Profesor Emilio Galán, gran especialista del mundo de las arcillas, por haber aceptado el encargo de la Academia de contestar este discurso.

1. INTRODUCCIÓN

El barro o "arcilla" es la más antigua y noble de las materias primas que han dado lugar a los materiales más diversos conocidos, habiéndose formado millones de años antes de la existencia del hombre sobre la Tierra. Es mas, las religiones monoteístas coinciden en que Dios creó el hombre tomando barro o arcilla de la tierra, soplándole su aliento y dotándolo de vida, como se dice en el Génesis II, 7.

El comienzo hace unos diez mil años de la cultura de la cerámica, supuso el dominio de la arcilla, roca compleja formada, como veremos mas adelante, por silicatos alumínicos hidratados, que posee una cierta naturaleza plástica y que endurece al secar o ser sometida a calentamiento

Al aprender el hombre a trabajar el barro, se inicia la producción de ladrillos y el desarrollo del arte alfarero, que coincide en ciertas civilizaciones con el desarrollo de la agricultura y la edificación de los primeros asentamientos humanos. La ciudad antigua de Jericó, una de las primeras comunidades agrícolas, muestra en su segundo nivel de ocupación, que data del VIII milenio a.C., un gran número de casas de ladrillo de adobe. En el Paleolítico se realizaban estatuillas de arcilla cocida, como la Venus de Dolni en Vêstonice (de 26.000 a.C.) aunque el uso mas frecuente del barro o arcilla desde la existencia del hombre ha sido la fabricación de vasijas para uso doméstico, guardar líquidos o alimentos y posteriormente como artículos decorativos. El origen de la cerámica no fue una consecuencia de la reflexión sino de la curiosidad y el experimento.

La arcilla es además el material elegido por el hombre para transmitir sus primeros escritos, teniendo conocimiento de los primeros ejemplos de escritura en Mesopotamia que pueden no ser, como muchos han supuesto, el resultado de la pura invención Se sabe que los sumerios descubrieron la escritura ideográfica y que, con el paso del tiempo y mediante el uso de pequeñas tablillas y cilindros de arcilla blanda como material para la escritura que luego se endurecían por cocción, y de estiletes de caña como lápices, se fue transformando en la llamada escritura cuneiforme. No se ha hallado ningún indicio de que los sumerios pudieran aprenderla de otros pueblos. Los inicios de esta escritura se remontan al año 3000 a.C. Sir Austin H. Layard descubrió la antigua Nínive y, entre las ruinas del palacio del rey Asurbanipal (668-626 a.C.), halló una gran biblioteca construida con tablas de arcilla así como muchos diccionarios completos igualmente fabricados con el mismo material y en los que figuraban palabras sumerias con sus significados semítico-asirios. Debido a su ubicuidad y a las especiales propiedades que poseen, el hombre ha utilizado las arcillas para multitud de usos desde la Prehistoria, dado que se encuentran en la mayoria de los suelos y en rocas sedimentarias pelíticas.

Las arcillas son bien conocidas por su uso en la mejora de la salud de plantas, animales y humanos habiéndose empleado por culturas indígenas desde los tiempos prehistóricos. Las arcillas de origen volcánico han sido consumidas por los indios de los Andes, los Amargosianos (predecesores de los Aztecas), tribus de Africa Central, zonas cercanas al lago Chad (Nigeria) y aborígenes de Australia. Estos pueblos las han ingerido para reforzar el sistema intestinal en la elimininación de toxinas y reducir dolores e infecciones externas. Es muy frecuente, hoy en dia, observar la ingestión de barro por muchos animales. El uso de minerales con fines terapéuticos es una práctica a la que se hace mención por primera vez en la obra "De Materia Médica" de Dioscórides (60 d.C.).

Desde muy antiguo, el hombre sintió la necesidad de abrillantar los vinos ya que de este modo no sólo son más agradables, sino que además un vino brillante presenta aromas más sutiles y gusto más fino. Los clarificantes minerales no son novedad, pues desde hace siglos se usaban para aclarar vinos productos de yacimientos, como son las tierras de Lebrija. Esta arcilla, en agua, forma una masa pastosa similar a un engrudo que flocula con el vino y lo clarifica. Su descubrimiento como decolorantese remonta a datos que indican que en Oriente, el color del aceite de oliva se lograba mejorar añadiéndole arcilla. En épocas más recientes han surgido clarificantes minerales muy eficaces. Uno de ellos es la arcilla descubierta en Estados Unidos, en Fort Benton, que por ello se llama bentonita. Algunas bentonitas cálcicas que se utilizan como absorbentes y decolorantes de aceites se conocen a menudo como "tierras de batán". En un sentido amplio, el término de "tierras de batán", que no tiene significado mineralógico ni composicional, se refiere a cualquier arcilla u otro material terroso de grano fino que sea útil como absorbente y decolorante Las tierras de batán fueron utilizadas inicialmente para extraer las grasas, aceites y otras substancias de la lana de las ovejas, esto es abatanar la lana, para la fabricación de tejidos y, por ello, las bentonitas cálcicas utilizadas para fines absorbentes y decolorantes, que se comercializan como un producto granular, reciben este nombre.

Además de todas estas y similares aplicaciones más novedosas o innovadoras de las que luego hablaremos, y que pueden considerarse de caráter industrial o tecnológico, los minerales de la arcilla tienen una enorme importancia como *componentes del suelo*, siendo responsables de numerosas propiedades, características y procesos que ocurren en los mismos.

De una forma sucinta comentaremos que *el suelo* es un sistema abierto, dinámico, constituido por tres fases. La fase sólida está formada por los componentes inorgánicos y los orgánicos, que dejan un espacio de huecos (poros, galerías, grietas, etc.) en el que se hallan la fase líquida y gaseosa. El volumen de huecos está ocupado parcialmente por agua, iones o sustancias en solución o suspensión y aire o atmósfera del suelo, raices y organismos que viven en el suelo. La fase sólida mineral viene caracterizada fundamentalmente por su tamaño de partícula, esto es, por las fracciones arena, limo y arcilla, clasificándose texturalmente un suelo en función del porcentaje de cada una de estas fracciones.De todas ellas la fracción arcilla es la más importante desde el punto de vista de la reactividad química pues, junto a la materia orgánica del suelo, es la res-

ponsable de la fertilidad de los mismos. La presencia de arcillas en los suelos es además clave a la hora de comprender los procesos de retención y lixiviación de nutrientes y contaminantes en los mismos. El poder de adsorción de iones y moléculas, entre ellas el agua, de algunas arcillas, a lo que se ha hecho mención anteriormente, tiene que ver con su capacidad de expansión-retracción por los procesos de humedecimiento y secado, siendo esta la causa de que construcciones o cualquier infraestructura apoyada en suelos ricos en este tipo de arcillas pueden verse seriamente afectados por los repetidos ciclos de expansión-retracción, sobre todo en zonas como las mediterráneas, donde se presenta alternancia de periodos secos y húmedos.

Hasta aquí hemos indicado algunos hechos y usos ancestrales de las arcillas conocidas como barro o tierras en muchos lugares del mundo. Los conocimientos en el área de las transformaciones físico-químicas de las sustancias que constituyeron conquistas de las civilizaciones del mundo antiguo, como se ha dicho anteriormente, no estuvieron acompañadas de una reflexión teórica, sino más bien de una práctica iluminada por el ensayo-error y no pocas veces asistidas por la casualidad. Esto no niega la existencia de una práctica intencional dirigida a aprovechar todos los elementos naturales o sus modificaciones para bien de la comunidad y que con el descubrimiento de nuevas técnicas, se ha ido comprendiendo y ampliando el conocimiento de estas sustancias.

Así pues, aunque para la mayoría la palabra "arcilla" generalmente significa una susbstancia finamente dividida que cuando se mezcla con agua adquiere las propiedades de ser plástica y moldeable, éstas tienen un impacto en nuestras vidas mucho más amplio del que muchos puedan imaginarse.

2. ESTRUCTURA DE LOS FILOSILICATOS

En la tarde del 8 de Noviemre de 1895 un hallazgo científico abre las puertas a un mundo oculto. Los rayos X son descubiertos por Roentgen dando comienzo al conocimiento de las zonas internas, no visibles por el ojo humano de materia viva e inerte. Más tarde Max von Laue y sus colaboradores desarrollaron un método para medir la longitud de onda de los rayos X, utilizando, por primera vez, cristales salinos delgados como retícula de difracción. Por este trabajo, que hizo posible un mejor estudio de la estructura de los cristales, marcando el origen de la Física del Estado Sólido, fue galardonado con el premio Nobel de Física de 1914. Posteriormente los físicos británicos William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913 derivaron la ley que lleva su nombre que permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X a través de un cristal produce interferencias constructivas, lo que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica como son los materiales cristalinos. La ley de Bragg confirma la existencia de partículas reales en la escala atómica distribuidas periódicamente, proporcionando una técnica muy poderosa de exploración de la materia, la difracción de rayos X. Los Bragg fueron premiados con el Premio Nobel de Física en 1915 por sus trabajos en la determinación de la estructura cristalina del NaCl, el ZnS y el diamante.

El descubrimiento de los rayos X revolucionó el antiguo campo de la Cristalografía. La interacción de los rayos X con los cristales demostró que los rayos X eran radiación electromagnética de longitud de onda del orden de 10^{-10} metros y que la estructura interna de los cristales era discreta y periódica, en redes tridimensionales, con separaciones de ese orden. Esto hizo que, ya desde el siglo pasado, la Cristalografía se convirtiera en un aspecto básico de muchas ramas científicas y en especial de la Física y Química de la materia condensada, de la Biología y de la Biomedicina. La Cristalografía de rayos X ha permitido conocer cómo son los cristales, entre ellos los minerales de la arcilla, cómo son las moléculas, las hormonas, los ácidos nucléicos, las enzimas, las proteínas, los virus, etc., a qué se deben sus propiedades y cómo podemos entender su funcionamiento en una reacción química, en un tubo de ensayo, o en el interior de un ser vivo. Como veremos, las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales. Por ello es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para poder comprender sus propiedades.

Los minerales de la arcilla, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. La unidad estructural básica de los filosilicatos está constituida por tetraedros de silicio y oxígeno $(SiO)_4^{4-}$ Los grupos tetraédricos $(SiO)_4^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(Si_2O_5)_{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+}. Estas sustituciones, llamadas isomórficas, dan lugar a cargas libres.

Estas capas tetraédricas se unen a otras adyacentes formadas por octaedros de oxígenos y grupos OH^-. En el interior de esos octaedros existen Al (capa de tipo gibbsita) o Mg (capa de tipo brucita). En ellas algunos Al^{3+} o Mg^{2+}, pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos $(OH)^-$ de la capa brucitica o gibsitica, de forma que, en este plano, quede un $(OH)^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales.

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan *1:1*, o *T:O*, o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose, *2:1* o *T:O:T*. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina *lámina*.

Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la capa se denomina *trioctaédrica* (siendo el Mg^{2+} dominante en la capa octaédrica). Si solo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante, se denomina *dioctaédrica* (siendo el Al^{3+} el catión octaédrico dominante).

En algunos filosilicatos (esmectitas, vermiculitas, micas...) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones isomórficas de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes (como por ejemplo

en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o una capa octaédrica, como sucede en las cloritas.

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas. Además algunos de ellos (esmectitas y vermiculitas) son capaces de incluir cationes hidratados, agua y distintos líquidos polares en su espacio interlaminar, dando lugar a una mayor separación de las capas por aumento de su espaciado interlaminar y por tanto, hinchamiento.

También pertenecen a este grupo de minerales la sepiolita y la palygorskita, a pesar de presentar diferencias estructurales con el resto de los filosilicatos. A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, éstos tienen hábito fibroso, ya que aunque la capa tetraédrica es continua, los oxígenos apicales sufren una inversión periódica cada 8 posiciones octaédricas (sepiolita) o cada 5 posiciones (palygorskita). Esta inversión da lugar a la interrupción de la capa octaédrica que es discontinua.

3. PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS

Cuando se conocen las características mineralógicas y texturales de las arcillas se puede entender sus propiedades, lo que constituye el fundamento para comprender su comportamiento tanto en la naturaleza como en sus aplicaciones industriales, y los mecanismos de interacción de las mismas con iones y moléculas tanto inorgánicas como orgánicas, polares o apolares.

La estructura interna y composición química de cada mineral de la arcilla le confiere unas características muy específicas de reactividad química. La mayor parte de las propiedades físico-químicas de las arcillas derivan de: 1) su morfología laminar (filosilicatos) y en otros casos con formas de fibras, 2) pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 micras), y 3) las sustituciones isomórficas en las láminas que dan lugar a la aparición de carga en las mismas. Las dos primeras características producen un valor elevado de la superficie específica de estos materiales (10-800 m^2/g), y a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, entre los que el más importante es el agua. Las consecuencias inmediatas son el comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y el hinchamiento o "swelling", con el desarrollo de interesantes propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Una propiedad muy importante de las arcillas es la del *intercambio iónico*. Como se ha indicado al hablar de la estructura de los filosilicatos y según demuestran diversas técnicas electrocinéticas, la mayoría de los minerales de la arcilla están cargados negativamente, por lo que la mayor parte del intercambio implica a los cationes que compensan estas cargas negativas. La carga negativa de un mineral de la arcilla se puede originar por sustituciones isomórficas en su estructura y por reacciones superficiales en los bordes y zonas de rotura de los cristales. Las proporciones de carga de

diferente origen varían de un mineral a otro y, así como, las cargas originadas en los bordes de los cristales es la causa principal de la capacidad de cambio catiónico de la caolinita, las sustituciones en la estructura lo son en el caso de las esmectitas. Los valores de esta propiedad medidos en miliequivalentes por 100 g de arcilla seca, varían desde 3-15 para las caolinitas, a 10-40 para las ilitas y cloritas, y hasta 80-150 para las esmectitas.

Una de las características más importante de las esmectitas es que, dependiendo de la energía de hidratación de los cationes interlaminares, éstos pueden estar intercalados con una, dos, tres o más capas de hidratación. La distribución de las capas de agua en las esmectitas puede ser mezclas regulares o irregulares de diferentes formas hidratadas y depende de la humedad relativa a la que está expuesta la muestra y la energía de solvatación del catión. Como la interacción entre las láminas se hace mediante los cationes intercalados, la tendencia de estos materiales es la de presentarse en estructuras de bajo ordenamiento, obteniéndose su estructura normalmente por difracción de rayos X.

Otra propiedad importante de las arcillas es que no sólo pueden fijar cationes sobre sus superficies o en posiciones intracristalinas, sino que a menudo pueden presentar moléculas orgánicas como especies adsorbidas. Esto hace que las arcillas puedan ser vehículos para el transporte de moléculas orgánicas, lo que lleva a aplicaciones de gran interés y actualidad, tales como las relacionadas con problemas farmacológicos y medioambientales. Muchos problemas de contaminación ambiental están determinados por la manera en que interaccionan los contaminantes con las superficies de los componentes de la fracción arcilla. Los minerales de la arcilla pueden actuar como transportadores y reguladores de nutrientes como K, Na, Ca, etc., y contaminantes tales como los metales Zn, Pb, Cd, Cu, etc., a cuyas superficies están frecuentemente adsorbidos. Por ello la dispersión de los contaminantes en el ambiente depende de los procesos que controlan la dispersión y acumulación de los sedimentos de grano fino. Los efectos tóxicos potenciales y la biodisponibilidad de los contaminantes dependen de cómo son retenidos en el material arcilloso y de cómo puede alterarse esta adsorción por cambios en el ambiente químico, tales como los de pH y Eh, ya sea durante el transporte o bien después de su decantación y depósito.

Entre los diversos minerales de la arcilla destacan por la variedad de sus aplicaciones la caolinita, las esmectitas y los minerales fibrosos, sepiolita y palygorskita. Aunque todos ellos poseen las características estructurales comunes a los filosilicatos, tales como la presencia de unidades modulares constituidas por capas tetraédricas y octaédricas ensambladas para formar láminas, presentan diferencias relativas a la organización de estas capas y a su número por unidad estructural laminar, así como en sus composiciones químicas. Como consecuencia de estas diferencias muestran propiedades distintas.

Las características importantes relativas a las aplicaciones de los minerales de la arcilla citados son: el tamaño y la forma de sus partículas, la actividad superficial, el área superficial, la carga superficial y otras propiedades específicas para aplicaciones particulares, tales como la viscosidad de sus suspensiones en agua, el color, la plas-

ticidad, las resistencias de las pastas antes y después de la cocción, la adsorción, la abrasión y el pH. Conviene resaltar que en todas las aplicaciones los minerales de la arcilla desempeñan una función y no son componentes inertes del sistema.

Considerando todas las características descritas podríamos concluir que las arcillas constituye la materia prima perfecta para producir multitud de materiales, debido a que es *abundante, versátil, ubícua, asequible* y *modificable.*

Dentro del amplio campo de investigación de las aplicaciones de las arcillas vamos a detenernos, por ser al que hemos dedicado gran parte de nuestra actividad investigadora, al de las *interacciones arcilla-compuesto orgánico* y en particular a las interacciones de arcillas con compuestos orgánicos de interés farmacológico y de las arcillas con moléculas usadas como plaguicidas, en este último caso, de su papel en la dinámica de estas moléculas en el medioambiente, y de su uso para recuperación de suelos contaminados y protección tanto de los vegetales como del medioambiente.

4. LAS ARCILLAS EN FORMUILACIONES FARMACÉUTICAS

La formulación de un producto químico en un determinado preparado farmacéutico es un paso clave del que depende la efectividad y seguridad del producto desde el punto de vista comercial. Para conseguir una formulación adecuada es necesario conocer no solo la naturaleza del fármaco sino la de los excipientes, es decir, de aquellos ingredientes que imprimen al producto las propiedades física y químicas deseadas [1].

Las arcillas tienen dos vias preferentes de administración: la oral y la tópica. En cada una de ellas, las arcillas pueden usarse como principio activo "per se", en protectores intestinales y dermatológicos, ejerciendo su acción en el tracto gastroinstentinal, o sobre la piel, debido a su gran capacidad de adsorción, y como co-adyuvante o excipiente inerte en lubricantes, comprimidos, emulgentes, etc., basándose en sus excelentes propiedades reológicas.

Considerando exclusivamente las propiedades adsorbentes de las arcillas, se han utilizado con multitud de fines: laxantes, antidiarréicos, cosméticos, etc. El uso de algunas arcillas en particular, como la palygorskita (atapulgita) ha sido tan amplio que ha llegado a hablarse en círculos médicos de gastropulgita y pulgiterapia, habiéndose utilizado esta arcilla para contrarrestar los efectos secundarios producidos por tratamientos antireumáticos como úlceras, hemorragias, etc., tras el uso prolongado de corticosteroides, aspirina, etc. Por otra parte; la aplicaciön de arcillas sobre el cuerpo con fines terapéuticos (fangoterapia) es una técnica muy antigua que disfruta actualmente de una amplia difusión. Se habla de "geoterapia" cuando se emplean arcillas mezcladas con agua normal, y el producto se aplica inmediatamente, como ocurre con las mascarillas faciales. Cuando se habla de "peloides" se refiere al producto resultante de la mezcla entre una fase líquida (aguas minero-medicinales, marinas o salobres en general), una fase sólida inorgánica (normalmente minerales de la arcilla) y otra orgánica (algas, diatomeas, protozoos, bacterias, etc.) que se aplica tópicamente en forma de cataplasmas o baños. Una variedad de estos usos son los "parafangos" que consisten en una mezcla

de arcilla y parafina, cuyo uso está muy extendido en los balnearios Hoy en dia se está realizando investigaciones en todo el mundo para ampliar el conocimiento y uso de las arcillas en Farmacia, Cosmética y Balnearios [2-6].

Se ha indicado [1] que las interacciones entre arcilla y fármaco pueden afectar la acción de éste en forma positiva o negativa desde el punto de vista curativo. Es decir, estas interacciones pueden usarse para obtener productos de liberación sostenida (slow-release) o mejorar las propiedades organolépticas del preparado, y en general, para que cumplan unos objetivos deseados. Por otro lado, estas interacciones pueden dar lugar a cambios en las propiedades del producto activo por degradación, bioasimilación, etc., debido a reacciones incontroladas en la superficie de las arcillas empleadas. Cuando se usan las arcillas basándose en sus propiedades físicas, con objeto de mejorar aspectos tales como viscosidad de suspensiones o desintegración de tabletas, se olvida con frecuencia la reactividad superficial de las mismas, produciéndose en muchas ocasiones efectos colaterales indeseables. El conocimiento de la estructura y propiedades fisicoquímicas de las arcillas es fundamental para entender estas interacciones y prever los efectos positivos o negativos de las mismas en relación con los fines para los que fueron diseñadas las formulaciones.

Las consideraciones anteriores son válidas para los preparados que vayan a administrase tanto por vía tópica como vía oral. No obstante, existen condiciones fisiológicas distintas según el uso, siendo en las de vía oral donde existen más restricciones para el adecuado uso de las formulaciones.

4.1. Administracion por via oral

Las formulaciones que se administran por vía oral tienen como primer lugar de residencia el estómago, donde el pH es aproximadamente 2 y un tiempo de 15-60 minutos, conocido como tiempo de residencia gástrico. El pH del intestino, a donde pasará a continuación el preparado, aumenta gradualmente hasta pH 6. Por tanto, las experiencias *in vitro* deberán realizarse teniendo en cuenta estas condiciones. Estas circunstancias son especialmente importantes cuando se emplean arcillas en preparados farmacéuticos, puesto que es bien conocido que las arcillas son generalmente inestables en condiciones muy ácidas. En el caso de la montmorillonita los protones atacan la estructura originando la disolución de cationes magnesio, calcio y aluminio, pudiendo estos cationes proceder de posiciones superficiales de cambio. Similares resultados se han encontrado en caolinita, sepiolita y paligorskita.

4.2. Naturaleza de las interacciones arcilla-farmaco

Teniendo presente las propiedades superficiales de las arcillas, las interacciones de éstas con productos activos orgánicos pueden dividirse en dos grandes grupos: aquellas en las que la concentración del fármaco en solución disminuye debido a las propiedades

adsorbentes de la arcilla, y otras que tienen lugar como consecuencia de la interacción entre el fármaco y la superficie de la arcilla, después de adsorberse.

El fármaco puede encontrase al estar en presencia de una arcilla con diferentes situaciones: 1) una alta concentración de protones en la superficie de la arcilla debido a fuerzas electrostáticas entre protones y la carga negativa de la superficie, 2) cationes como Fe (III) presentes debido a sustituciones isomórficas, 3) cationes cambiables, como el calcio, que neutralizan la carga negativa procedente de las sustituciones isomórficas. La presencia de éstos u otros cationes puede catalizar reacciones de degradación del fármaco, o puede dar lugar a la formación de complejos fármaco-arcilla.

4.3. Estudio in vitro de interacciones farmaco-arcilla

Una vez caracterizadas las sustancias que van a interaccionar el proceso se estudia, como en los casos compuesto orgánico-arcilla en general, obteniendo la isoterma de adsorción, con objeto de calcular la cantidad de fármaco adsorbido por la arcilla y aproximarse indirectamente al mecanismo de adsorción. Asimismo, es conveniente realizar un estudio cinético de la interacción. En el caso de arcillas hinchables, el estudio por difracción de rayos X puede ayudar a interpretar la posición y número de capas de moléculas que, en su caso, entren en el espacio interlaminar. Por otro lado la espectroscopía infrarroja puede suministrar información del mecanismo de adsorción, observando las posibles perturbaciones en la vibración de los grupos funcionales de la molécula adsorbida.

Si bien el estudio de la interacción del fármaco y la arcilla deben seguirse al menos por las técnicas anteriores, el proceso de desorción es en estos casos de suma importancia. El fármaco debe liberarse de la arcilla en el momento deseado para ejercer su acción farmacológica. Por tanto, el proceso de desorción es el parámetro controlante de la eficiencia de la formulación.

Como se dijo anteriormente, tras una administración oral el complejo fármaco-arcilla se encuentra con un gradiente de pH en la región de absorción del tracto gastrointestinal que varía de pH 2, en el estómago, a pH 6 en el intestino delgado. Además, existirá un efecto de dilución por el fluido gástrico acuoso y un aumento de la fuerza iónica debido al fluido intestinal. Por tanto, la arcilla a usar deberá seleccionarse de forma que adsorba el fármaco por el mecanismo apropiado para que éste, posteriormente, se desorba en la zona deseada del tracto gastrointestinal.

Vamos a ilustrar lo anteriormente expuesto con diversos ejemplos:

La adsorción de especies protonadas de bases débiles por intercambio catiónico y de especies neutras por adsorción física se ha utilizado, como en el caso del sulfato de anfetamina, para la formación de complejos en los que se produzca una absorción sistemática prolongada del fármaco por el organismo, debido a la liberación lenta del fármaco [7].

El antibiótico clindamicina es una base débil que no se desorbe por lavado con agua a pH 2 del complejo que forma con la montmorillonita, pero se desorbe rápidamente

lavando con agua a pH 11, como se ha demostrado por espectroscopía IR [8]. Así pues, una base débil que existe en forma protonada a pH 2 estará fuertemente adsorbida por la arcilla en el estómago, siendo la absorción sistemática muy reducida. No obstante, cuando el complejo abandona el estómago y subir el pH en el instentino, se produce un equilibrio ácido-base que originará la forma neutra del fármaco. Como ésta se adsorbe físicamente a la arcilla se desorberá en el instentino, sobre todo al encontrarse un medio de mayor fuerza iónica en el mismo.

4.4. Efectos superficiales de la arcillas

Una molécula adsorbida en la superficie de una arcilla se encuentra evidentemente en una situación distinta a la que tiene en solución. La velocidad de disolución de un fármaco puede aumentar cuando se adsorbe en una arcilla si las fuerzas de adsorción son más débiles que las fuerzas de atracción intramoleculares en la estructura cristalina del fármaco. Por tanto, el paso a la solución por desorción desde la arcilla ocurrirá más rápidamente que cuando proviene de los cristales del fármaco, como ocurre en el caso de la griseofulvina sola o en presencia de montmorillonita.

Un aspecto a tener en cuenta es el de la formulación de un fármaco susceptible de degración oxidativa en presencia de una arcilla con poder oxidante, debido por ejemplo a su contenido en Fe (III). Tal es el caso estudiado por nosotros [9] al preparar una formulación de uso tópico, para inflamaciones dérmicas, con un corticosteroide, la hidrocortisona, molécula que puede degradar por via oxidativa, y la palygorskita o atapulgita, arcilla usada frecuentemente para mejorar las condiciones de viscosidad de la pomadas.

Con objeto de estudiar el grado de degradación del fármaco en presencia de la palygorskita, se hizo un estudio cinético por cromatografía líquido-líquido, observándose que el fármaco se degrada rápidamente, adsorbiéndose muy débilmente en la arcilla. En el perfil de degradación se observan dos tramos rectos de distinta pendiente, que pueden tratatarse como reacciones de primer orden, a diferencia del unico tramo encontrado cuando el fármaco se degrada en solución acuosa. Como el fármaco está en contacto con la superficie externa de la arcilla, tiene que ser ésta la única responsable de este perfil cinético. El Fe (III) puede ser el responsable de esta degradación y con objeto de comprobar si hay dos tipos de hierro a los que se puede responsabilizar de esta cinética, se estudió la arcilla por resonancia de spin electrónico (RSE). Los espectros obtenidos indican que contiene dos tipos de hierro, uno superficialmente adsorbido, y otro estructural. Así pues, estos dos tipos de hierro pueden ser los responsables de las dos fases de la reacción de degradación, debiendo actuar ambos, pues disminuye la degradación cuando el potencial oxidante de los sitios más externos se va agotando. La responsabilidad del hierro en esta reacción se confirma al extraer el hierro superficial y disminuir la velocidad de degradación del fármaco. Parece, pues, aconsejable que en la formulación de fármacos cuya estabilidad pueda verse afectada por este tipo de reacciones catalíticas, se usen arcillas libres de hierro. Este hecho fue comprobado por

nosotros [10] utilizando el mismo fármaco y una arcilla muy similar a la palygorskita, pero conteniendo muchísimo menos hierro, como es la sepiolita. Se pudo comprobar, por espectroscopía de RSE, este menor contenido de hierro, no habiendo prácticamente ninguno superficialmente adsorbido. En consecuencia, el perfil de la cinética de degradación, indica una disminución inicial de la concentración de hidrocortisona, debido a la adsorción superficial sobre la arcilla y una degradación pequeña y lenta, como consecuencia del menor contenido en hierro de esta arcilla. Así pues, el efecto negativo que ejerce la palygorskita sobre el fármaco (degradación oxidativa), puede evitarse eligiendo la sepiolita como la arcilla mas apropiada, sin que se vean afectados aspectos positivos como el poder de adsorción, viscosidad, etc.

Estos procesos se han visto corroborados por otros trabajos de nuestro grupo [11] al estudiar la estabilidad de otro corticosteroide, la dexametasona, por estas mismas arcillas. Además se ha incluido un nuevo factor en esta complicada reacción, como es el interaccionar un fármaco degradable por oxidación como éste y una arcilla que puede degradarlo y adsorberlo al mismo tiempo, como es la montmorillonita. En el perfil cinético se observa un comportamiento mixto entre sepioloita y palygorskita, es decir, una adsorción instantánea y una degradación en dos etapas.

Se puede concluir pues, que las arcillas pueden suministrar a las formulaciones farmacéuticas propiedades deseables y únicas. No obstante, es absolutamente necesario el examen cuidadoso de la composición de la arcilla y del fármaco, con objeto de obtener los resultados deseados evitando reacciones negativas.

5. INTERACCIÓN ARCILLA–PLAGUICIDA

La otra línea de investigación que hemos desarrollado durante los últimos 25 años es la relacionada con el conocimiento de los mecanismos de interacción de las arcillas con los plaguicidas con objeto de dar una respuesta a los problemas derivados del uso de estas sustancias en agricultura y sus consecuencias medioambientales.

Durante la última década se ha puesto de manifiesto tanto en la literatura especializada como en los medios de comunicación que se ha detectado la presencia de plaguicidas en diversos compartimentos como el suelo, aguas subterráneas y superficiales, sedimentos, aire, alimentos e incluso en tejidos animales. Esta situación se ha visto con gran preocupación debido a los problemas medioambientales originados por el uso de enormes cantidades de plaguicidas y especialmente por aquellas moléculas persistentes y móviles que afectan a los ecosistemas suelo-agua, que entran posteriormente en la cadena trófica. La producción y usos de los plaguicidas siguen creciendo hoy en día a pesar de los esfuerzos realizados por la Administración como son los incentivos a incrementar la Producción Integrada y la Producción Ecológica y las diversas limitaciones de uso que permiten evitar situaciones de riesgo. La ciencia ha contribuido de forma significativa a una cierta disminución de estos impactos negativos, por ejemplo: se ha observado una disminución significativa en la cantidad de herbicidas necesarios para el control de malas hierbas desde 1940, debido al diseño de nuevas moléculas más efectivas usando dosis más bajas [12].

El suelo es el principal sumidero de los agroquímicos que se emplean en la protección de las plantas para controlar o destruir las malas hierbas, insectos, hongos y otras plagas de una forma intencionada. Algunas veces el suelo recibe estos productos químicos de forma accidental como derrames por rotura de sus contenedores, vertidos de residuos industriales, etc. En consecuencia, el suelo juega un papel predominante en el destino final en el medioambiente de estos productos y en la protección de aguas superficiales y subterráneas. El suelo se comporta como un filtro donde muchas de estas moléculas son retenidas, evitando o limitando su arrastre hacia aguas superficiales y su lixiviado a horizontes más profundos y capas freáticas, mientras que son degradadas química o biológicamente. No obstante, el suelo no debe considerarse un sumidero de compuestos químicos o un compartimento con ilimitada capacidad de almacenamiento o como un recurso natural de ilimitado poder de atenuación.

Una vez que el plaguicida es aplicado al objetivo seleccionado (malas hierbas, plagas de plantas, suelo, etc.) la mayoría de estas moléculas alcanza finalmente el suelo directa o indirectamente, por deposición desde las hojas o del aire. Tras entrar en el suelo, los plaguicidas sufren diferentes procesos, fundamentalmente adsorción-desorción, transporte y degradación química y/o biológica [13].

Los procesos mencionados anteriormente son, sin lugar a dudas, dependientes de tres grandes grupos de factores que están asociados, 1°) a las propiedades del suelo (estructura, textura, pH, porcentaje de materia orgánica (MO), contenido en arcillas, actividad microbiológica, etc.), y al manejo del mismo (tradicional, o conservación, mínimo laboreo, sistema de riego, etc.), 2°) a las propiedades del plaguicida (solubilidad en agua, estabilidad al pH y radiación UV, formulación, etc.) y 3°) a las condiciones climáticas (lluvia, temperatura, radiación UV, etc.).

La fracción orgánica del suelo es frecuentemente considerada la predominante en la interacción de los plaguicidas y el suelo. Esta consideración es asumida por los modeladores y especialmente en estudios relacionados con suelos ricos en MO, pero la superficie de los minerales de la arcilla determina, en gran parte el destino de las moléculas orgánicas que llegan al suelo, y por tanto, tienen un importante papel en el comportamiento de los plaguicidas. Los suelos de zonas mediterráneas, áridas y semiáridas son muy pobres en MO, siendo en estos casos la fracción mineral la responsable de las interacciones superficiales de sus partículas coloidales con los plaguicidas. Incluso en suelos y subsuelos normales se pueden esperar importantes contribuciones de la fracción mineral a la interacción de moléculas orgánicas polares o débilmente polares, como algunos plaguicidas, debido al alto porcentaje de la fracción mineral respecto a la fracción orgánica. Es también necesario considerar que ambas fracciones del suelo no se encuentran generalmente aisladas en el mismo, sino formando asociaciones organominerales con superficies muy diferentes de las que tienen por separado, en cuanto a su contribución a los procesos de adsorción se refiere. [14-16].

Así pues, vamos a considerar las interacciones arcilla-plaguicida en el sistema suelo-agua-sedimento desde dos aspectos: las arcillas como componente de los suelos y las arcillas como base de formulaciones para una mejora agronómica y medioambiental del uso de los plaguicidas.

5.1. Plaguicidas

Los plaguicidas de uso agrícola se detectan con frecuencia en aguas naturales y por tanto, son un grupo de contaminantes orgánicos cuya producción y usos debe ser controlado para minimizar problemas ambientales y de salud. Existe una gran correlación entre la cantidad de plaguicida aplicado y la cantidad detectada de los mismos en suelos y aguas. Por otro lado, se ha observado la disminución de la cantidad de nuevos plaguicidas necesaria para controlar algunas plagas. No obstante, es también verdad, que la cantidad de plaguicidas producida no ha disminuido debido al cambio de las prácticas agrícolas que comenzaron en los 90, como son el no laboreo y la agricultura de conservación usadas ampliamente en los países desarrollados y en nuestro pais por el aumento de la agricultura intensiva.

Plaguicida es un nombre genérico que se usa como sinónimo de control de plagas, usándose la mayoría de ellos en prácticas agrícolas. Desde un punto de vista de mercado, la agricultura es el mayor usuario de los plaguicidas (77%) siendo el resto adquirido para usos industriales y actividades comerciales (16%) y para usos domésticos y jardinería (6%). Los tres grupos más importantes son insecticidas, para controlar insectos, herbicidas para el control de malas hierbas y fungicidas para enfermedades de plantas. Existen otros grupos pequeños de moléculas con objetivos específicos como rodenticidas, nematicidas, fumigantes, molusciscidas, y reguladores del crecimiento de plantas. En todo ellos sus propiedades fisicoquímicas son las que determinan su comportamiento en el medio ambiente, principalmente: tamaño molecular, grado de ionización, solubilidad en agua, lipofilia, polarizabilidad y volatilidad [17].

El estudio de la interacción de arcillas y plaguicidas comenzó en la década de los 60 del siglo pasado por investigadores americanos y europeos [18-22], que han sido los verdaderos pioneros en crear las bases científicas del actual conocimiento de este nuevo mundo de la Ciencia Aplicada de las Arcillas.

5.2. El proceso de retencion de plaguicidas

El proceso natural de adsorción por las partículas del suelo, fundamentalmente por los constituyentes de su fracción coloidal, es el determinante de la cantidad de plaguicida que puede alcanzar al organismo a eliminar y la cantidad disponible para otros procesos como volatilización, degradación y lixiviado [23-25]. La retención de plaguicidas por las partículas coloidales del suelo es de gran importancia en los procesos de transporte de estos compuestos por escorrentía y aguas superficiales e incluso por agua subterráneas debido a que esta materia particulada puede actuar como medio de transporte de contaminantes orgánicos desde los puntos de aplicación. [13,23,26-28]. Como se mencionó anteriormente, la materia orgánica ha sido considerada como el factor primordial en relación con la adsorción de plaguicidas orgánicos no polares en sistemas suelos o sedimento/agua [29,30], pero para plaguicidas orgánicos polares el comportamiento no es el mismo [31,32], especialmente en suelos y sedimentos con bajo contenido en carbón orgánico [33-40].

La adsorción de plaguicidas por diversos materiales es también un método usado para su eliminación del agua o su inmovilización en suelos contaminados [41,42] y como base para la preparación de formulaciones de liberación controlada, que puede disminuir su potencial contaminador [43] y puede ser más económico que descomponer plaguicidas no biodegradables en diversos ecosistemas [44]. Recientemente se ha mostrado un creciente interés en el uso de arcillas naturales y modificadas como soporte o vehículos para reducir el lixiviado de herbicidas e insecticidas aplicados al suelo [45-51].

A continuación vamos a comentar en primer lugar las interacciones arcilla-plaguicida y en segundo lugar cómo estas interacciones pueden usarse en la preparación de formulaciones.

5.3. Mecanismos de interacción arcilla-plaguicida

La fracción arcilla del suelo considerada totalmente esto es, como fracción organica y mineral, se ha indicado como responsable de la adsorción de muchos plaguicidas polares [32, 39,52-56]. Sin embargo, los minerales de la fracción arcilla del suelo aumentan su importancia en la adsorción de plaguicidas por suelos, cuando el contenido en materia orgánica es bajo y cuando los plaguicidas son iónicos, ionizables o polares [31]. Para este tipo de plaguicidas hemos encontrado [57] que los coeficientes de variación decrecen cuando se considera la adsorción en función a su fracción arcilla, indicando un comportamiento más homogéneo de la adsorción de plaguicida que cuando se considera el suelo completo,

Para todos los plaguicidas considerados en este estudio los coeficientes de variación fueron mas altos en el caso del coeficiente de adsorción Kd (Kd= plaguicida adsorbido/plaguicida en solución) que en el caso del coeficiente Kclay (Kclay= Kd / %clay x100). Para todos los plaguicidas considerados, la arcilla fue la característica del suelo que correlacionaba con la adsorción de plaguicidas mejor o igual que el contenido en carbón organico o materia orgánica

Los plaguicidas catiónicos pueden adsorberse en las arcillas por intercambio catiónico y el proceso de sorción está dirigido por la interacción entre los cationes y las superficies cargadas de los minerales. [55,58-60]. Los plaguicidas aniónicos,aunque pueden también interaccionar con las arcillas mediante las cargas positivas de los bordes, denominada carga variable, en general están débilmente retenidos por la mayoría de los componentes de suelos o sedimentos debido a la repulsión entre las cargas negativas superficiales de los minerales y los aniones orgánicos [56,61,62]. La capacidad de adsorción de los minerales de la arcilla por los plaguicidas hidrofóbicos se ve considerablemente reducida debido al ambiente altamente hidrofílico creado por el agua de hidratación de los cationes de cambio [21,63]. No obstante, los minerales de la arcilla poseen también "micrositios hidrofóbicos" donde las moléculas de plaguicidas pueden adsorberse, como se ha comprobado con moléculas altamente hidrofóbicas, como el fenantreno [64]. Esta situación ha sido propuesta para el herbicida atrazina que se

adsorbe inicialmente en las esmectitas como especies moléculares en estos micrositios hidrofóbicos en la superficie de siloxanos del mineral [65)]. A la misma conclusión llegamos nosotros [15-16] estudiando la adsorción de simazina y atrazina en componentes coloidales modelo del suelo, habiéndose usado también la teoría de termodinámica de superficies para demostrar la hidrofobicidad de los minerales de la arcilla [66].

La naturaleza de los cationes de cambio de los minerales de la arcilla influye notablemente en el proceso de adsorción. El tipo de catión de cambio adsorbido a la superficie de siloxano de la caolinita determina la adsorción de compuestos nitroaromáticos por su superficie: se ha observado una adsorción significativa en presencia de cationes débilmente hidratados como Cs+, Rb+, K+ o NH4+, mientras que cationes fuertemente hidratados como H+, Na+,Ca2+, Mg2+ o Al3+, impedían una interacción específica [67]. Los ligandos oxígeno en la superficie externa de siloxanos de la caolinita son solo accesibles en presencia de cationes débilmente hidratados. La misma observación fué realizada en estudios de adsorción con otros minerales de la arcilla, como ilita y montmorillonita [68]. Por otro lado, se ha comprobado que la adsorción de moléculas polares en el espacio interlaminar de la montmorillonita por sustitución de moléculas de agua de hidratación de los cationes de cambio se ve facilitada por el pequeño potencial iónico de estos cationes [54,69,70,71,72], puesto que la apertura de las láminas del silicato es mucho más fácil y en consecuencia se facilita la sustitución de las moléculas de agua de hidratación de los cationes de cambio por las moléculas de plaguicida.

Una excepción a esta situación se presenta en el caso de metales como Fe3+ y Al3+, cuya presencia aumenta la capacidad de adsorción de la montmorillonita a través de enlaces coordinados entre los grupos donadores de electrones de la molécula orgánica y los iones metálicos, y a través de la protonación de grupos tales como NH. Esto último fue observado para el herbicida triazínico simazina [15] o con la molécula polar del insecticida imidacloprid [73]. La alta adsorción de estos plagucidas en la montmotmorillonita saturada en Fe se ha atribuido al medio ácido creado por los cationes suturantes, que permiten la protonación de las moléculas de metamitrón, simazina e imidacloprid cerca de la superficie de la montmorillonita y así las moléculas protonadas pueden fácilmente adsorberse en el espacio interlaminar de la montmorillonita por un mecanismo de cambio catiónico. La acidez superficial también induce una posterior hidrólisis de la simazina adsorbida, al facilitarse un ataque nucleofílico por las moléculas de agua [15]. Los oxidos de hierro y ácidos húmicos que suelen recubrir la montmorillonita en suelos parecen favorecer este proceso, puesto que ellos pueden actuar como donadores de protones [15].

5.4. Interacciones de plaguicidas y arcillas modificadas

Debido al carácter hidrofílico y carga negativa de la superficie de las arcillas y en particular de los filosilicatos 2:1, se ha comprobado que son muy buenos sorbentes de plaguicidas catiónicos o altamente polares, pero su capacidad de adsorción de plaguicidas no iónicos y polares poco solubles es normalmente muy baja [21,74,63,75]. La

fuerte hidratación de los cationes de cambio naturales crea un ambiente hidrofílico en la superfice de la arcilla que reduce considerablemente la capacidad de adsorción de las arcillas de compuestos hidrofóbicos. La simple y fácil sustitución de los cationes metálicos de cambio naturales por cationes orgánicos permite el cambio de naturaleza de la superfice del mineral de hidrofílica a hidrofóbica y así se utiliza para mejorar las propiedades adsorbentes de los minerales de la arcilla por compuestos orgánicos hidrofóbicos, incluidos los plaguicidas de esta naturaleza [76,77].

Los cationes orgánicos mas frecuentemente usados para la modificación de las arcillas son los iones de amonio cuaternario [(CH3)3NR]+ o [(CH3)2NR2]+, donde R es un hidrocarburo aromático o alifático. La incorporación de grandes cationes alquilamonio como el octadeciltrimetilamonio (ODA), dioactadecilamonio (DODA) y hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) en los espacios interlaminares de las esmectitas ha dado origen a organoarcillas con una elevada afinidad por plaguicidas neutros [49,78,79] e incluso ácidos [74,76,80-83]. Nosotros [49] hemos encontrado que la adsorción del fungicida no cargado triadimeform por la montmorillonita de Arizona aumenta de 0 a mas del 90% después de modificarla con cationes HDTMAAsí mismo hemos encontrado aumentos en la adsorción de montmorillonita tras su modificación con cationes grandes de alquilamonio de plaguicidas ácidos como el 2,4-D [74,75], imazamox [83], bentazona [80], dicamba [81,82] y picloran [84], especialmente a pH bajos a los que predomina su forma molecular o protonada [83]. Parece que la fase interlaminar formada por los grandes grupos catiónicos alquilamonio funciona como un medio de partición para compuestos orgánicos no iónicos y extraen con gran eficacia estos compuestos del agua [63,76,85].

Las caractrísticas adsorbentes de las organoarcillas formadas usando cationes de amonio cuaternario pequeños, como el tetrametilamonio, son muy diferentes de los anteriores, puesto que los cationes orgánicos existen como especies discretas en la superficie del mineral y no forman una fase de partición [85-88]. En estas organoarcillas, los cationes orgánicos actuan como pequeños pilares no hidratados que propician la apertura de las láminas de la arcilla exponiéndo una cantidad importante de area superficial de siloxanos [88]. La montmorillonita de baja carga modificada con pequeños cationes alquilamonio es particularmente efectiva en la eliminación de moléculas como alaclor, norflurazona y hexazinona de suspensiones acuosas [89,90]. Además del tamaño de la cadena hidrocarbonada, se ha comprobado que la carga superficial del mineral y la cantidad de catión orgánico en la interlámina son los factores que mas influyen en las propiedades de adsorción de las arcillas cambiadas con alquilamonios, por que estos parámetros determinan el agrupamiento de los cationes orgánicos en el espacio interlaminar de la arcilla y por consiguiente el espacio disponible para las moléculas huéspedes de plaguicida [43,63,83,85].

Recientemente hemos avanzado en el estudio de las organoarcillas y su uso como adsorbentes de plaguicidas al modificar selectivamente las arcillas mediante cationes orgánicos con grupos funcionales específicos para maximizar la afinidad del adsorbente por un plaguicida dado. Aunque este concepto ha sido utilizado por nosotros y otros autores [91,92] para desarrollar organoarcillas con mayor afinidad y selectividad que

las arcillas naturales por los cationes metálicos, no existía información sobre como ciertos cationes orgánicos con diferente funcionalidad influían en la adsorción de plaguicidas por organoarcillas. Esta propuesta surgió tras comprobar cómo las moléculas de 2,4-D tras ser adsorbidas en forma molecular, establecían un puente de hidrógeno entre su grupo carbonilo y el protón del catión orgánico, lo que hacía más específica esta interacción [93] Así pues, cationes orgánicos naturales con grupos funcionales apropiados permiten modificar [94] selectivamente la superficie de la arcilla correspondiente para maximizar su afinidad por el plaguicida seleccionado. Por ejemplo, usando L-carnitina y tiamina en la interlámina se modifica la adsorción de simazina probablemente a través de una combinación de efectos estéricos y de funcionalización. Esto sugiere la posibilidad de que mediante la selección de cationes orgánicos funcionalizados se puedan crear un microambiente apropiado en la interlámina para mejorar la afinidad de la arcilla por el plaguicida seleccionado, permitiendo un diseño "dirigido" de la organo arcilla. La conveniencia del uso de cationes orgánicos naturales para este fin puede considerarse particularmente interesante para minimizar el impacto medioambiental del adsorbente.

5.5. Formulaciones arcilla-plaguicida

Los problemas ambientales asociados al uso de plaguicidas, especialmente con el uso de plaguicidas muy móviles, han dado lugar a una preocupación en la sociedad debido al aumento a la presencia de estos agroquímicos en aguas superficiales y subterráneas. Para compensar las pérdidas de plaguicida por fenómenos de transporte y degradación, algunos agricultores aplican dosis mucho mayores que las recomendadas para asegurar el control adecuado de plagas durante un periodo determinado, aumentando de esta forma la posibilidad de contaminación de las aguas por escorrentía y lixiviado [95,96]. Este problema se ve magnificado en el caso de plaguicidas muy solubles, porque en ambos casos aumenta el riesgo de movimiento desde el sitio de aplicación a otros compartimentos [97] o cuando la lluvia ocurre inmediatamente después de su aplicacción como es frecuente en el olivar en Andalucía.

La mayoría de las formulaciones comerciales hoy en dia, liberan en gran parte, el producto activo en una especie fácilmente disponible que es rápidamente liberada al medioambiente [98]. En el caso de plaguicidas muy móviles estas formulaciones pueden originar grandes pérdidas del producto activo inmediatamente después de su aplicación, tras eventos de fuerte lluvia, antes incluso que las moléculas tengan tiempo para difundirse en los agregados del suelo y alcancen los sitios de adsorción en las superficies activas de.las partículas del suelo [50,99]. Como consecuencia de estos hechos, recientemente ha aumentado el interés por reducir las pérdidas de plaguicidas por transporte mediante el desarrollo de formulaciones menos problemáticas, como son las formulaciones de liberación lenta o controlada (slow release), en las que sólo una parte del ingrediente activo está en forma inmediatamente disponible: las moléculas del plaguicida quedan atrapadas o adsorbidas en un soporte o matriz "inerte" y se libera

gradualmente con el tiempo [100]. Los efectos beneficiosos derivados del uso de las formulaciones de liberación lenta incluyen la reducción de la cantidad de plaguicida requerido para el control de la plaga, disminución del riesgo de contaminación ambiental como resultado de las pérdidas por transporte de los mismos (p.e. volatilización y lixiviado), ahorro en mano de obra y energía, al reducirse el número de aplicaciomes necesarias en comparación con las formulaciones convencionales, aumento en la seguridad del aplicador y en general disminución de efectos colaterales [96].

Entre los diversos materiales propuestos como matrices en formulaciones de plaguicidas [101] y debido al mejor conocimiento de las propiedades de los componentes del suelo, se han propuesto el uso de compuestos naturales como arcillas, óxidos de hierro y ácidos húmicos, entre otros [45,46,95,97,98,102-104].

Las arcillas, como ya hemos indicado anteriormente, tienen unas propiedades únicas que las hacen ser, como para otros muchos usos, las candidatas preferidas para estos fines.

Nosotros hemos preparado y ensayado una gran variedad de ellas. Por ejemplo, hemos ensayado [45] el uso de la montmorillonita de Wyoming saturada con Fe (III) para aumentar la afinidad de este mineral por los herbicidas simazina y 2,4-D, preparando complejos que mostraban un reducido nivel de lixiviación del plaguicida comparada con la forma libre del correspondiente herbicida y mantenían su nivel de eficacia. Asímismo, hemos realizado ensayos similares con los herbicidas picloran y hexazinona, este último se ha ensayado en parcelas experimentales [84,90].

No obstante, se ha prestado mucha atención a los tipos de interacción y poca a los factores que controlan la velocidad de liberación y la cantidad liberada de las formulaciones.En particular son muy pocos los estudios validados del efecto de las formulaciones de plaguicidas en organoarcillas bajo condiciones reales de campo.

Uno de los mayores obstáculos de muchas formulaciones arcilla-plaguicida ensayadas ha sido el observar la gran cantidad de plaguicida que no se liberaba de la formulación, lo que no parecía muy adecuado y hubo que reconsiderar. Esto es, hay que considerar conjuntamente la naturaleza de la arcilla, la cantidad y naturaleza de los cationes de cambio, la relación arcilla: plaguicida y el procedimiento seguido para preparar la formulación. Bajo estas consideraciones hemos comprobado [104] que la liberación de fenurón de organoarcillas era inversamente proporcional al poder de adsorción de la organoarcilla y el tiempo de contacto organoarcilla-fenurón. De forma similar hemos preparado formulaciones de hexazinona con hexadeciltrimetilamonio-montmorillonita débilmente unida, que han mostrado una mayor liberación del herbicida de la formulación que cuando se unian fuertemente [90]. Los ensayos posteriores que hemos realizado [105], tanto en el laboratorio como en el campo, con esta formulación han demostrado reunir las condiciones necesarias para retardando la lixiviación del herbicida se mantenga una eficacia herbicida similar a la de su forma libre, mientras que si se preparaba la formulación en las mismas condiciones pero usando montmorillonita cambiada con feniltrimetilamonio el herbicida se liberaba instantáneamente no mostrando propiedades de liberación lenta. Por otro lado, cuando se utilizan proporciones altas de organoarcilla/herbicida la interacción del herbicida con la organoarcilla se

hace más íntima y por tanto se reduce su velocidad de liberación y lixiviación en el suelo. Por tanto, existen posibilidades de seleccionar adecuadamente todas las variables mencionadas con el fin de optimizar el comportamiento de las formulaciones para usos reales.

6. "ARCILLAS ANIÓNICAS"

En la última década se han generado un gran número de publicaciones acerca de la estructura y propiedades de los hidróxidos dobles laminares (HDL). Estos compuestos muestran unas propiedades físicas y químicas sorprendentemente similares a las de las arcillas. Su estructura laminar, su amplia composición química, debido a las diferentes sustituciones isomórficas de los cationes metálicos, su densidad de carga laminar variable, sus propiedades de cambio iónico, su espacio interlaminar muy reactivo, su agua interlaminar y las propiedades reológicas y coloidales, hacen de esta familia de compuestos que se consideren "arcillas aniónicas". Su estructura laminar está íntimamente relacionada con la estructura de la brucita en la que los átomos de Mg están octaédricamente unidos a seis grupos hidoxilos uniéndose estas unidades octaédricas a otras producuciendo láminas bidimensionales [106].

Los HDL tienen una fórmula genérica $[M^{2+}_{1-x} M_x^{3+} (OH)_2] X_{x/n}^{n-} .mH_2O$, donde M^{2+} y M^{3+} representan iones metálicos en sitios octaédricos y X representa el anión interlaminar. Las láminas de estos compuestos están positivamente cargadas debido a la sustitución parcial de los cationes divalentes originales Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn2+, etc., por otros trivalentes como Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, etc. La carga positiva está compensada por aniones inorgánicos como Cl^-, NO^-_3, ClO_4^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, etc., localizados en el espacio interlaminar asociados a cantidades variables de moléculas de agua de hidratación. Tanto la fórmula general como la carga laminar dependerán de la relación M^{2+}/M^{3+} y en consecuencia la capacidad de cambio aniónica de la misma. Precisamente, por esta propiedad y la estructura laminar de estos cristales es por lo que hacen recordar a la arcillas, y por ello se conoce en la bibliografía internacional a estos compuestos como "arcillas aniónicas". La mayoría de estos compuestos no son minerales, puesto que son productos de síntesis, siendo la hidrotalcita el reprentante mejor conocido de ellos, y en el que los aniones de cambio son iones $CO^=_3$, de tal forma que a todos los demás miembros de esta gran familia se les denomina HDL tipo hidrotalcita [107] Una propiedad adicional que prentan la hidrotalcita y sus análogos, a diferencia de las arcillas, es el llamado "efecto memoria", que consiste en que cuando ésta se calcina a 500ºC pierde su estructura laminar pero la mezcla de óxidos resultante, en presencia de agua y especies aniónicas, recupera la estructura original a través de una reacción simple de reconstrucción Esta reacción ofrece una de los aspectos más atractivos de la hidrotalcita como adsorbente de contaminantes orgánicos, pues permite el reciclado y reutilización del adsorbente y la eliminación del contaminante orgánico como CO_2 y agua simultáneamente. Como resultado de lo expuesto anteriormente, los compuestos tipo hidrotalcita actúan como adsorbentes de especies aniónicas mediante dos reacciones

distintas: intercambio aniónico y reconstrucción. Estas propiedades, junto al bajo coste y facilidad de síntesis de estos compuestos laminares, hacen de los mismos uno de los absorbentes inorgánicos más atractivos existentes hoy en dia, junto a las arcillas naturales, para la retención y transporte de especies químicas inorgánicas y orgánicas.

Sólo para establecer un paralelismo con aquellas, vamos a tratar brevemente dos aplicaciones de estos compuestos: farmacológicas y medioambientales.

Las aplicaciones farmacológicas de la hidrotalcita y sus análogos tienen, no obstante, hoy en dia menos desarrollo que las arcillas en este terreno, debido fundamentalmente a su reciente y menor conocimiento de sus características. Estas aplicaciones dependen fundamentalmente del efecto búffer en medio ácido y la propiedad de cambio aniónico.Las primeras investigaciones sobre estos compuestos se realizaron para comprobar sus propiedades como antiácidos y antipépticos asi como absorbentes de fosfatos presente en el intestino [108]. Además de estas propiedades, también se ha sugerido el uso de hidrotalcita como barrera similar a la de la mucosa gástrica. Los recientes avances en técnicas de hibridación están dotando a estos compuestos de un aumento impresionante en sus aplicaciones farmacológicas.

Recientemente [109] se ha mostrado la intercalación reversible de un buen número de agentes de acción cardiovascular y antiinflamatorio en HDL y los resultados muestran como pueden diseñarse estos materiales híbridos fármaco-inorgánico como un nuevo sistema de dosificación del fármaco. Estos estudios se han basado en la presencia en estas moléculas de grupos carboxílicos o derivados carboxilatos que pueden intercalarse por cambio aniónico en los HDL. Como compuesto laminar se ha usado uno de Li-Al, conteniendo Cl- como anión interlaminar, y como fármacos: diclofenac, iboprufen, y otros. Se comprobó la estabilidad de estos aniones intercalados y su liberación a pH 4 ó pH 7, con tiempos de residencia medio de 1 min a 35 min. para la liberación del 50% ó 90% respectivamente, comprobándose su eficacia como formulados de liberación controlada.

Además de las aplicaciones que los HDL pueden tener en el mundo de la Farmacología es fácil entender las múltiples aplicaciones que tienen y pueden tener en Agricultura y Medioambiente. Estos compuestos pueden retener un gran número de contaminantes de los efluentes industriales, aguas residuales y suelos contaminados por procesos de cambio aniónico, adsorción, etc., usando los HDL sin modificar o modificados o los DHL calcinados.

Como ejemplo, comentaremos el papel que juegan en el caso de ciertos contaminantes orgánicos y plaguicidas.

Los fenoles han sido clasificados por la EPA (Environmental Protection Agency) de los EEUU como contaminantes prioritarios debido a su alta toxicidad y su amplio uso. Los nitrofenoles se utilizan en la obtención de colorantes, pigmentos, conservantes, plaguicidas, medicamentos, etc., y el trinitrofenol se encuentra en aguas residuales de fabricación de explosivos. Los fenoles cloro y nitro sustituidos se encuentran en aguas naturales como aniones fenolato solubles. Nuestro grupo ha sido pionero en el estudio de la adsorción del triclorofenol (TCP) y trinitrofenol (TNP) por compuestos tipo hidrotalcita y sus derivados calcinados a 500ºC [110,111-115] en diversas con-

diciones de pH, a distintas concentraciones y relación sólido/líquido, consiguiendo un conocimiento lo bastante amplio como para abordar estos problemas en diferentes condiciones mediombientales.

Respecto a la retención de plaguicidas por "arcillas aniónicas" se ha estudiado la retención de herbicidas de la familia de los fenoxiacéticos (MCPA, 2,4-D y 2,4,5-T) [116]. La adsorción de MCPA ocurre en dos etapas: la primera en la superficie externa y la segunda en el espacio interlaminar, siendo la capacidad de adsorción una función del anión interlaminar originalmente presente. El ión $CO_3^=$ muestra muy baja capacidad de intercambio tanto para el MCPA como para el Imazamox [83]. La adsorción de plaguicidas no polares o hidrofóbicos como triadimeform, linurón, atrazina, acefato y diazinón en estos compuestos es muy baja [117.118]. En el caso de compuestos anfóteros como el glifosato se han observado dos mecanismos diferentes de interacción: adsorción electrostática y cambio de ligando. La adsorción se limita a la superficie y el coeficiente de distribución Kd depende del pH de la solución [119]. La modificación de los HDL por intercalación de surfactantes aniónicos o por reacciones de reconstrucción cambia totalmente sus propiedades adsorbentes, resultando materiales similares a las organoarcillas.

7. NANOTECNOLOGÍA

Desde hace unos años se habla cada dìa mas frecuentemente de Nanotecnología, denominándose así a los procesos que involucran el control y manipulación de materiales a escala de nanometro, para crear nuevos materiales y estructuras que tienen nuevas propiedades debido a su pequeño tamaño. Los materiales multifuncionales convencionales requieren un especial tratamiento para considerar conjuntamente sus propiedades mecánicas y físicas, coste y procesado. No obstante, la combinación de propiedades derivadas de la nanoescala puede obviar estas dificultades tradicionales. La transición de micropartículas a nanopartículas conlleva un cambio en propiedades físicas. Uno de los mayores cambios es el aumento en la relación área superficial/ volumen. Como, evidentemente, el área superficial de la partícula aumenta, la porción de los átomos expuestos en su superficie o cerca de misma, aumenta exponencialmente, creándose muchos mas sitios de enlace, de reacción con moléculas próximas, incrementándose sus propiedades o creándose nuevas.

Un aspecto importante de la nanotecnología es la formación de estructuras ordenadas a nivel de tamaño nano. Los procesos estructurales, como el autoensamblaje y la auto organización originan estructuras complejas, como ocurre en el proceso de la cristalización en la naturaleza. Estos procesos están siendo usados en la nanoestructuración de compuestos laminares

El mundo de los materiales híbridos basados en compuestos laminares inorgánicos como las arcillas y, más recientemente, con los Hidróxidos Dobles Laminares, y compuestos orgánicos, han sido estudiado con gran interés como resultado de las propiedades excepcionales que pueden generarse de los mismos, tambien conocidos como nanocomposites.

La definición de material nanocomposite tiene un amplio significado comprendiendo una gran variedad de sistemas monodimesionales (cadenas de átomos y clusters), bidimensionales (minerales de la arcilla, óxidos metálicos, etc.), tridimensionales (zeolitas) y amorfos, hechos de componentes distintos y mezclados a escalo nano. Las propiedades de estos materiales dependen no sólo de las propiedades de los componentes individuales sino también de su morfología y características de interfases.

Los nanocomposites laminares representa un caso extremo de un composite en el que la interacción de interfase entre las dos fases se optimiza. La ruta de síntesis de un nanocomposite basada en un compuesto inorgánico mineral, depende de que se necesite en su forma final como un híbrido intercalado o exfoliado. En el caso del intercalado, el compuesto orgánico se inserta entre las láminas del mineral de la arcilla de forma que el espacio interlaminar se expande, aunque las láminas mantienen una relación espacial adecuada entre ellas en las que las cadenas poliméricas se alternan con las láminas inorgánicas en una proporción fija en el espacio interlaminar. En una estructura exfoliada las láminas del mineral de la arcilla se han separado completamente y las láminas individuales se distribuyen en la matriz orgánica. En los nanocomposites exfoliados el número de cadenas poliméricas entre láminas son variables. Una tercera alternativa consiste en la dispersión de las partículas de arcilla (tactoides) dentro de la matriz polimérica, aunque este proceso sólo se usa para utilizar la arcilla como filtros convencionales.

Como el espesor de una lámina o plaquita de algunas arcillas es del orden de 1 nm y su tamaño de 75nm a 150nm, éstas se pueden considerar verdaderas nano partículas. La montmorillonita es la arcilla mas usada en la formación de nanocomposite, aunque se usan otras dependiendo de las propiedades finales requeridas, como la hectorita que posee tamaños más pequeños de láminas, y las llamadas arcillas aniónicas sintéticas, tipo hidrotalcita.

En los últimos años se han estudiado intensamente los factores que controlan si un híbrido organo-arcilla en particular puede sintetizarse como estructura intercalada o exfoliada, dado el cambio de propiedades que se experimenta tras estas transformaciones. Estos factores incluyen la capacidad de cambio de la arcilla, la polaridad del medio de reacción y la naturaleza química de los iones de cambio. El aspecto fundamental consiste en la modificación del carácter hidrofilico natural de las arcillas en lipofílico. Estos mecanismos los hemos comentado ampliamnete con anterioridad. Así pues, la elección del ión orgánico para formar el híbrido es determinante para obtener su máxima capacidad de almacenamiento. En el caso de hidrotalcitas el compuesto modificante puede ser un surfactante aniónico comercial.

El primer ejemplo de polimerización in situ fue la síntesis del nanocomposite arcilla-nylon. Otros polímeros usados han sido poliolefinas como el polipropileno, poliestireno, poliuretanos poliimidas, etc.

En el caso particular del uso de los Hidróxidos Dobles Laminares en la obtención de nanocomposites se pueden hacer consideraciones similares a las realizadas con las arcillas. Estos nanocomposites, además de los procedimientos de síntesis enumerados para las arcillas, hay que añadir una ruta adicional que es la que se basa en "efecto

memoria" de los HDL, comentada anteriormente, mediante la cual se reconstruye la estructura laminar sobre el polímero

Así, se ha comprobado la inmovilización de penicilina G en HDL calcinados [120].

Un híbrido hidrotalcita-polietileno se ha empleado como aislante térmico como un film al exhibir más absorción de luz IR que los tradicionales usando talco, encontrando aplicación en los invernaderos

Hasta el dia de hoy no se han incorporado muchos biopolímeros en el espacio interlaminar de los HDL. Uno de ellos ha sido la incorporación del α, ß- aspartato, mediante la condensación del ácido aminosucínico via el intermediato polisuccinimida que se reagrupa para formar el poliaspartato a 220ºC [121].

También se han incorporado biomoléculas y grandes macromoléculas relacionadas con los monofosfatos nucléosidos AMP, CMP, GMP, ATP [122-125]. Los estudios más recientes en este sentido [124] muestran por microscopía confocal de laser de barrido que las nanopartículas neutralizadas pueden introducirse en las células eucariotas mediante fagocitosis o endocitosis. Se ha demostrado el excelente potencial de los HDL como reservorio y medio de transporte de genes y fármacos mediante hibridación con ADN, oligonucleótidos (As-myc), etc. Los monofosfatos nucleósidos como el monofosfato de adenosina AMP, entre otros, y el ácido desoxiribonucléico ADN son biomoléculas negativamente cargadas que pueden incorporarse al espacio interlaminar de los HDL sustituyendo, por ejemplo, a los aniones NO_3^- originales.En ensayos realizados "in vitro" se ha comprobado que estos nanohíbridos atraviesan la pared celular y liberan el ADN, al ser cambiado éste por los iones $CO_3^=$ que se formen por presencia de CO2 en medio ácido. También se ha estudido la intercalación de derivados del ácido fólico tales como el ácido folínico y el metotrexato (MTX), ambas molécula usadas en tratamientos cancerosos [126]. Se ha comprobado que la proliferación inicial de células cancerosas se ve muy grandemente suprimida con tratamiento del híbrido HDL-MTX que con el MTX sólo, demostrándose la eficiencia del HDL no sólo como transportador de la biomolécula sino tambien en su liberación controlada dentro de la célula, con un comportamiento totalmente distinto a los vectores no virales existentes [126].

A la vista de todo lo expuesto, de todo lo que se conoce y no da tiempo de exponer aquí, y de lo que se conocerá en el futuro acerca de las propiedades de las arcillas, no parece una locura pensar que las arcillas tuvieron que ver con el origen de la vida, como se ha argumentado en otras ocasiones.

No podía terminar sin dar las gracias a todas las personas que se han formado y han colaborado o siguen colaborando en nuestro grupo de investigación, en especial a Lucia Cox, Rafael Celis y Mª Jesús Calderón y al grupo de la Prof. Mª Angeles Ulibarri de la Universidad de Córdoba, cuyo esfuerzo, ideas y discusiones me han ayudado durante años y a estar hoy aquí.

Agradezco a todos los asistentes a este Acto la atención prestada. He dicho.

8. BIBLIOGRAFÍA

[1] WHITE J.L. & S.L. HEM (1983). Pharmaceutical aspects of Clay Organic Interactions. Ind.Eng. Chem.Prod.Res.Dev. 22: 665-671.

[2] GALÁN E. (1987) *Proc.Int.Clay Conf.* Denver 1985. (Schultzet al.eds). The Clay Mineral Soc. Bloomington.

[3] GALÁN E., M.J. LISO & M. FORTEZA (1985). Minerales utilizados en la industria farmacéutica. *Bol.Soc.Esp.* Mineralogía 8: 369-378.

[4] CORNEJO J. (1990). Las Arcillas en Formulaciones Farmacéuticas. En E. Galán & M. Ortega (eds.) Conferencias de la IX y X Reuniones de la Sociedad Española de Arcillas: 51-68.

[5] CARRETERO M.I. (2002). Clay minerals and their beneficial effects upon human health: a review. *Appl.Clay Sci.* 21: 155-163.

[6] LOPEZ-GALINDO, A. & C. VISERAS (1994). Pharmaceuticals and cosmetic application of clays. En Wypych & Satyanarayana (eds) *Clay Surfaces: Fundamerntals and Applications:* 267-289. Elsevier. London.

[7] MCGUINITY, J.W. & J.L. LANCH (1977). Sustained release applications of Montmorillonite interactions with Amphetamine Sulfate. *J.Pharm.Sci.* 66: 63-66.

[8] PORUBCAN, L.S., C.SERNA, J.L.WHITE & S.L. HEM (1978). Mecahnisms of adsorption of Clyndamicine and Tetracycline by Montmorillonite. *J.Pharm.Sci.* 67: 1081-1087.

[9] CORNEJO, J., M.C. HERMOSIN., J.L. WHITE., G.E. PECK & S.L. HEM (1980). Oxidative degradation of Hydrocortisone in the presence of Attapulgite. *J.Pharm.Sci.* 69: 945-948.

[10] CORNEJO J, M.C. HERMOSIN, J.L. WHITE, J.R. BARNES & S.L. HEM (1983). Role of Ferric Iron in the oxidation of Hydrocortisone by Sepiolite and Attapulgite. *Clays and Clay Minerals* 31:109-112.

[11] FORTEZA, M., E. GALÁN & J. CORNEJO (1989) Interaction of dexamethasone and montmorillonite: Adsorption-desorption. Applied Clay Sci. 4:437-448.

[12] NASH, R.G. & A.R. LESLIE (1991). Groundwater Residues Sampling Design, American Chemical Society, Washington D.C.

[13] CORNEJO, J., P. JAMET & F. LOBNIK (2000). Introduction. En J. Cornejo & P. Jamet (eds.) *Pesticide/soil interactions: Some current research methods.* INRA, Paris.

[14] CORNEJO, J. & M.C. HERMOSÍN (1996). Interaction of humic substances and soil clays. En A. Piccolo (ed.) *Humic Substances in Terrestrial Ecosystem:* 595-624. Elsevier, Amsterdam.

[15] CELIS, R., J. CORNEJO, M.C. HERMOSIN & W.C. KOSKINEN (1997). Sorption of Atrazine and Simazine by Model Soil Colloidal Components: Sorption on Single model sorbents. *Soil Sci. Soc. Am.* J. 61: 436-443.

[16] CELIS, R., J. CORNEJO, M.C. HERMOSIN & W.C. KOSKINEN (1998).Sorption of Atrazine and Simazine by Model Associations of Soil Colloids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62: 165-171.

[17] B. GEVAO, K.T. SEMPLE & K.C. JONES (2000). Bound Pesticides residuesin soils: a review. *Environ. Pollution* 108: 3-14.

[18] CRUZ, M., J.L. WHITE & J.D. RUSSELL (1968). Montmorillonite-s-triazines interactions. *Israel J. Chem.* 6: 315-325.

[19] J.B. WEBER (1970). Mechanisms of adsorption of s-triazines by clay colloids and factors affecting plant availability. *Res. Rev.* 32: 93-180.

[20] BAILEY, G.W. & J.L. WHITE (1970). Factors influencing the adsorption,desorption and movement of pesticides in soils. *Res. Rev.* 32: 92. 29.

[21] MORTLAND, M.M. (1970). Clay-organic complexes and interactions. *Adv. Agronomy.* 22: 75-117.

[22] WHITE, J.L. (1970). Bound and Conjugated Pesticide Residues: Clay-particle interactions, Kaufman et al. (eds.), ACS Symposium Series. Washington.

[23] MCARTHY, J.F. & J.M. ZACHARA (1989). Subsurface transport of contaminants: Mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminats. Environ. Sci. Technol. 23: 496-502.

[24] BECK, A.J., A.E.J. JOHNSTON & K.C. JONES (1993). Movement of nonionic organic-chemicals in agricultural soils. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 23: 219-248.

[25] CORNEJO, J. & P. JAMET (2000). *Pesticides/soil interactions: Some current research methods,* INRA, Paris.

[26] HERMOSÍN, M.C., J. CORNEJO, J.L. WHITE & F.D. HESS (1982). Bioavailability of triazines adsorbed on montmorillonite *J. Agric. Food Chem.* 30: 728-733.

[27] HERMOSÍN, M.C., P. MARTÍN. & J. CORNEJO (1993). Adsorption mechanisms of Monobutyltin in Clay Minerals. *Environ. Sci. Technol.* 27: 2606-2611.

[28] COX, L., M.C. HERMOSÍN, W.C. KOSKINEN & J. CORNEJO (2001). Interaction of imidacloprid with organic and inorganic exchanged smectites. *Clay Miner.* 36: 267-274.

[29] KARICKHOFF, S.W., D.S. BROWN & T.A. SCOTT (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13: 241-248.

[30] CHIOU, C.T. (1989). *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils.* B.L. Sawney et al. (Eds.), SSSA Special Publication 22, ASA and SSSA, Madison.

[31] MINGELGRIN, U. & Z. GERST (1983). Reevaluation of partitioning as a mechanism of nonionic chemical adsorption in soils. *J. Environ. Qual.* 12: 1-11.

[32] BRINKMAN, U.A.T. (1995). On-line monitoring of aquatic samples. *Environ. Sci. Tecnol.* 29: 79-84.

[33] REDDY, K.S. & R.P. GAMBRELL (1987). Factors affecting the adsorption of 2,4-D and methyl parathion in soils and sediments. *Agric. Ecosyst. Environ.* 18: 231-241.

[34] CALVET, R. (1989). Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Persp.* 88: 145-177.

[35] ROY, W.R. & I.G. KRAPAC (1994). Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon geologic materials. *J. Environ. Qual.* 23: 549-556.

[36] LAIRD, D.A., P.Y. YEN, W.C. KOSKINEN, T.R. STEINHEIMER and R.H. DOWDY (1994). Sorption of atrazine on soil clays components. *Environ. Sci. Technol.* 26: 1054-1061.

[37] ROLDÁN, I., M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (1993). Tryciclazol retention by soils. *Sci. Total Environ.* 132: 217-228.

[38] COX, L., M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (1995). Adsorption and desorption of the herbicide thiazafluron as a function of soil properties. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 58: 305-314.

[39] L. COX, M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (1996). Sorption of Metamitron on Soils with Low Organic Matter Content. *Chemosphere* 32: 1381-1400.

[40] FERNANDES, M.C., L. COX, M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (2003). Adsorption-desorption of metalaxyl as affecting dissipation and leaching in soils: role of mineral and organic components. *Pest Manag. Sci.* 59: 545- 552.

[41] YELVERTON, F.H., J.B. WEBER, G. PEEDIN & W.D. SMITH (1990), Pub. AG-442 *Agricultural Extension Service North Carolina State University,* Raleigh, NC.

[42] WAGNER, J., H. CHEN, B.J. BROWNAWELL & J.C. WESTALL (1994). Use of cationic surfactants to modify soil surfaces to promote sorption and retard migration of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 28: 231-237.

[43] PARK, D.J., W.R. JACKSON, I.R. MCKINNON & M. MARZHALL (1999). *Controlled-Release Delivery Systems for Pesticides.* H.B. Scher (eds.), Marcel Dekker Inc, New York.

[44] LAGALY, G. (2001). Pesticide-clay interactions ans formulations. *Appl. Clay Sci.* 18: 205-209.

[45] MARGULIES, L., T. STERN & B. RUBIN (1994). Slow-release of s-ethyl depropyl carbamothioate from clay surfaces. *J. Agric. Food Chem.* 46:1223-1227.

[46] GONZÁLEZ-PRADAS, E., M. FERNÁNDEZ-PÉREZ, M. VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, F. MARTÍNEZ-LÓPEZ & F. FLORES-CÉSPEDES (1999). Use of bentonite and humic acid as modifying agents in alginate-based controlled release formulations of imidacloprid. Pestic. Sci. 55: 546-552.

[47] M.C. HERMOSÍN, J.P. AGUER, J. CORNEJO & M.J. CALDERÓN (2000). The 11th International Clay Conference "Clays for our future". Book of Abstracts, Ottawa, 1997.

[48] EL-NAHHAL, Y., S. NIR, T. POLUBESOVA, L. MARGULIES & B. RUBIN (1998).Leaching phytotoxicity and weed control of new formulations of alachlor. *J. Agric. Food Chem.* 46: 3305-3313.

[49] CELIS, R., W.C. KOSKINEN, M.C. HERMOSÍN, M.A. ULIBARRI & J. CORNEJO (2000). Triadimefon interactions with organoclays and organohydrotalcites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 36-43.

[50] COX, L., R. CELIS, M.C. HERMOSÍN and J. CORNEJO (2000). Use of natural soil colloids to retard simazine and 2,4-D leaching in soil. *J. Agric. Food Chem.* 48: 93-99.

[51] NENNEMANN, A., Y. MISHAEL, S. NIR, B. RUBIN, T. POLUBESOVA, F. BERGAYA, H. VAN DAMME & G. LAGALY (2001). Clay-based formulations of metolachlor with reduced leaching. *Appl. Clay Sci.* 18: 265-3313.

[52] HERMOSÍN, M.C. & J. CORNEJO (1989). Assesing soil factors related to pesticide adsorption by soils. *Toxicol. Environ. Chem.* 25: 45-55.

[53] COX, L., M.C. HERMOSIN & J. CORNEJO (1993). Adsorption of methomyl by soils of Southern Spain and soil components. *Chemosphere* 27: 837-849.

[54] COX, L., M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (1995). Adsorption mechanisms of thiazafluron in mineral soil clay components. *Europ. J. Soil Sci.* 46: 431-438.

[55] BARRIUSO, E., P. BENOIT & V. BERGHEAUD (1994). *Environmental Behavior of Pesticides and Regulatory Aspects: Role of soil fractionation in retention and stabilisation of pesticides in soils,* A. Copin et al.(eds), COST 66 ACTION, European Study Service, Belgium.

[56] SANCHEZ-MARTIN, M.J., L.R. LORENZO, T. CRISANTO, M. ARIENZO, & M. SANCHEZ-CAMAZANo (1995). Influence of soil propertiesin the adsorption and mobility of metamitron. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26: 3243-3259.

[57] HERMOSÍN, M.C., J. CORNEJO & L. COX (2000). Calculation and validation of Kclay as predictor for polar or ionic pesticides. En J. CORNEJO & P. JAMET (eds.), *Pesticide/soil interactions: Some current research methods.* INRA, Paris.

[58] HERMOSÍN, M.C. & J.L. PÉREZ-RODRIGUEZ (1981). Interaction of chlordimeform with clay minerals. *Clays & Clay Miner.* 29: 143-152.

[59] G. LAGALY (1986). Development of ionic polymers, vol. 2: Smectitic clays as ionic macromolecules. A.D. Wilsom & H.J. Prosser (eds.), Elsevier, London.

[60] SEZER, G.A., A. G. TÜRKMENOLU & E. H. GÖKTÜRK (2003). Mineralogical and sorption charasterictics of Ankara clay as a landfill liner. *Appl. Geochem.* 18: 711-717.

[61] FONTAINE, D.D., R.G. LEHMANN & R.J. MILLER (1991). Soil adsorption of neutral and anionic forms of a sulfonamide herbicide flumatsulam. *J. Environ. Qual.* 20: 759-762.

[62] WAUCHOPE, R.D., T.M. BUTTLER, P.W.M. HORNSBY, A. BECKERS, A. & J.P. BURT (1992). The SCS ARS CES pesticides properties database for environmental decision making. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123:1-155.

[63] JAYNES, W.F. & G.F. VANCE (1996). BTEX sorption by organo-clays.Cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60:1742-1749.

[64] HUNDAL, L.S., M.L. THOMPSON, D.A. LAIRD & A.M. CARMO (2001). Sorption of phenantrene by reference smectites. *Environ. Sci. Technol.* 35: 3456-3461.

[65] LAIRD, D.A. (1996). Interaction between atrazine and smectites surfaces. *ACS Symp. Ser.* 630: 86-100.

[66] VAN OSS, C.J. & R.F. GIESE (1995). The hydrophilicity and hydrophobity of clay minerals. *Clays & Clay Miner.* 43: 474-477.

[67] HADERLEIN, S.B., S.B. & R.P. SCHWARZENBACH (1993). Adsorption of substituted nitrobenzenes nitrophenols to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 27: 316-326.

[68] HADERLEIN, S.B., K.W. WEISSMAHR & R.P. SCHWARZENBACH (1996). Specific adsorption of nitroaromatics: Explosives and pesticides to clay minerals. *Environ. Sci. Technol.* 30: 612-622.

[69] SÁNCHEZ-MARTÍN, M.J. & M. SÁNCHEZ-CAMAZANO (1987). Adsorption of chloridazone by montmorillonite. *Chemosphere* 16: 937-944.

[70] COX, L., M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (1994). Interaction of Methomyl with montmorillonite. *Clay Minerals* 29: 767-774.

[71] FUSI, P., M. FRANCI & G.G. RISTORI (1989). Interactions of isoxaben with montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 4: 235-245.

[72] BOSETTO, M., P. ALFAIOLI & P. FUSI (1993). Interaction of alachlor with homoionic montmorillonite. *Soil Sci.* 155:105-113.

[73] COX, L.,W.C. KOSKINEN, R. CELIS, P.Y. YEN, M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (1998). Sorption of Imidacloprid on soil clay mineral and organic component. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62: 911-915.

[74] HERMOSÍN, M.C. & J. CORNEJO (1993). Binding mechanism of 2,4-dichloro phenoxy acetic acid by organo-clays. *J. Environ. Qual.* 22: 325-331.

[75] HERMOSÍN, M.C. & J. CORNEJO (1992). Removing 2,4-D from water by organo-clays. *Chemosphere* 24:1493-1504

[76] BOYD, S.A., S. SHAOBAI, J.F. LEE & M.M. MORTLAND (1988). Pentachlorophenol sorption by organoclays. *Clays Clay Miner.* 36: 125-130.

[77] LEMKE, S.L., P.G. GRANT & T.D. PHILLIPS (1998). Adsorption of zearalenone by organophilic montmorillonite clay. *J. Agric. Food Chem.* 46: 3789-3796.

[78] AGUER, J.P., M.C. HERMOSÍN, M.J. CALDERÓN & J. CORNEJO (2000). Fenuron sorption on the homoionic natural and modified smectites. *J. Environ. Sci. Health* B 35: 279-296.

[79] COX, L., W.C. KOSKINEN, M.C. HERMOSÍN, J. CORNEJO & E.L. ARTHUR (2002). Sorption of two new sulfonylaminocarbonyltriazolinone herbicides and their metabolites or organic and inorganic exchanged smectites. Intern. *J. Environ. Anal. Chem.* 82: 553-560.

[80] CARRIZOSA, M.J., M.J. CALDERÓN, M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (2000). Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazonSci. Total Environ. 247: 285-293.

[81] CARRIZOSA, M.J., W.C. KOSKINEN, M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (2001). Dicamba adsorption-desorption on organoclays. *Appl. Clay Sci.* 18: 223-231.

[82] ZHAO, H., W.F. JAYNES & G.F. VANCE (1996). Sorption of the ionizable organic compound dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) by organoclays. *Chemosphere* 33: 2089-2100.

[83] CELIS, R. W.C. KOSKINEN, A.M. CECCHI, G.A. BRESNAHAN, M.J. CARRIZOSA, M.A. ULIBARRI, I. PAVLOVIC & M.C. HERMOSÍN (1999). Sorption of ionizable pesticide imazamox by organo-clays and organohydrotalcites. *J. Environ. Sci. Health B* 34: 929.

[84] CELIS, R., M.C. HERMOSÍN, L. CORNEJO, M.J. CARRIZOSA & J. CORNEJO (2002). Clay-herbicide complexes to retard picloram leaching in soil. Intern. *J. Environ. Anal. Chem.* 82: 503-517.

[85] JAYNES, W.F. & S.A. BOYD (1991). Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic htdrocarbons adsorption from water. *Clays & Clay Miner.* 39: 428-436.

[86] LEE, J.F., J.R. CRUM & S.A. BOYD (1989). Enhanced retention of organic contaminants by soil exchanged with organic cations. *Environ. Sci. Technol.* 23: 1365-1372.

[87] LEE, J.F., M.M. MORTLAND, C.T. CHIOU, D.E. KILE & S.A. BOYD (1990). Adsorption of benzene, toluene and xylene by 2-tetramethylammonium smectites having different charge densities. *Clays & Clay Miner.* 38: 113-120.

[88] BRIXIE, J.M. & S.A. BOYD (1994). Treatment of contaminated soils with organoclays to reduce the leachable pentachlophenol. *J. Environ. Qual.* 23: 1283-1290.

[89] NIR, S., T. UNDABEYTIA, D. YARON-MARCOVICH, Y. EL-NAHHAL, T. POLUBESOVA, C. SERBAN, G. RYTWO, G. LAGALY & B. RUBIN (2000). Optimization of adsorption ofhydrophobic herbicides on montmorillonite preadsorbed by monovalent organic cationsinteraction between phenyl rings. *Environ. Sci. Technol.* 34: 1269-1274.

[90] CELIS, R. M.C. HERMOSÍN, M.J. CARRIZOSA & J. CORNEJO (2002). Inorganic and organic clays as carriers for slow release of the herbicide hexazinone. *J. Agric. Food Chem.* 50: 2324-2330.

[91] MERCIER, L. & C. DETELLIER (1995). Preparation, characterization and application as heavy metals sorbents of covalents grafted thio funcionalities on the interlamellar surfce of montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.* 29: 1318-1323.

[92] CELIS, R., M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (2000). Heavy metal adsorption by functionalized clays. *Environ. Sci. Technol.* 34: 4593- 4599.

[93] HERMOSIN, M.C. & J. CORNEJO (1993). Binding mechanism of 2,4-dichloro phenoxy acetic acid by organo-clays. *J. Environ. Qual.* 22: 325-331.

[94] CRUZ-GUZMÁN, M., R. CELIS, M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (2004). Adsorption of the Herbicide Simazine by Montmorillonte Modified with Natural Organic Cations. *Environ. Sci. Technol.* 38,180-186.

[95] GERSTL, Z., A. NASSER & U. MINGELGRIN (1998). Controlled release of pesticides into soils from clay-polymer formulations. *J. Agric. Food Chem.* 46: 3797-3802.

[96] GERSTL, Z., A. NASSER & U. MINGELGRIN (1998). Controlled release of pesticides into water from clay-polymer formulations. *J. Agric. Food Chem.* 46: 3803-3809.

[97] FERNÁNDEZ-PÉREZ, M., E.GONZÁLEZ-PRADAS, M. VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, F. FLORES-CÉSPEDES & M.D. UREÑA-AMATE (2000).Bentonite and humic acid as modifying agents in controlled release formulations of diuron and atrazine. *J. Environ. Qual.* 29:304-310.

[98] JOHNSON, R.M. & A.B. PEPPERMAN (1998).Release of atrazine and alachlor from clay-oxamide controlled release formulations. *Pestic. Sci.* 53: 233-240.

[99] GISH, T.J., M.J. SCHOPPET, C.S. HELLING, A. SCHIRMOHAMMADI, M.M. SCHNECHER & R.E. WING (1991). Transport comparison technical grade and starch-encapsulated atrazine. *Trans. ASAE* 34:1738-1744.

[100] FERNÁNDEZ-PÉREZ, M., E. GONZÁLEZ-PRADAS, M.D. UREÑA-AMATE, R.M. WILINS & I. LINDRUP (1998). Controlled release of imidaclorpid from a lignite matrix: water release kinetics and soil mobility study. *J. Agric. Food Chem.* 46: 3828-3834.

[101] SCHER, H.B. (1999) *Controlled-Release Delivery Systems for Pesticides*, Marcel Dekker Inc., New York.

[102] CARR, M.E., R.E. WING & W.M. DOANE (1994).Clay as a carrier in starch emcapsulated herbicides prepared by extrusion processing. STARCH/STAERKE 46: 9-13.

[103] EL-NAHHAL, Y., S. NIR, C. SERBAN, O. RABINOVITCH & B. RUBIN (2000). Montmorillonite-phenyltrimethylammonium yields environmentally improved formulations of hydrophobic herbicides. *J. Agric. Food Chem.* 48: 4791-4801.

[104] HERMOSÍN, M.C., M.J. CALDERÓN, J.P. AGUER & J. CORNEJO (2001). Organoclays for controlled release of the herbicide fenuron. *Pest. Manag. Sci.* 57: 803-809.

[105] CELIS, R., G. FACENDA, M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (2005). Assessing factors influencing the release of hexazinone from clay- based formulations. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 85: 1153-1164.

[106] CAVANI, F., F.TRIFIRO & A.VACCARI (1991). Hydrotalcite-type anionic clays.Preparation, properties and applications. *Catalysis Today* 11:173-301.

[107] MIYATA, S. (1983). Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays & Clay Minerals* 3: 305-311.

[108] WHITE, J.L. & S.L. HEM (1975). Effect of carbonate in aluminum hydroxide gel established by Raman and IR analysis. *J. Pharm. Sci.* 64: 468-469.

[109] KHAN, A.I., K. LEI, A.J.NORQUIST & D.O'HARE (2001). Intercalation and controlled release of pharmaceuticals active compounds from layered double hydroxide. *Chem. Commun,* 2342-2343.

[110] ULIBARRI MA & M.C. HERMOSIN (2001). Layered Double Hydroxides in Water Decontamination, In V. Rives (ed.) *Layerd Double Hydroxides:Present and Future.* Nova Science Publishers, NY, 251-284.

[111] HERMOSIN M.C., I. PAVLOVIC, M.A. ULIBARRI & J. CORNEJO (1993). Trichlorophenol Adsorption Layered Double Hydroxides: A potential Sobent. *J.Environ.Sci.Health* A. 28: 1875-1888.

[112] HERMOSIN MC, I. PAVLOVIC, M.A.ULIBARRI & J. CORNEJO (1995). Removal of trinitrophenol from water by a layered double hydroxide. Fresenius Environ. Bull. 4: 41-46.

[113] HERMOSIN M.C., I. PAVLOVIC, M.A. ULIBARRI & J. CORNEJO (1995). Hydrotalicite-like compounds as potential sorbents of TCP and TNP from water. Applied Clay Sci.10: 131-145.

[114] CORNEJO J., R. CELIS, I. PAVLOVIC, M.A. ULIBARRI & M.C. HERMOSIN (2000). Heating and Textural changes in Phenols intercalated Hydrotalcite. Clay Minerals 35: 771-779.

[115] BARRIGA, C., M. GAITÁN, I. PAVLOVIC, M.A. ULIBARRI, M.C. HERMOSIN & J. CORNEJO (2002). Hydrotalcites as sorbent for 2,4,6-trinitrophenol:influence of the layer composition and interlayer ion. J.Mat.Chem. 12: 1027-1034.

[116] INACIO, J., C. TAVIOT-GUÉHO, C. FORAZO & J.P. BESSE (2001). Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides. Applied Clay Sci.18: 255-264.

[117] VILLA, M.V., M.J. SÁNCHEZ-MARTÍN & M. SÁNCHEZ-CAMAZANO (1999). Hydrotalcites and organohydrotalcitesas sorbents for removing pesticides from water. J.Environ. Sci. Health B., 34: 509-525.

[118] CELIS, R., W.C. KOSKINEN, M.C.HERMOSIN, M.A. ULIBARRI & J. CORNEJO (2000). Triadimeform interactions with organoclays and organohidrotalcites. Soil Sci.Soc.Am.J. 64: 36-43.

[119] SÁNCHEZ-MARTÍN, M.J., M.V.VILLA & M. SÁNCHEZ-CAMAZANO (1999). Glyphosate –hydrotalcite interactions as influenced by pH. Clays & Clay Minerals, 47: 777-783.

[120] REN, LHE., D.G. EVANS, X. DUAN & R. MA (2001). Some factors affecting the imm obilization of penicillin G acylase on calcined layered double hydroxides J.Mole. Catalysis B:Enzymatic, 16:65-71.

[121] WHILTON, N.T., P.J. VICKERS & S. MANN (1997). Bioinorganic clays: syntheis and characterization of amino- and polyamino acid intercalated layered double hydroxides. J.Mater.Sci.7: 1623-1629.

[122] CHOY, J.H., S.Y. KWAKPARK, J.S. & Y.J. JEONG (2001). Cellular uptake behavIor of [gamma-P-32) labelled ATP –LDH nanohybrids. J.Mater.Chem.,11: 1671-1674.

[123] CHOY, J.H., KWAK, S.Y., PARK, J.S., JEONG, Y.J. & PORTIER, J. (1999). Intercalative nanohybrids of nucleoside monophosphates and DNA in layered metal hydroxides. *J.Am.Chem. Soc.* 121: 1399-1400.

[124] CHOY, J.H., S.Y. KWAK, Y.J. JEONG & J.S. PARK (2000). Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors. *Angew. Chem. Int.* Ed. 39: 4042-4045.

[125] CHOY, J.H., J.S. PARK, S.Y. KWAK, Y.J. JEONG & Y.S. HAN (2000). Inorganic layered double hydroxides as gene reservoir. *Mol.Crystals and liquid Crystals,* 341: 1229-1233.

[126] CHOY, J.H., J.S. JUNG, J.M. OH, M. PARK, Y.J. JEONG, Y.K. KANG, & O.J. HAN (2004). Layered double hydroxides as an efficient drug reservoir for folate derivatives. Biomaterials 25: 3059-3064.

DISCURSO PRONUNCIADO POR EL ILMO. SR. D. EMILIO GALÁN HUERTOS

Académico Numerario,
en contestación al leído por el
Ilmo Sr. D. Juan Cornejo Suero,
en el Acto de su recepción como Académico
Numerario celebrado el día 26 de marzo de 2007.

Excelentísimas e Ilustrísimas Autoridades que presiden este Acto.
Académicos de la Real Academia Sevillana de Ciencias.
Señoras y Señores.

En la Junta General Extraordinaria de la Real Academia Sevillana de Ciencias celebrada el 26 de Enero de 1993, se aprobó la creación de dos nuevas secciones con los nombres de "Ciencias de la Tierra" y "Tecnología". El 15 de Junio de ese mismo año se procedió a la votación de los primero tres nuevos Académicos para la sección de Ciencias de la Tierra, que habían sido propuestos, de acuerdo con los Estatutos vigentes, el 25 de Mayo. Realizada la votación, los profesores Galán Huertos, Paneque Guerrero y Ruiz Berraquero fueron elegidos Académicos de Número para formar el núcleo inicial de la nueva Sección. Hasta finales del año 1995 no toman posesión los dos primeros Académicos, los profesores Paneque y el que les habla. Mucho más tarde, por motivos justificados, en 1999 toma posesión el Prof. Ruiz Berraquero.

Hoy, más de diez años después de la primera incorporación, toma posesión un nuevo Académico para la Sección de Ciencias de la Tierra. Es para mí un honor el haber sido designado por la Academia para contestar en nombre de la Corporación al Discurso de ingreso del nuevo Numerario. A este honor se añaden tres motivos de satisfacción. El primero que la Sección de Ciencias de la Tierra incorpora por fin a un nuevo miembro. El segundo, que se trate del Prof. Juan Cornejo Suero, un investigador de reconocido prestigio internacional, con el que me une una antigua amistad, y con el que he colaborado y trabajo actualmente en temas de investigación relacionados con el Medio Ambiente. Y el tercero por el tema que ha elegido, que tiene como eje central las arcillas y sus aplicaciones como adsorbentes.

La entrada en la Academia del Prof. Cornejo aumenta la nómina de la Sección de Ciencias de la Tierra, y éste debe ser el comienzo de un crecimiento esperado y necesario para que esta Sección pueda cumplir los objetivos para los que fue creada, llenando espacios propios de las diversas materias que se agrupan bajo

esa denominación y generando un cuerpo de conocimientos que la Real Academia Sevillana de Ciencias necesita.

Parece habitual que en los Discursos de contestación leídos por los Ilustres Académicos de ésta y otras Academias se glose especialmente el currículo del nuevo académico. Permítanme que en esta ocasión no sea exactamente así, porque entiendo que el currículo científico del Prof. Cornejo Suero ya es de sobra conocido en el seno de nuestra Academia y fue valorado positivamente por su calidad científica y trayectoria investigadora. Prefiero entonces abundar más en su dimensión humana y científica, y en la línea de investigación que ambos compartimos desde hace años.

Como decía antes, el Prof. Cornejo ha elegido un tema para su Discurso, que trata sobre las arcillas. Ningún tema podría serme más próximo y querido. Con arcillas empecé a trabajar hace ahora casi cuarenta años, y con arcillas continúo trabajando.

No conozco ningún material tan versátil como las arcillas. Su definición no es fácil. Se trata de una roca compuesta esencialmente por minerales con tamaño de partícula muy fino (del orden la micra), que es normalmente plástica cuando se mezcla con una cierta cantidad de agua y endurece con el secado y el calor. Aunque los minerales mayoritarios en las arcillas son filosilicatos, pueden contener otros minerales que imparten también esas mismas propiedades, como los oxi-hidróxidos de hierro. A este conjunto de minerales se les denomina Minerales de la Arcilla (Guggenheim et al. 2006). Los "minerales asociados" son otros minerales diferentes de los anteriores que no presentan estas propiedades, como la calcita, el cuarzo, o los feldespatos. También están las "fases asociadas", fases no cristalinas independientemente de que impartan o no plasticidad, y la materia orgánica.

El pequeño tamaño de partícula de los minerales de la arcilla, del orden de los nanometros, confiere a las arcillas una alta superficie específica de la que deriva sus propiedades de adsorción y catálisis. Además le proporciona unas propiedades plásticas singulares, que facilitan el moldeo y su aptitud cerámica. Por otra parte, sus características impermeabilizantes las hacen útiles para el revestimiento de pozos y para el sellado de depósitos y el enterramiento de residuos de todo tipo (incluido los radiactivos), como bien documentó en esta Academia el Prof. Trillo en su Discurso de recepción como Académico Numerario en 1994.

Gran parte de la vida se desarrolla sobre materiales arcillosos y, como el Dr. Cornejo ha dicho, probablemente jugó un importante papel en la formación de la materia primigenia. Bernal (1949) fue quien primero sugirió la participación de las arcillas en el origen de la vida, debido a que estos materiales reunían una serie de propiedades, tales como su gran capacidad de adsorción, la habilidad para captar compuestos orgánicos y para polimerizar estructuras, y por absorber la radiación solar y la ultravioleta. Cairn-Smith (1982) razonablemente escribió en su ya clásico libro "Genetic Takeover", que no hay ninguna razón para suponer que necesariamente los orígenes de la vida tuvieran que partir de moléculas orgánicas. Este autor propone que los primeros sistemas vivientes y su evolución química podía haber estado basada en una química diferente a la que conocemos, y propone como candidatos

Las arcillas especiales son aquellas constituidas esencialmente por un mineral de la arcilla: caolines, por minerales del caolín, bentonitas, por esmectitas, sepiolita y palygorskita. Su producción no llega al 10% del total, pero su valor supone el 70%. Son las arcillas empleadas en la industria del papel, para la fabricación de porcelana, de refractarios alumínicos, de lodos de sondeos, de filtros para la decoloración y purificación de vinos, cervezas y zumos, y el tratamiento de aguas residuales, para la pelletización de menas de hierro, moldes de fundición, cosméticos y fármacos, emulgentes, estabilizantes, detergentes, cargas en plásticos y caucho, pigmentos en pinturas, alimentación animal, soportes de catalizadores y de plaguicidas, camas de gatos, absorbentes industriales, aislamiento de vertidos, estabilidad de suelos, pantallas aislantes en ingeniería civil, etc.

A todos estos usos ya clásicos se unen las nuevas tecnologías desarrolladas a partir de la posibilidad de usar arcillas como verdaderos nanomateriales naturales y económicos. Recientemente (2006) ha aparecido un libro, "Handbook of Clay Science", cuyos editores científicos han sido Faïza Bergaya, Benny Theng y Gerhard Lagaly, y en el que hemos participado más de sesenta investigadores en arcillas de todo del mundo, que reúne en sus más de 1.200 páginas todos los usos industriales de las arcillas, desde los clásicos a los más novedosos, aportando una nueva visión de la importancia presente y futura de estos nanomateriales.

Pero nuevos retos esperan a la investigación de arcillas. Los hallazgos en Marte de minerales de la arcilla (Bish et al., 2006; Bibring y Poulet, 2006)) demuestran la existencia de agua líquida sobre Marte en algún momento y el cómo se formaron estos minerales es uno de los nuevos temas para investigar. Por otra parte, la fijación de carbono por suelos, y el secuestro de CO_2 por arcillas y el sellado de reservorios, es otro de los temas emergentes y con gran futuro en los próximos años. Las arcillas además pueden ser nanomateriales útiles para poder preparar materiales con capacidad de autoreplicado, un campo de posibilidades impredecibles, cuyos resultados enlazan con lo anteriormente comentado sobre el papel de las arcillas en el origen de la vida.

* * *

El discurso que acabamos de oír pronunciar al Prof. Cornejo se centra en la utilización de arcillas para la formulación de fármacos, como soporte de plaguicidas, y en la preparación de nanocomposites. Estos tres centros de interés del discurso no son casuales, sino que responden a su evolución en la investigación que ha desarrollado a lo largo de más de treinta años.

El nuevo Académico, natural de Almendralejo (Badajoz), reside desde los catorce años en Sevilla, a donde se trasladó su familia buscando particularmente un ambiente universitario para sus hijos. Su vocación por la Química le viene desde las clases particulares de Química que recibió del farmacéutico de su pueblo, cuando durante un verano le preparó para el nuevo curso de Bachillerato en el que debería cursar esa asignatura por primera vez. El atractivo que siente por esta materia le hace matricularse años más tarde en la Facultad de Ciencias de Sevilla. Al mismo tiempo Juan descubre Sevilla y como a tantos otros que un día llegamos a estas tierras, Sevilla

lo seduce, lo secuestra sin darse apenas cuenta, con sus costumbres, su cultura, su olor, su paisaje y la forma de vida, y ya nunca pensará en dejarla, convirtiéndose en un autentico sevillano, participando y comprometiéndose en muchas de las facetas sociales y culturales de Sevilla y de Alcalá de Guadaíra, donde ha residido muchos años.

Cuando Juan Cornejo termina la Licenciatura en Química entra en el Dpto. de Química Inorgánica, atraído por la fuerte personalidad del Prof. D. Francisco González García. Las dotes pedagógicas del Prof. González García que de forma clara y precisa explica la Química Inorgánica, haciendo que resulte fácil de comprender hasta los temas más complicados, le convencen de que su futuro puede estar en el grupo del Prof. González García.

En ese Dpto. ya están trabajando algunos amigos y compañeros que le animan además a solicitar la realización de la Tesina y posteriormente a pedir una plaza de Ayudante de Clases Prácticas, que sería de Química General, primero, y de Química Inorgánica, un año después. Entre las alumnas a las que imparte docencia práctica está María del Carmen Hermosín, y este encuentro marcará de nuevo su vida, tanto en lo afectivo y familiar, como también en lo científico, porque ambos formarán el núcleo del grupo de investigación que actualmente dirige.

La Tesina la prepara bajo la dirección del entonces Profesor Adjunto, José M. Trillo de Leyva, sobre la actividad catalítica de óxidos metálicos, investigación que continua en su Tesis Doctoral, con el tema "Actividad catalítica de óxidos de la primera serie de transición en la descomposición del ácido acético", trabajo que dirigen los Drs. Trillo y Criado. Es el año 1973 cuando defiende su Tesis Doctoral, que obtiene la Calificación de Sobresaliente "cum laude" por unanimidad, y ya un año antes había logrado una plaza de Colaborador Científico del CSIC.

La plaza de Colaborador Científico marca un nuevo camino en la vida investigadora del Prof. Cornejo que será definitivo, ya que su entrada en el Consejo con dedicación exclusiva le obliga a abandonar la docencia universitaria. Sin embargo su vocación docente la ha mantenido siempre con la participación en distintos cursos de postgrado. De hecho, en la actualidad, es Profesor del Programa "Medio Ambiente y Tecnología de la Producción" que está a cargo del Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola de la Universidad Hispalense.

Cuando se incorpora como Colaborador al Instituto de Edafología y Biología Vegetal de El Cuarto en Sevilla, empieza a trabajar con arcillas y óxidos naturales, componentes propios del suelo, y para profundizar en estos temas realiza una estancia en el Instituto de Química Inorgánica de la Universidad de Munich, con una Beca Postdoctoral de la Deutsche Forschungsgemeinschaft de la República Federal Alemana. En Munich trabaja durante el curso 1973-74 con Prof. M.H.P. Böehm sobre la adsorción de fosfatos en óxidos, investigación que luego continuará en Sevilla con óxidos de titanio y hierro como adsorbentes para distintos compuestos orgánicos.

En 1978 se marcha a la Universidad de Purdue en W. Lafayette, Indiana, acompañado por Mary Carmen con quien se había casado el año anterior. Juan va con una beca Fulbright y como profesor visitante, y en Indiana ambos trabajan con el

Prof. Joe L. White, uno de los pioneros de la mineralogía de arcillas, recientemente fallecido, y con el Dr. Hem, farmacólogo, con los que se inicia en la investigación de arcillas con moléculas orgánicas de interés biológico. Sus investigaciones ponen de manifiesto el papel de la arcilla en las formulaciones farmacéuticas, que actúa sobre el principio activo y no es un mero componente inerte en el preparado. Hasta tal punto puede interaccionar con el principio activo que lo puede degradar haciéndolo inocuo o incluso nocivo. El tema es de gran interés y novedoso. En las investigaciones que realizan comprueban también que en otros casos las interacciones arcilla-fármaco pueden conducir a formulaciones de liberación lenta o retardada del principio activo. El Dr. Cornejo en su Discurso ha ilustrado con detalle estos procesos y su interés actual, con investigaciones que realizó básicamente en los años 80.

Paralelamente, ya en esa década, comienza a trabajar en Química Agrícola y en particular en problemas ambientales derivados de la utilización de los plaguicidas en los suelos. Sus investigaciones más importantes y reconocidas a nivel internacional tratan de la adsorción-desorción de plaguicidas por minerales de la arcilla e hidrotalcita, así como su comportamiento en suelos. El control de plaguicidas y el suministro controlado de los plaguicidas soportados en arcillas, es una de las principales aportaciones del Prof. Cornejo a este tema. Con las experiencias obtenidas se prueba que se puede suministrar al suelo sólo las cantidades necesarias de plaguicidas y de forma ralentizada.

Finalmente en el brillante discurso del Dr. Cornejo se aborda la formulación de nanomateriales con minerales de la arcilla e hidrotalcitas, aprovechando su tamaño nanométrico y su estructura laminar, lo que permite la obtención de nanocomposites sintetizados como híbridos intercalados o exfoliados. Este es uno de los nuevos campos de investigación de las arcillas (nanomateriales naturales) y de sus futuras aplicaciones.

La vida científica del Prof. Cornejo es la de un investigador nato, que ha pasado administrativamente por todos los puestos que el escalafón tiene actualmente en el CSIC, hasta llegar a Profesor de Investigación a la edad de 45 años. Podía citar que tiene numerosos trabajos de investigación publicados en las mejores revistas de su especialidad, participaciones en congresos, conferencias, etc. o sea todo lo que es, era, habitual en la carrera de un investigador. Pero no voy a hacer un currículo en cifras, porque para mi no hay nada más anticientífico y reduccionista que describir la importancia de una persona por números y fechas. Por el contrario quiero resaltar del Dr. Cornejo sus méritos de forma cualitativa. Diré en primer lugar que es una persona dotada para la investigación. Plantea un trabajo con racionalidad y metodología, dejando siempre espacio para los resultados sorprendentes, que son en todo caso los que pueden abrir nuevos horizontes a la Ciencia y sabe discutir con espíritu crítico sus propios datos. Se está formando continuamente. Sabe trabajar en equipo y enseña y aprende de sus discípulos. Hace Ciencia básica y aplicada, y es un buen divulgador científico.

Y todo ello lo hace creando un clima de confianza y de respeto con los compañeros, y ofreciéndoles si es el caso su amistad y ayuda. Porque Juan Cornejo es una persona

afable, atractiva, dialogante, culta, demócrata. En Juan Cornejo hay además de un científico un humanista. Es una persona que se adapta fácilmente a un ambiente determinado sin perder su identidad. Muy al contrario puede llegar a llenarlo con su personalidad y espontaneidad. Su afición por las Bellas Artes le hacen conocedor de la pintura clásica y la vanguardista, de la ópera o la música sinfónica y el cante jondo, del teatro y la literatura actual, etc.

Conocí a Juan Cornejo personalmente en 1982 en Torremolinos durante un Congreso Iberoamericano de Arcillas y desde el primer momento empatizamos. Yo estaba a punto de trasladarme a Sevilla, y desde entonces me ofreció su amistad y ayuda para que la llegada a Sevilla pudiera resultar más fácil. Desde aquel momento en que también conocí a Mary Carmen, entonces embarazada de su segundo hijo, fomentamos unas relaciones que trascendían lo meramente profesional.

Entre los años 84 y 87 codirigimos la Tesis Doctoral de Matilde Forteza sobre la interacción de dexametasona con montmorillonita, palygorskita y sepiolita. Su aporte y experiencia fueron fundamentales. En las discusiones que teníamos probablemente era yo el que más aprendía. En 1984 cuando preparé mi candidatura para Presidente de la Sociedad Española de Arcillas, le pedí que me acompañara como Tesorero. Juntos, y con José Luís Pérez Rodríguez como Secretario, fuimos la base del Comité Organizador de la EUROCLAY´87. El congreso Europeo de Arcillas reunió en Sevilla a más de quinientas personas y fue un gran éxito, aún recordado por muchos de los asistentes. El tiempo que pasamos juntos trabajando en jornadas interminables, nos hizo conocernos mejor, y descubrí la gran calidad humana de Juan Cornejo. Posteriormente hemos seguido nuestras relaciones, participando además en varios proyectos sobre temas de contaminación, y siempre me he sentido cómodo trabajando o en cualquier reunión, por el clima positivo y sereno que crea.

Yo creo por otra parte que los investigadores del tipo de Juan Cornejo se están acabando. Las generaciones posteriores están más funcionarizadas, con lo que de peyorativo tiene esta expresión al aplicarla a un investigador. Hoy los jóvenes investigadores sólo están pendientes del número de publicaciones que son capaces de producir por año en Revistas de alto impacto, intercolaborando en los trabajos más dispares con otros investigadores para multiplicar el número, sin apenas importarles demasiado cuál es su participación, y sin enterarse a veces de los objetivos y aportes del trabajo. Saben que éste es criterio básico para lograr una plaza o un ascenso en su carrera, y abandonan cualquier otro tipo de actividad. Es difícil encontrar a una persona en formación que quiera colaborar en otras tareas que no sean en aquellas que les proporcionen un trabajo que esté publicado en una Revista recogida en el SCI. Nadie quiere ya organizar congresos, dar conferencias divulgativas, publicar en Revistas nacionales, montar una nueva técnica, dar una clase extra, corregir exámenes, revisar un trabajo, formar parte de comisiones, etc. Todo ello se considera una pérdida de tiempo que le distrae de esa carrera dislocada por publicar. Quizás a todo esto hemos contribuido los que hemos tenido responsabilidades en la política científica y formamos parte de tribunales, aunque yo siempre he discrepado de este criterio como base para medir la capacidad de un investigador.

El Prof. Cornejo es todo lo contrario del modelo que acabo describir. Siempre se le encontrará para participar en discusiones y foros científicos, organizar reuniones científicas, escribir artículos en Revistas locales y españolas no incluidas en el SCI, formar parte de tribunales, actuar de editor científico, dar conferencias, preparar proyectos, etc. y a pesar de ello, ha sabido crear un grupo de investigación de excelencia al lado de María del Carmen Hermosín, en cuyo seno hay ya formados colaboradores de una gran valía.

Inclusive el Prof. Cornejo ha tenido también tiempo para ejercer labores administrativas en el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla como Sub-Director, primero entre 1989 y 1990 y 1994-1997, y como Director, después, entre 1998 y 2002.

Por todo ello, ilustres compañeros, creo que la Real Academia Sevillana de Ciencias ha hecho una buena elección con el nuevo Académico. En el Prof. Cornejo encontrará a un Científico de excelencia, a un humanista y a un buen colaborador en las tareas propias de la Institución. Debo finalmente felicitar al Profesor Cornejo Suero porque ha entrado en la Academia y por la altura científica del Discurso que ha pronunciado, y a la Academia por el acierto en esta designación. Agradezco además a todos los asistentes a este Acto la atención con que me han escuchado. He dicho

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERGAYA, F., THENG, B.K.G., LAGALY, G. (2006). Handbook of Clay Science. Elsevier. 1224pp.

BERNAL, J.D. (1949). The physical basis of life. The Proccedings of the Physical Society, Section A, 62, 537-558.

BIBRING, J.P., POULET, F. (2006). Martian clays detected by the Omega/Mars express instrument: claves for the past aqueous history of Mars. Joint Meeting of the Clay Minerals Society and the French Clay Group. Book of Abstract, pp. 37.

BISH, D.L., CAREY, J.W., CHIPERA, S.J., VANIMAN, D.T. (2006). Stability of hydrous minerals under the low-pressure, low temperature of Mars. Joint Meeting of the Clay Minerals Society and the French Clay Group. Book of Abstract, pp. 39.

BLATT, H., MIDDLETON, G.U., MURRAY, R.C. (1980). Origen of Sedimentary Rocks. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J.

BRACK, A. (2006) Clay minerals and the origin of life. In: Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G. (Eds) "Handbook of Clay Science". Elsevier, 379-391.

CAIRNS-SMITH, A.G. (1982). Genetic Takeover. Cambridge University. Press Cambridge.

CALLEN, R.A. (1984) Clays of the palygorskite-sepiolite group: Depositional environment, age and distribution. In: Singer A. and Galán E. (Eds.) "Palygorskite-sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses". Elsevier, 1-37.

ESLINGER, E., PEVEAR, D. (1988). Clay minerals for Petroleum Geologist and Engineers. SEPM Short Course nº 22.

GALÁN, E. (1986). Las arcillas como indicadores paleoambientales. Boletín de la Sociedad Española de Arcillas, 9, 11-22.

GALÁN, E. (1995). La Mineralogía. Algunas cuestiones epistemológicas, estado actual de la investigación y enseñanza en la Universidad de Sevilla. Real Academia Sevillana de Ciencias. Memorias 1995, 157-214.

GALÁN, E. (1996) Algunas consideraciones sobre las arcillas y los problemas medioambientales. En: Sanfeliú T., Boix A. y Jordán M.M. (Eds.) "Ciencia y Tecnología de Recursos Naturales y Medio Ambiente". Consejo Municipal de Cultura. Ayuntamiento de Castellón, 9-29.

GALÁN, E. et al. (1989). Geología de Sevilla y Alrededores y Características Geotécnicas de los SUELOS DEL ÁREA URBANA. AYUNTAMIENTO DE SEVILLA. 255 PP.

GALÁN, E., GONZÁLEZ-LÓPEZ, M., FERNÁNDEZ-NIETO, C., GONZÁLEZ, I. (1985). Clay minerals of Miocene-Pliocene materials at the Vera basin, Almería, Spain. Geological interpretation. Mineralogia et Petrografica Acta, 29A, 259-266.

GUGGENHEIM, S., ADAMS, J.M., BAIN, D.C., BERGAYA, F., BRIGATTI, M.F., DRITS, V.A., FORMOSO, M.L.L., GALÁN, E., TOGURE, T., STANJEK, H. (2006). Summary of recomendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report od the AIPEA Nomenclature Committee for 2006. Clays and Clay Minerals 54, 761-772; Clay Minerals, 41, 863-877.

KUZVART, M., KONTA, J. (1968). Kaolin and lateritic weathering crust in Europe. Acta Universitatis Carolinae, Geol 1-2, 1-19.

MEYBECK, M. (1987) Global chemical weathering of surficial rocks estimated from the river dissolved loads. American Journal Science, 287, 401-428.

ALOCUCIÓN DEL EXCMO. SR. D. BENITO VALDÉS CASTRILLÓN, PRESIDENTE DE LA ACADEMIA

La incorporación de un nuevo Académico es siempre motivo de satisfacción para esta Academia, que poco a poco ve como se van cubriendo sus plazas de Académico Numerario. Hoy se incorpora el Ilmo. Sr. D. Juan Cornejo Suero, incorporación que era deseada y esperada por nuestra Institución por varios motivos.

En primer lugar, la Academia va a contar desde ahora con un notable investigador, cuyo excelente curriculum ha sido glosado de una manera breve por el Ilmo. Sr. D. Emilio Galán Huertas en su magnífico Discurso de contestación al no menos magnífico del recipientario. El nuevo Académico cubre un área del saber a caballo entre la Química, la Biología y las Ciencias de la Tierra, lo que por una parte demuestra el carácter interdisciplinar de la Ciencia, lo que trata muy particularmente de potenciar la Academia, y por otra parte garantiza que el nuevo Académico podrá participar de una manera directa en muchas de las actividades de la Academia, como lo hizo ya cuando el año pasado contribuyó con una magnífica ponencia al Simposio Internacional sobre Superficies, Interfacies y Membranas, organizado por la Academia en colaboración y con el soporte económico de la Fundación Ramón Areces.

Por otro lado, el nuevo Académico se incorpora a la Sección de Ciencias de la Tierra. Hay que celebrar especialmente este hecho, y felicitar a los componentes de esta Sección por lo acertado de su propuesta. Hasta hoy la Sección tenía cubiertas tres de las ocho plazas de las que puede disponer de acuerdo con los Estatutos. Pero se reducía de hecho a sólo dos miembros activos. No por eso ha dejado de contribuir muy positivamente a las actividades de la Academia. Los Ilmos. Sres. D. Guillermo Paneque y D. Emilio Galán se cuentan entre los Académicos que más asiduamente participan en Juntas, conferencias y otras actividades de la Academia y son además responsables de la organización de conferencias, cursos y ciclos de conferencias de los que no faltan al menos uno anual, lo que aprecia la Academia y agradece muy sinceramente su Presidente. La incorporación del nuevo Académico contribuirá sin duda a que las tareas de la Sección sean más ampliamente compartidas, además de que sus iniciativas harán a su vez aumentar y diversificar las propuestas de actividades de esta Sección. Verá, Ilmo. Sr. D. Juan Cornejo, que la satisfacción por su incorporación a nuestra Institución no es del todo desinteresada, sino que entra de lleno en lo que la Academia espera de sus miembros, que es su participación activa, lo que no me cabe ninguna duda de que así será en su caso, dada su manera de ser y las excelentes relaciones que mantiene desde hace muchos años con muchos de sus compañeros de Academia, relaciones que extenderá sin duda en breve a los demás miembros e la Institución con los que no ha tenido tanto trato a lo largo de su larga vida profesional.

La Academia lo recibe con los brazos abiertos, como bien ha puesto de manifiesto el abrazo que ha recibido de los que desde hoy son sus compañeros en esta Real Institución.

Para mi es una satisfacción personal el que por ostentar en estos momentos el cargo de Presidente de la Academia me haya correspondido imponerle en nombre de su Majestad el Rey la Medalla de la Institución y confirmar su nombramiento de Académico Numerario. Conozco a Juan Cornejo desde hace varias décadas; nos profesamos una franca amistad, y lo admiro por sus conocimientos y por la calidad de sus investigaciones. Pero además por su carácter abierto, franco, sincero y espontáneo, que garantiza que su relación con los demás miembros de la Academia será de sincera amistad, ya que así es su carácter y así lo transferirá a la Academia.

En nombre de la Institución y en el mío propio, reitero la más calurosa bienvenida, que le ha dado ya el Ilmo. Sr. D. Emilio Galán. La Academia gana un notable investigador, una gran persona y un excelente compañero, que contribuirá con el suyo a aumentar el prestigio de la Institución.

Y solo me queda cerrar estas breves palabras agradeciendo al Ilmo. Sr. D. Emilio Galán por haber aceptado el encargo de la Institución de contestar el discurso de entrada del nuevo Académico y a las autoridades que nos acompañan y a todos Vds. Sras. y Sres. que han querido honrarnos con su presencia.

Muchas gracias.

CIENTO DOCE AÑOS DE RECONOCIMIENTO MOLECULAR EN LA QUÍMICA DE LOS HIDRATOS DE CARBONO: DE LA ANALOGÍA DE LA LLAVE Y LA CERRADURA A LA GLICOTECNOLOGÍA

Discurso pronunciado por el
Ilmo. Sr. D. Manuel Martín Lomas,
en el Acto de su recepción como Académico Numerario
celebrado el día 16 de abril de 2007.

1. INTRODUCCIÓN

Excmo. Sr. Presidente, Excmos e Ilmos señores, señoras y señores.

Al iniciar este discurso quiero expresar mi gratitud a la Real Academia Sevillana de Ciencias por concederme este honor. Muy particularmente quiero distinguir en este agradecimiento a los académicos D. Antonio Gómez Sánchez, D. José María Trillo de Leyva y D. Guillermo Munuera Contreras que tuvieron la iniciativa de proponerme. Esta distinción tiene para mí una especial significación en cuanto representa el reconocimiento de esta ilustre corporación a un sevillano que emigró en su juventud y que ha desarrollado la mayor parte de su labor lejos de esta tierra. En mi condición de sevillano ausente admitido con todos los honores en el mundo académico hispalense, mi ingreso en esta corporación me llena de satisfacción, de orgullo y de agradecimiento.

2. LA ESCUELA SEVILLANA DE QUÍMICA ORGÁNICA

Decía Max Aub que uno es de donde hizo el bachillerato. Yo nací, aprendí las primeras letras, hice el bachillerato, me licencié y me doctoré en Sevilla y mis años sevillanos de aprendizaje han marcado en buena medida toda mi trayectoria profesional. Por esto quiero que mis primeras palabras sean para reafirmar mis raíces recordando mi iniciación a la investigación en la escuela sevillana de Química Orgánica donde aprendí que la Química aporta unos conceptos y un lenguaje que permiten entender y racionalizar los procesos biológicos y donde me familiaricé con los hidratos de carbono, moléculas de difícil manejo y considerable complejidad estructural, que me han acompañado durante toda mi vida.

Teniendo mis orígenes tal grado de influencia sobre mi desarrollo como investigador, he querido que este discurso constituya, en primer lugar, un homenaje a las personas que despertaron mi vocación y orientaron mi carrera, D. Francisco García González, José Manuel Fernández-Bolaños y Antonio Gómez Sánchez, y a la escuela que bajo su magisterio y el de Jorge López Aparicio floreció y se desarrolló en la Universidad de Sevilla en la segunda mitad del pasado siglo. A pesar del tiempo transcurrido, tengo aún presentes, con inusitada nitidez, mis años de formación y mis primeras experiencias, en la década de los sesenta, en los laboratorios de la cátedra de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias.

Por aquellos años la cátedra tenía un prestigio bien reconocido. D. Francisco, ya sexagenario por entonces, tenía un historial científico de primer nivel entre los químicos orgánicos españoles de la época, un reconocimiento internacional y una personalidad muy acusada y atractiva. La semblanza que Antonio Gómez Sánchez y José Manuel Fernández- Bolaños publicaron en 19871 lo retrata científica y personalmente mucho mejor de lo que yo pudiera hacerlo. Había nacido en Fuente Vaqueros, había estudiado en la Universidad de Granada, donde se licenció en Química y en Farmacia en 1925, y había dado sus primeros pasos en investigación en la misma Universidad bajo la dirección de Gonzalo Gallas.

En esa temprana época tiene su origen una especie de leyenda que, a mis ojos, siempre envolvió su figura. En el laboratorio, los más antiguos comentaban, sin levantar mucho la voz, su parentesco y su amistad con Federico García Lorca y su participación, allá por los años veinte, en los círculos artísticos y culturales que se formaron en Granada en torno a Manuel de Falla. Su figura se engrandecía con su viaje en 1927 a Alemania y su estancia de cuatro años en Berlín, en el Instituto de Química de la Universidad creado por Emil Fischer, cuando el sucesor de Fischer, Heinz Ohle, trataba de elucidar el mecanismo de la glicolisis y la fermentación alcohólica. Y la leyenda se completaba con su incorporación en 1932, a su regreso a España, al Instituto de Física y Química de la Junta para Ampliación de Estudios, el célebre Rockefeller tan estrechamente ligado a la Residencia de Estudiantes y a los nombres de Blas Cabrera, Enrique Moles, Antonio Madinaveitia y Miguel Catalán.

En mi mente juvenil, esta confluencia de García Lorca, Manuel de Falla y la Residencia en la edad de plata de la cultura española, el laboratorio de Emil Fischer, la Junta para Ampliación de Estudios y el Rockefeller en la historia personal de D. Francisco, hacía de él un personaje casi legendario, atractivo y singular en aquella Facultad de Ciencias recién instalada en el edificio de la Real Fábrica de Tabacos en la que inicié mis estudios de licenciatura en Octubre de 1958.

La investigación de la cátedra estaba en manos de José Manuel Fernández-Bolaños y Antonio Gómez Sánchez, ambos Investigadores Científicos del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Tuve, por tanto, en aquel laboratorio, la primera noción de la existencia de la que habría de ser mi Institución, el Consejo, a la que luego llegaría a conocer tan bien y a la que dedicaría, a lo largo de los años, tantas horas y tantos desvelos. Aunque yo no entendía exactamente de qué se hablaba, porque todo aquello de los Patronatos, las Divisiones y las Secciones era demasiado lejano y complicado

para un doctorando de provincias, el Consejo era en aquellos laboratorios algo familiar que estaba con frecuencia presente, y no siempre para bien, en las conversaciones de D. Francisco, Gómez y Bolaños.

¡Quién iba entonces a decirme que la vida me iba a poner en situación de conocer en profundidad la historia y los entresijos de aquel lejano Organismo creado al terminar la guerra civil para orientar, coordinar y financiar la investigación científica en España!

A ésta que luego fue mi Institución, el Consejo, que ya por aquellos años había perdido de facto gran parte de sus atribuciones fundacionales, quiero también expresar hoy mi profundo y sincero agradecimiento. Me inicié en la investigación entre dos Investigadores del Consejo y el Consejo llegó a ser mi casa porque en él transcurrieron la práctica totalidad de los años de mi vida profesional. Sus laboratorios, sus instalaciones y sus bibliotecas me permitieron desarrollar dignamente mi trabajo durante más de treinta y cinco años en los que su historia y sus vicisitudes solapan tan estrechamente con mi historia y mis vicisitudes personales que me resulta difícil recordar una época o una faceta de mi vida en la que el Consejo no haya jugado un papel.

Junto a Fernández-Bolaños di mis primeros pasos en investigación. Bajo su supervisión directa hice primero mi Tesina de Licenciatura y luego mi Tesis Doctoral. Bolaños era también un personaje singular a su manera. Visto a cuarenta años de distancia puedo decir sin temor a equivocarme que fue el primer verdadero profesional de la investigación con el que tuve ocasión de trabajar codo con codo y día a día. Riguroso sin concesiones en los experimentos y extremadamente parco en la presentación y la discusión de los resultados, contribuyó decisivamente a mantener la actividad investigadora como algo consustancial a la cátedra en unos tiempos en que no todas las cátedras de la Facultad de Ciencias estaban en condiciones de investigar. Su dedicación y su buen hacer fueron un ejemplo vivo durante mucho tiempo y hasta muy recientemente, porque a pesar de llevar casi veinte años jubilado a su fallecimiento, nunca dejó de trabajar en el laboratorio ni de seguir puntualmente la literatura haciendo sus anotaciones en unas famosas libretas con pastas de hule que nos obligaba a utilizar a todos los de su entorno.

Con Antonio Gómez Sánchez no tuve ocasión de trabajar directamente salvo un breve período de tiempo al terminar mi Tesis e inmediatamente antes de emigrar a Madrid. Sin embargo no creo que muchos de sus discípulos directos hayan recibido su magisterio y sentido su influencia como yo lo hice durante todo el tiempo que permanecí en la cátedra. Antonio nos enseñó, no sólo a los que estábamos en Orgánica sino a muchos otros en la Facultad de Ciencias, un modo diferente de explicar y entender la Química Orgánica y una nueva forma de hacerla utilizando técnicas físicas para caracterizar las moléculas y nuevos conceptos para explicar y racionalizar los resultados. Él me orientó en el Consejo y me introdujo a personas que contaban en el Centro Nacional de Química Orgánica, lo que sin lugar a dudas favoreció mi posterior ingreso en el Instituto de Química Orgánica General. Y, mucho más importante, guió mis primeros pasos en la comunidad internacional porque, siendo él de los pocos españoles de mi entorno que frecuentaba los congresos y reuniones internacionales, me animó siempre

a acompañarle y me dio a conocer a personas relevantes del panorama científico en nuestra especialidad.

Ambos, Fernández-Bolaños y Gómez-Sánchez, habían realizado estancias postdoctorales en el Departamento de Química de la Universidad de Birmingham, dirigido en aquellos tiempos por Maurice Stacey, sucesor directo de sir Norman Haworth, otro de los colosos de la química de los hidratos de carbono de todos los tiempos. La escuela de Fischer, por D. Francisco, y la de Haworth, a través de Gómez y Bolaños, aportaban a la cátedra un importante pedigree del que, en aquellos tiempos de penuria yo me sentía orgulloso, particularmente cuando, animado por Antonio, salía fuera de España y me veía reconocido, en razón de mi origen, por personajes cuyos nombres y cuyos trabajos, para mí poco menos que sagrados, conocía bien por la literatura. Era como si fuésemos unos pobres muy venidos a menos pero de muy buena familia.

Abandoné Sevilla para pasar, tras unos meses en Madrid, a la Unidad de Biofísica de Unilever Research en The Frythe. Eran los tiempos en que Dennis Chapman estaba transformando el concepto tradicional de membrana biológica como estructura estática en la presente noción de biomembrana como ensamblado molecular fluido y dinámico. Y descubrí el mundo completamente nuevo para mí de los glicoconjugados de la superficie celular.

Con estos inicios, mi interés por los hidratos de carbono complejos de la membrana plasmática, su estructura, su interacción con otros componentes celulares y su función se presentó como un tema fascinante. Hube de recorrer un largo camino, sin embargo, para poder entrar con alguna solvencia en el estudio a escala molecular de su papel en los fenómenos de reconocimiento molecular que regulan muchos procesos biológicos. Un campo que, esbozado de algún modo por Emil Fischer en las dos últimas décadas del siglo XIX, se ha desarrollado en plenitud a partir de los años setenta del siglo XX.

Hoy pretendo presentar mi visión del desarrollo de esta parcela de la Química Biológica centrando mi discurso en las contribuciones y las personas cruciales empezando por Emil Fischer y su célebre analogía de la llave y la cerradura.

3. EMIL FISHER Y LA ANALOGÍA DE LA LLAVE Y LA CERRADURA

El genio de Emil Fischer le permitió identificar importantes áreas de investigación en Química Orgánica en los albores de la disciplina. Con una visión general de la Ciencia, su investigación estuvo en gran parte dirigida a comprender los procesos químicos que tienen lugar en los organismos vivos. El examen de sus publicaciones sobre la química de los hidratos de carbono evidencia casi siempre una motivación adicional, fuera de la Química, en el mundo de la Biología y de la Medicina.

De entre todas sus contribuciones, me interesa hoy destacar la famosa analogía de la llave y la cerradura. Esta analogía proporcionó por primera vez al mundo de la Ciencia una visión de lo que hoy llamaríamos procesos de reconocimiento molecular que ha marcado en importante medida el desarrollo de la Química y, por extensión a procesos biológicos básicos, el de la Biología y la Medicina.

El artículo en el que Fischer expresó la célebre metáfora apareció en 1894 [2]. Frieder Lichlenthaler [3] y Raymond Lemieux [4], han analizado en sendos artículos aparecidos con ocasión del centenario de esta publicación, los resultados experimentales y los razonamientos que llevaron a Emil Fisher a enunciar esta analogía en una época tan temprana. Quiero dedicar parte de este discurso a recordar el entorno en que ocurrieron los hechos y sus implicaciones inmediatas siguiendo los mencionados trabajos de Lemieux y Lichtenthaler.

En 1871 Emil Fischer había ingresado en la Universidad de Bonn asistiendo a las clases de Kekulé y de Clausius, pero al año siguiente se trasladó a Estrasburgo a estudiar con Adolf Baeyer y permaneció con él por espacio de diez años. En el laboratorio de Baeyer, donde obtuvo el doctorado en 1874, descubrió accidentalmente la fenilhidrazina [5] que iba a convertirse diez años después en un reactivo clave para el establecimiento de la estructura de los hidratos de carbono [6]. En 1875 se trasladó a Munich con Baeyer y estuvo allí hasta 1882, año en que aceptó la cátedra de Química de la Universidad de Erlangen donde en 1884, dos años ya fuera de la esfera de influencia de Baeyer, inició sus investigaciones sobre hidratos de carbono.

Los azúcares conocidos por entonces reaccionaban con fenilhidrazina formando fenilhidrazonas y osazonas que permitían su identificación. Pero no sólo esto, sino que la reacción de la fenilhidrazina permitió también el aislamiento y la caracterización de nuevos azúcares desconocidos. Así fue como descubrió la manosa en 1888 estando ya en la Universidad de Würzburg. En el marco de estos estudios, esencialmente de química sintética, y en el primero de cuatro artículos publicados con Hirschberger [7] sobre este nuevo azúcar Fischer comenta, como de pasada, su comportamiento frente a la levadura de la cerveza con la siguiente frase:

> "La manosa fermenta ávidamente por acción de la levadura de la cerveza incluso a temperatura ambiente y en soluciones acuosas fuertemente diluidas".

Aunque esta es la primera vez que Fischer parece interesarse por el comportamiento de un nuevo azúcar frente a un fermento, la utilización de levaduras en los experimentos de Fischer y su interés en los procesos de fermentación venían de lejos, probablemente desde 1870, año en que su padre había establecido una fábrica de cerveza en Dortmund.

Este interés se consolidó en el invierno de 1876-1877 con motivo de una estancia de tres meses en el laboratorio del profesor Rose en Estrasburgo donde había acudido por indicación de Baeyer con el fin de ampliar su experiencia en análisis cuantitativo. Fischer relata en su autobiografía su encuentro con la levadura en Estrasburgo del modo siguiente [8]:

> "Durante el invierno de 1876-1877 estuve de nuevo en Estrasburgo donde, a través del Dr. Albert Fitz, un rico cosechero del Palatinado, conocí el libro de Pasteur titulado "Estudios sobre la cerveza". Pasteur presentaba allí sus experiencias sobre la contaminación de la levadura por otros microorganismos y

> su efecto perjudicial sobre la calidad de la cerveza. Cuando se lo comenté a mi padre me pidió que estudiase detenidamente el asunto, lo que hice gustoso porque el tema me interesaba desde el punto de vista científico. Compramos inmediatamente un microscopio y con la ayuda del Dr. Fitz estudié hongos y levaduras. Esto me fue luego de mucha utilidad en mis trabajos sobre azúcares, pero entonces mi objetivo era la aplicación práctica de aquéllos conocimientos.

Así que me fui con mi microscopio a Dortmund a enseñarles el nuevo procedimiento de identificación a los trabajadores de la fábrica. Creo haber sido el primer químico en hacer tal intento en Alemania pero tengo que admitir que los obreros acogieron el invento con considerable desconfianza e hicieron todo lo posible por confundirme dándome información errónea acerca del origen y la calidad de las levaduras que yo examinaba. Finalmente cambiaron de actitud cuando les demostré que podía descubrir las que estaban contaminadas usando el microscopio aunque no fui capaz de instruir a ninguno de ellos en el manejo del nuevo instrumento".

Así fue como se despertó en Fischer un genuino interés en los fermentos y, visto en este contexto, no es de extrañar que ensayara el comportamiento de los nuevos azúcares frente a ellos aunque estos estudios se hicieran, hasta 1891, siempre como complemento del trabajo sintético.

En 1891 había llegado a determinar las configuraciones relativas de los azúcares asentando esta química sobre una base racional y aportando al mismo tiempo una prueba inequívoca de la teoría de la estereoisomería de Le Bel y van'tHoff. Es a partir de entonces cuando decide aventurarse en temas de mayor complejidad. Con su colección única de estructuras lleva a cabo un estudio comparativo del comportamiento de los monosacáridos naturales y sintéticos frente a varias familias de levadura. Los resultados se publicaron en cuatro artículos en la segunda mitad de 1894.2 [9-11], En el segundo de éstos [2] Fischer resume y trata de racionalizar sus resultados del modo siguiente:

> "La acción de los enzimas sobre los glucósidos puede explicarse asumiendo que sólo en el caso de tener estructuras geométricas similares pueden ambas moléculas acercarse lo suficiente para que tenga lugar la reacción química. Utilizando un símil podría decirse que el enzima y el glucósido, para interaccionar químicamente, deben encajar como la llave y la cerradura. El descubrimiento de que la actividad de los enzimas está limitada por la geometría molecular hasta ese extremo debe, sin duda, ser de utilidad en futuras investigaciones particularmente en el campo de la Fisiología. Sin lugar a dudas, lo más importante de estos resultados es la demostración de que no existe diferencia entre la actividad química de una célula y el modo de acción de los reactivos químicos".

Aunque Emil Fischer contribuyó a la Ciencia de modo excepcionalmente brillante en una variedad de áreas que van desde la determinación de la configuración de los azúcares [12] hasta la clasificación de las purinas,13 la síntesis de los primeros nucleó-

sidos [14] la unificación conceptual de las estructuras de taninos y depsidos [16] y el establecimiento de las bases de la química de aminoácidos, péptidos y proteínas [15], ha sido esta metáfora, escrita de modo casi casual al final del artículo, la que, desarrollando vida propia, ha llegado a ser uno de los conceptos más frecuentemente invocados a lo largo de más de un siglo. Porque, aparentemente, la analogía de la llave y la cerradura vino a llenar un vacío conceptual en la ciencia de la época y en un periodo muy corto de tiempo, para sorpresa del propio Fischer, llegó a cubrir una importante interfase entre la Química, la Biología y la Medicina.

Fischer, sin embargo, no elucubró mucho más de lo apuntado sobre el alcance de la analogía. La única extensión de estas ideas expresada por escrito se encuentra en una revisión de sus investigaciones sobre azúcares aparecida en 1894 [9] en la que apunta:

> "La acción de los enzimas implica un proceso químico que, o bien ocurre, o no tiene lugar en absoluto. Aparentemente, la estructura geométrica ejerce una influencia tan profunda sobre las afinidades químicas que me parece legítimo comparar las especies que interaccionan con una llave y una cerradura. Si uno quiere hacer justicia al hecho de que algunas levaduras sean capaces de fermentar mayor número de hexosas que otras, el cuadro podría completarse diciendo que deben existir llaves maestras y llaves altamente específicas".

Lo que sí hizo Fischer fue aplicar el concepto llave-cerradura al problema de la síntesis asimétrica en las plantas. Mientras trabajaba en establecer la relación entre las configuraciones de los azúcares, descubrió el fenómeno de la síntesis asimétrica, que habría de tener profundas implicaciones en Biología [17,18]. La reacción de la cianhidrina sobre la L-arabinosa natural no sólo producía el ácido L-manónico como había descrito Kiliani [19,20] sino, un segundo producto, el ácido L-glucónico, epímero en C-2 del anterior. Éste primer ejemplo de síntesis asimétrica21 fue inmediatamente seguido de un segundo caso en el que la reducción de la fructosa con amalgama de sodio condujo a dos productos estereoisómeros, D-manitol y D-sorbitol [22].

En uno de los trabajos de 1894, Fischer pone de manifiesto la significación biológica de estos resultados aplicándolos a la asimilación del dióxido de carbono por las plantas, en el marco conceptual de la analogía de la llave y la cerradura, con las siguientes palabras [9]:

> "A mi me parece que este concepto ofrece una solución sencilla al enigma de la síntesis asimétrica en la Naturaleza. De acuerdo con los fisiólogos de plantas, la formación de los hidratos de carbono tiene lugar en el gránulo de clorofila que está enteramente compuesto por sustancias ópticamente activas. Puedo imaginar que la formación de los hidratos de carbono en las plantas esté precedida por la generación de un compuesto de ácido carbónico o formaldehído con aquéllas sustancias y que entonces, debido a la asimetría existente en todo el sistema, la condensación para formar los azúcares tenga lugar también de una forma asimétrica.

> La asimetría de los azúcares puede, por tanto, explicarse por la naturaleza del material que los produce. Naturalmente, los azúcares también aportan material para los nuevos gránulos de clorofila que, a su vez producen azúcares. De este modo la actividad óptica se propaga de molécula a molécula como la vida se propaga de célula a célula. No es, pues necesario atribuir la formación de sustancias ópticamente activas en las plantas a fuerzas ajenas al organismo como propuso Pasteur. Muy al contrario, el origen de la asimetría está en el gránulo que genera el azúcar. Con esta concepción, no existe diferencia entre síntesis natural y síntesis en el laboratorio".

En una conferencia sobre la química de los hidratos de carbono y su importancia en Fisiología pronunciada el 2 de Agosto de 1894 en Berlín con motivo de la fundación de la Escuela de Médicos Militares, Fischer expresa este punto de vista de un modo más general cuando dice:

> "Quien quiera elucidar de modo concluyente el proceso de asimilación en las plantas, tendrá que responder a la pregunta de porqué las plantas generan exclusivamente azúcares ópticamente activos mientras la síntesis química produce sustancias ópticamente inactivas. Esta diferencia le pareció tan importante a Pasteur que creó el precepto de la asimetría molecular por el que consideraba que las sustancias ópticamente activas eran un privilegio de los organismos vivos. El progreso de la Ciencia ha privado a la tan respetada fuerza vital incluso de su último reducto; porque ahora sabemos preparar sustancias ópticamente activas sin la asistencia de organismo vivo alguno".

Con estas palabras Fischer rebatía el punto de vista aceptado en su tiempo, expresado previamente por Pasteur, de que la fermentación está indisolublemente unida a las células vivas en las que supuestamente opera una "vis vitalis." Se atribuye a Eduard Buchner la demostración en 1897 de que la fermentación puede tener lugar fuera de las células refutando así de manera inequívoca el punto de vista de Pasteur.23 Sin embargo el pasaje anterior demuestra que Fischer había llegado a la misma conclusión tres años antes.

Fischer tenía 42 años en 1894 cuando expresó la analogía. Vivió veinticinco años más y publicó en esos veinticinco años unos cuatrocientos artículos. No obstante sólo volvió a referirse a ella en tres ocasiones posteriores: en la conferencia Nobel en 1902 de manera incidental [24], en su conferencia Faraday en la Universidad de Londres en 1907 [25] y al final de una revisión que publicó en 1898 con el título "La importancia de la estereoquímica en Fisiología" [26]. En este artículo se expresa del modo siguiente:

> "...La causa de estos fenómenos debe, sin duda, buscarse en la estructura asimétrica del enzima. Aunque no conocemos estas sustancias en estado puro, sabemos que son muy similares a las proteínas y que muy probablemente se generan

> a partir de ellas por lo que debemos considerarlos como formas moleculares asimétricas y ópticamente activas. Esto conduce a la hipótesis de que debe existir similitud de configuración molecular entre los enzimas y sus sustratos para que la reacción tenga lugar. Para visualizar esta idea he usado la analogía de la llave y la cerradura.
>
> Lejos de mí la intención de colocar esta hipótesis al mismo nivel que otras teorías bien establecidas de nuestra Ciencia y me apresuro a apuntar que sólo seremos capaces de comprobarla cuando podamos aislar los enzimas en estado puro y podamos investigar su configuración".

A pesar de estas palabras precautorias, la analogía de Fischer ganó pronto popularidad fuera del ámbito de la Química. La noción de que las características estructurales específicas de un receptor se comportan como las guías de una cerradura y de que la inserción de un sustrato en el sitio activo requiere una total complementariedad fue inmediatamente aceptada.

Así, unos años más tarde, Paul Ehrlich introdujo el mismo concepto en Inmunología. En una publicación aparecida en 1900, Ehrlich presenta su llamada "teoría de la cadena lateral en Inmunoquímica" según la cual cada célula posee un número de "cadenas laterales" que son capaces de interaccionar con toxinas como una llave con una cerradura [27]. Según Ehrlich tal interacción tiene como consecuencia la proliferación de estas "cadenas laterales" algunas de las cuales se liberan como anticuerpos. En el caso de enfermedades que generan inmunidad hay, de acuerdo con la hipótesis de Ehrlich, tantas "cadenas laterales" libres en la sangre que es prácticamente imposible que las toxinas interaccionen con las células.

Igualmente, en Embriología, Lillie, en la Universidad de Chicago, invocó la misma metáfora para describir el reconocimiento entre esperma y célula en 1914 [28]. Así que Ehrlich sacó la estereocomplementariedad del campo de la química en solución y la extendió a interacciones en la superficie celular mientras Lillie y otros [29], llevaron el concepto aún más lejos haciéndolo valer para explicar las interacciones entre células.

Así fue como, en las dos décadas siguientes a la publicación de Fischer, la analogía proliferó de forma libre y, en cierto modo, descontrolada, desde la Química a la Biología y la Medicina. En este camino la metáfora se fue haciendo cada vez más especulativa. La teoría de la cadena lateral de Ehrlich y las elucubraciones de Lillie, sobrevivieron en cuanto permitieron describir unas interacciones complejas en términos muy generales y tuvieron una influencia favorable orientando la investigación en una dirección correcta. Pero no fueron válidas para profundizar en un análisis detallado porque, en los albores del siglo XX, los fenómenos que trataban de explicar eran demasiado complejos para ser comprendidos y racionalizados. Sin embargo, la analogía de Fischer permanece en los anales de la Ciencia como un concepto extraordinariamente fértil, quizás porque no fue específico en los detalles, abriendo un amplio espacio a la imaginación de químicos, biólogos y médicos.

Hay que esperar hasta los años 50 del siglo XX, cuando se determinan las primeras estructuras tridimensionales de algunas proteínas y se empiezan a establecer las bases

de la Biología Molecular, para que se retome de un modo químico riguroso la analogía de Fischer. Por aquellos años, los trabajos de Powell sobre clatratos y los trabajos de Cramer con ciclodextrinas [30] constituyen los primeros ejemplos de lo que después pasó a llamarse química del reconocimiento molecular. La mayor parte de los químicos orgánicos, sin embargo, sólo se interesó seriamente en el tema después del descubrimiento de los éteres corona por Pedersen en 1967 [31].

En los años siguientes las ideas básicas sobre reconocimiento molecular y química de receptores fueron estableciéndose y extendiéndose [32-45], no sólo en función de su importancia en Biología sino también por su significado en Química Intermolecular y en selectividad química, hasta culminar en lo que hoy conocemos como Química Supramolecular.46 Aparece así el concepto de supramolécula, enunciado por Lehn para designar a las entidades organizadas que resultan de la asociación de dos o más especies químicas unidas por fuerzas intermoleculares, cuyas funciones básicas son el reconocimiento molecular, la transformación y la translocación. En el lenguaje químico de hoy, el complejo glucósido-levadura de Emil Fischer constituye una entidad supramolecular que se caracteriza por su estabilidad termodinámica y cinética y por su selectividad, es decir, por la cantidad de energía y la cantidad de información requeridas para su formación.

La interacción específica glucósido-levadura, el reconocimiento molecular, es, pues, una cuestión de contenido de información a escala supramolecular. Esta información está contenida en la arquitectura molecular del ligando, el glucósido, y se expresa en la velocidad de formación y disociación de la supramolécula, el complejo, lo que equivale a un principio de doble complementariedad que abarca características energéticas junto a las geométricas que constituyen la estereocomplementariedad en la analogía de Emil Fischer.

En el desarrollo de estas ideas y el establecimiento de estos conceptos han jugado un importante papel un número de químicos eminentes a partir de los primeros años setenta y, sin lugar a dudas, ha sido Raymond Lemieux el que, siguiendo la estela de Emil Fischer, ha hecho las mayores aportaciones desde el punto de vista químico en el campo del reconocimiento molecular entre hidratos de carbono y proteínas en el medio fisiológico.

4. RAYMOND LEMIEUX Y LA INTERACCIÓN ESPECÍFICA HIDRATO DE CARBONO PROTEÍNA

Como ya he mencionado, en los primeros 1970 se conocía un buen número de estructuras de glicolípidos, glicoproteínas y polisacáridos presentes en la superficie de las células de mamíferos y en las paredes celulares de bacterias [47], y empezaba a admitirse que estas moléculas juegan un papel esencial en algunos de los fenómenos de reconocimiento y comunicación celular. Fue por aquellos años cuando Raymond Lemieux, que ya tenía en su haber importantes contribuciones en química sintética y estructural, decide aventurarse en el estudio a nivel atómico del reconocimiento hidrato de carbono-proteína en solución acuosa.

Permítaseme ahora decir unas palabras acerca de la figura de Lemieux antes de entrar a discutir su aportación. En el polo opuesto de Emil Fischer, perteneciente a la burguesía acomodada alemana, Lemieux procedía de una familia humilde de Edmonton en la región de Alberta en Canadá. Había estudiado química en la Universidad de Alberta donde se había graduado en 1943. Su tesis, supervisada por Clifford B. Purves en la Universidad Mc Gill y presentada en 1946, le introdujo en la química de los hidratos de carbono y su estancia postdoctoral en el laboratorio de Melville L. Wolfrom en Columbus, Ohio, entre 1946 y 1948, le marcó definitivamente el camino.

Lemieux, que empezó a ser reconocido tras desarrollar la primera síntesis de la sacarosa en 1953 [48], había desvelado aspectos básicos de la química de los hidratos de carbono como el efecto anomérico [49,50] y el efecto exo-anomérico [51], había puesto de manifiesto experimentalmente la relación entre constante de acoplamiento en resonancia magnética nuclear y ángulo dihédrico, había desarrollado una eficaz metodología sintética para formar estereoselectivamente el enlace glicosídico [52] y había puesto a punto una sólida metodología estructural para estudiar las conformaciones de los oligosacáridos en solución basada en RMN y modelización molecular [53]. Como Emil Fischer, tras esas contribuciones Lemieux decide aventurarse en un mundo más complejo y dirige su atención a los hidratos de carbono de la superficie celular. El mismo Lemieux, en su autobiografía, lo expresa del modo siguiente:

> "La decisión de adentrarnos en una serie de estudios relacionados con los hidratos de carbono de la superficie celular fue una consecuencia lógica de todo nuestro trabajo anterior. En los años 1970 se conocían ya muchas estructuras de estas moléculas y no cabía duda de la importancia de su interacción con proteínas en procesos de interés desde el punto de vista médico. Debíamos, por tanto, utilizar todo el potencial de que disponíamos para indagar en las bases moleculares de un fenómeno biológico tan relevante como el reconocimiento molecular de hidratos de carbono por proteínas".

Lemieux lleva primero a cabo la síntesis de los oligosacáridos determinantes antigénicos de los grupos sanguíneos [54-56]. La estructura de estas moléculas se conocía al detalle gracias a los trabajos de Morgan y Watkins [57] en Inglaterra y de Kabat en los Estados Unidos [58]. Uniendo estas moléculas a albúmina de suero a través de un espaciador se obtuvieron antígenos artificiales con los que se pudo a su vez obtener anticuerpos específicos abriendo una nueva área de investigación que ha tenido importantes consecuencias.

Y es después de estos trabajos cuando Lemieux considera que dispone de los instrumentos necesarios para aventurarse en el estudio de las bases moleculares de la interacción carbohidrato-proteína. Él mismo lo comenta con las siguientes palabras [59]:

> "Por fin, alrededor de 1978, tuve en mi mano todos los elementos necesarios para abordar de un modo riguroso el estudio del reconocimiento molecular entre

hidratos de carbono y proteínas... Había pensado, en principio, dirigir mi atención hacia la interacción específica de oligosacáridos con enzimas. Sin embargo me pareció más sabio empezar examinando la interacción de oligosacáridos con lectinas y anticuerpos porque estas interacciones son reversibles y más fáciles de estudiar. Me pareció que, muy probablemente, todo lo que aprendiésemos acerca de la interacción entre estas moléculas en el estado fundamental podría ayudarnos a entender la interacción que, a través de un estado activado, conduce a la reacción enzimática. Para que estas investigaciones fuesen de utilidad nuestro trabajo debería conducirnos, no sólo al establecimiento de la estructura de los complejos, sino a determinar las fuerzas responsables de su formación de modo que nuestros estudios tuvieran capacidad predictiva".

Los elementos necesarios a los que se refiere Lemieux en el párrafo anterior incluyen: metodologías sintéticas para la preparación de oligosacáridos naturales y de estructuras modificadas; espectrómetros de RMN de alta frecuencia para establecer las preferencias conformacionales de los oligosacáridos y, por tanto, la topografía más probable de estas moléculas en la interacción con las proteínas; técnicas para determinar los parámetros termodinámicos de la interacción; métodos para obtener los complejos oligosacárido-proteína en forma cristalina y para determinar la estructura de estos complejos; acceso a anticuerpos monoclonales de especificidad conocida; y un radioinmunoensayo muy bien desarrollado para estudiar el comportamiento de los diferentes oligosacáridos sintéticos. Todo un repertorio de elementos al que sólo un laboratorio moderno muy bien establecido tiene capacidad de acceder.

Con estos instrumentos inicia Lemieux un estudio sistemático dirigido a comprender los factores que rigen la interacción y determinan la selectividad. Los grupos funcionales de los oligosacáridos se modificaron sistemáticamente para diseccionar la contribución de cada grupo hidroxilo a la energía libre de enlace en la formación del complejo [60-68] y se prestó una cuidadosa atención a los aspectos topográficos de la estructura.

Ya en el primero de estos estudios [70] Lemieux llega a la conclusión de que el sitio de unión de la proteína interacciona esencialmente con una zona hidrofóbica de la superficie de la molécula de hidrato de carbono y propone que el factor que determina la interacción no está necesariamente relacionado con interacciones polares. Al contrario, estos primeros resultados experimentales [70-72] indican que el factor dominante en el reconocimiento es la interacción entre superficies lipofílicas complementarias del hidrato de carbono y la proteína, resultado a primera vista sorprendente.

Las conclusiones de los primeros trabajos [73-81] se recogieron en una conferencia presentada en 1984 en el Simposium Internacional de Química Médica celebrado en Estocolmo [82]. La idea central en estos primeros estudios, la llamada "teoría de la puerta polar hidratada", es que la hidratación de una superficie anfifílica genera un espacio vacío sobre la región no polar de la misma que la predispone para interaccionar específicamente con una superficie anfifílica complementaria. En la formación del complejo una serie de grupos polares clave del sustrato se disponen de un modo que les

permite establecer una fuerte interacción polar con grupos polares del sitio de unión del receptor y en este proceso se desplazan moléculas de agua, fenómeno que contribuye en importante medida a estabilizar el sistema.

En consonancia con estos resultados, los cálculos Monte Carlo sobre la hidratación de las superficies del oligosacárido accesibles al agua son también compatibles con la idea de que la energía de enlace entre la proteína y el oligosacárido no proviene de las interacciones polares entre ambos sino, fundamentalmente, del colapso del agua perturbada entre las superficies anfifílicas interaccionantes [84,85]. El retorno de estas moléculas de agua perturbadas desde las capas de hidratación más próximas a estas superficies hasta la masa de agua en el sistema es el factor predominante en el cambio de energía libre en la asociación.

Esta serie de trabajos culminó con la resolución de la estructura cristalina del complejo entre la lectina Griffonia simplicifolia y el tetrasacárido Lewisb [83]. Tanto en éste como en otros sistemas relacionados los datos obtenidos ponen en evidencia que sólo un número limitado de grupos hidroxilo, dos o tres de entre los diez o doce presentes en el oligosacárido, son necesarios para que éste sea reconocido por la proteína.

Un revisión publicada en 1996 resume el desarrollo del pensamiento de Lemieux durante el periodo 1975-1996, empezando por el ya mencionado efecto de la "puerta polar hidratada" como la clave de la especificidad en el reconocimiento, hasta la idea de que la reorganización del agua en el sistema, el denominado por él "efecto hidrafóbico," es el factor que determina la formación del complejo [69].

Estas ideas, muy controvertidas la pasada década, las fue Lemieux refinando hasta su jubilación definitiva ya próximo a los ochenta años. Fue entonces cuando los estudios calorimétricos de Eric Toone evidenciaron experimentalmente que entre el 25% y el 100% de la entalpía de enlace en la interacción específica entre hidratos de carbono y proteínas proviene de la reorganización del agua en el sistema [86].

Lemieux y sus trabajos sobre la química del reconocimiento molecular influenciaron de modo importante el desarrollo científico de nuestro laboratorio. Siguiendo su misma aproximación salieron nuestros primeros trabajos sobre el reconocimiento de ⊠-galactósidos por la lectina citotóxica ricina [87-89] y sobre la especificidad de sustrato de la lactasa intestinal [90] que marcaron el origen de nuestros estudios sobre reconocimiento molecular y estimularon el primer interés de Soledad Penadés en la interacción hidrato de carbono-hidrato de carbono91 y de Jesús Jiménez Barbero en la interacción hidrato de carbono-proteína [92]. Las estancias de Lemieux como Profesor Visitante en 1997 y 1999 en el Instituto de Investigaciones Químicas de la Isla de la Cartuja también propiciaron nuestros trabajos sobre las bases moleculares de la activación de los factores de crecimiento para fibroblastos por glicosaminoglicanos [93].

Tanto nuestros estudios sobre la especificidad de sustrato de la lactasa intestinal como los relacionados con los factores de crecimiento para fibroblastos, merecen abrir un pequeño paréntesis en este recorrido porque, por diferentes motivos, han marcado momentos importantes en mi desarrollo como científico: Los trabajos sobre lactasa intestinal porque surgieron de mi relación con una persona que jugó un papel primordial en el establecimiento de la moderna Bioquímica y la Biología Molecular en España,

Alberto Sols; los trabajos sobre los factores de crecimiento porque están estrechamente ligados a uno de los proyectos más importantes y más ilusionantes en los que he participado en mi vida: la creación del Instituto de Investigaciones Químicas y del Centro de la Isla de la Cartuja.

5. ALBERTO SOLS Y LA EVALUACIÓN DIAGNÓSTICA DE LA LACTASA INTESTINAL

No soy yo la persona más indicada para hablar de Alberto Sols. Sols ha sido unánimemente reconocido como el padre de la moderna Bioquímica en España y se han escrito muchas páginas para glosar su figura.94 Yo le conocí en los primeros 1970, casi recién llegado a Madrid tras mi estancia post-doctoral en Inglaterra, cuando me llamó una tarde pidiéndome que fuese a verle a su despacho en la Facultad de Medicina de la Universidad Autónoma de Madrid. La explicación de tan sorprendente llamada, siendo yo un joven Colaborador Científico completamente desconocido, estaba en mi origen sevillano porque Sols había llamado previamente a D. Francisco para pedirle consejo como químico sobre un tema que quería iniciar y D. Francisco le dijo que yo, que estaba en Madrid, era persona adecuada para discutirlo.

La relación entre D. Francisco y Alberto Sols debe remontarse, según mis noticias, a la primera Reunión de Bioquímicos Españoles celebrada en Santander en verano de 1961. Esta reunión, organizada por Sols y Rodríguez Villanueva, contó con la presencia de Severo Ochoa que había sido galardonado con el Premio Nobel de Medicina en 1959, y con el apoyo de José María Albareda, Secretario General del Consejo. En la correspondencia entre Ochoa y Sols relativa a la organización de la reunión puede leerse una carta de Ochoa en la que, entre una serie de consideraciones sobre la elaboración del programa, termina diciendo:

> "...Mucho me gustaría que participase en la reunión el Dr. García [González], profesor de Química Orgánica de la Universidad de Sevilla, que ha hecho excelente trabajo sobre la química de ciertos hidratos de carbono y otros compuestos naturales. De hecho sería interesante que en alguna sesión hubiera representación de química orgánica y físico-química con cierta afinidad biológica. El atraer a químicos y físico-químicos hacia la bioquímica es sumamente importante y la reunión podría contribuir a ello".

D. Francisco participó, por tanto, en esa reunión por voluntad expresa de Severo Ochoa y participó también en la siguiente, celebrada en Santiago de Compostela en 1963 en la que se constituyó la Sociedad Española de Bioquímica. En las actas de esta reunión su nombre figura entre los socios constituyentes.

La llamada de Sols marcó el inicio de una fructífera colaboración que en muy corto tiempo permitió desarrollar un método simple e incruento para la evaluación diagnóstica de la lactasa intestinal basado el la 3-metil lactosa [95] y estimuló, al mismo tiempo,

mi interés en la química del reconocimiento molecular. Tras un considerable trabajo sintético y estructural establecimos varios años más tarde el papel de cada grupo funcional en el reconocimiento molecular de la lactosa por el enzima [91] y el conocimiento adquirido respaldó el desarrollo de un método, mucho más eficaz, basado en la 4-galactosil xilosa [96] que a día de hoy está en fase avanzada de comercialización.

Por la influencia que mi encuentro con Sols tuvo en el posterior desarrollo de mi carrera, quiero hoy también rendir homenaje a su memoria y reconocer públicamente la importancia que tuvo para mí colaborar con él en mis primeros años madrileños.

Las bases moleculares de la activación de los factores de crecimiento para fibroblastos, el Instituto de Investigaciones Químicas y el Centro de Investigaciones Científicas de la Isla de la Cartuja.

Nuestros trabajos sobre las bases moleculares de la activación de los factores de crecimiento para fibroblastos se gestaron y se diseñaron en Madrid durante los años en que se gestaron y diseñaron el Instituto de Investigaciones Químicas y el Centro de la Isla de la Cartuja. Luego se desarrollaron en Sevilla entre 1997 y 2006. Siendo éstas unas proteínas que se activan por glicosaminoglicanos de tipo sulfato de heparano, el tamaño, la distribución y la orientación de la carga del oligosacárido juegan un papel esencial en el reconocimiento. También en este caso, tras un considerable trabajo sintético y estructural, pudimos llegar a establecer experimentalmente los factores clave de la interacción que regulan la actividad biológica [93] Con la colaboración de Jesús Jiménez Barbero, llegamos a determinar la estructura de un complejo activo en solución [97] y a establecer, a nivel atómico, los detalles estructurales de la interacción. Estos estudios nos permitieron poner en evidencia que, contrariamente a lo admitido, la dimerización del complejo no es un requisito indispensable para la actividad biológica y demostrar, por primera vez en interacciones de este tipo, que, en el complejo activo el glicosaminoglicano tiene una flexibilidad conformacional local que alivia la pérdida de entropía asociada a la restricción de los grados de libertad impuesta por la formación del complejo. Estamos, a día de hoy, lejos de conocer la significación biológica de este singular comportamiento.

Estos trabajos se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones Químicas a partir de 1997, un Instituto que habíamos ido diseñando desde 1988 pero que nunca pensamos que fuese a hacerse una realidad en tan breve espacio de tiempo. La idea de crear un Instituto de Química en Sevilla venía de lejos. Yo recuerdo haber oído a D. Francisco quejarse, en el tiempo de mi tesis doctoral, de que las autoridades del Consejo y, sobre todo, las del poderoso Patronato Juan de la Cierva, nunca habían accedido a sus peticiones de crear un Instituto de Química en Sevilla. El antiguo Instituto Alonso Barba, al que la Sección de Sevilla estuvo originalmente adscrita, se había convertido en los años 1960 en el Instituto de Química Orgánica General y había pasado a depender del Patronato Juan de la Cierva por iniciativa de D. Manuel Lora Tamayo. El Patronato tenía desde su fundación una clara vocación hacia la ciencia aplicada y la tecnología y en estos campos había desarrollado una importante labor en muchos casos alejada de la investigación académica. Era inevitable que algunos de los que hacían química básica no se encontraran totalmente cómodos en aquella situación y que afloraran problemas

y tensiones que llegaban a veces hasta las poyatas de los doctorandos. No era, pues, una situación propicia para que D. Francisco consiguiese su objetivo. Nosotros tuvimos más suerte. El Consejo, como casi todo en España, cambió a partir de 1975 y desde los primeros 1980 hubo un viento favorable hacia la investigación básica de calidad, que propició aventuras como la del Instituto de Investigaciones Químicas. La celebración de la Expo en 1992 y el compromiso del Consejo de alojar adecuadamente al Instituto de Bioquímica Vegetal y Fotosíntesis y al Instituto de Materiales de Sevilla hicieron el resto. Modificando ligeramente el modelo, ya experimentado, del Centro Nacional de Química Orgánica se creó el Centro de la Isla de la Cartuja en el que, acompañando a los Institutos existentes, se integró de modo natural el nuevo Instituto. En todo este proceso jugó un papel esencial el entonces Presidente del Consejo, José María Mato, a quien es de justicia que hoy mencione con agradecimiento en esta corporación sevillana.

Terminado este inciso, vuelvo a Lemieux y su influencia sobre nuestro trabajo en los años ochenta y noventa. Tras sus estancias en nuestro laboratorio, dos veces en Madrid en los 1980 y dos veces en Sevilla en los 1990, establecimos una cordial relación que culminó cuando decidió donarnos su biblioteca personal que se conserva actualmente en Centro de la Isla de la Cartuja.

Quiero aprovechar la oportunidad que me ofrece este discurso para expresar mi más ferviente deseo de que, siendo Sevilla la cuna de la química de los hidratos de carbono en España, la comunidad científica sevillana se sienta siempre orgullosa de contar con esta biblioteca, la conserve y la cuide y enseñe a los que les sucedan a conservarla y cuidarla. Y desde aquí quiero también, una vez más, rendir homenaje a la memoria de Lemieux que, siendo humanamente el polo opuesto de Emil Fischer, estableció sobre unas bases científicas sólidas los principios que rigen la interacción "glucósido-levadura" que inspiró la célebre metáfora.

6. EL DESARROLLO DE LA GLICOBIOLOGÍA. ¿LA ÚLTIMA FRONTERA EN BIOLOGÍA MOLECULAR Y CELULAR?

La interacción hidrato de carbono-proteína ha pasado a convertirse en la base de lo que hoy se conoce como Glicobiología [99-101] A diferencia de los ácidos nucleicos y las proteínas, los hidratos de carbono, debido a la presencia de múltiples grupos funcionales, son capaces de formar una gran variedad de estructuras diferentes que potencialmente encierran mensajes diferentes. El conocimiento de que muchas proteínas son capaces de descodificar la información codificada en esta diversidad de estructuras e inducir respuestas biológicas precisas ha llevado a considerar la Glicobiología como la última frontera en Biología Molecular y Celular [102,103].

El estudio a nivel atómico de la interacción hidrato de carbono-proteína en procesos biológicos específicos está haciendo avanzar nuestro conocimiento en una variedad de campos de importancia biomédica y algunos desarrollos recientes de la Glicobiología auguran un futuro prometedor en esta área. A día de hoy un número importante de los

medicamentos que producen las empresas de Biotecnología son glicoproteínas terapeúticas. Aparte de la eritropoietina, que encabeza la lista, las ventas del activador de plasminógeno en tejidos, factores de coagulación, interferones y anticuerpos monoclonales representan un volumen de negocio de considerable importancia.

Por otra parte, siendo la glicosilación la forma más común y más versátil de modificación post-translacional de proteínas y siendo glicoproteínas más de la mitad de las proteínas conocidas [104], se especula que lo que ha empezado a llamarse glicómica suceda a la proteómica y a la metabolómica en la próxima etapa de la era postgenómica.

¿Habría soñado Emil Fischer con un panorama semejante?

7. SEN-ITIROH HAKOMORI Y LA INTERACCIÓN HIDRATO DE CARBONO-HIDRATO DE CARBONO

Sin embargo, la interacción hidrato de carbono-proteína no es el único mecanismo de reconocimiento molecular de los hidratos de carbono de la superficie celular. En los microdominios de membrana en que se integran los glicoesfingolípidos aparece una alta expresión de estructuras de hidrato de carbono antigénicas en estadios bien definidos del desarrollo o en transformaciones oncogénicas [107-110]. Estos microdominios parecen jugar un papel crucial en procesos de adhesión celular a través de interacciones específicas hidrato de carbono-hidrato de carbono.

La importancia del reconocimiento molecular y la interacción específica hidrato de carbono-hidrato de carbono en procesos de adhesión celular fue expresada por primera vez en 1989 por Sen-itiroh Hakomori, del Departamento de Patología y Microbiología de la Universidad de Washington [105]. No obstante, este tipo de interacción había sido previamente observado en glicosaminoglicanos106 sin que se le hubiese asignado una función biológica específica. Luego se ha puesto experimentalmente de manifiesto en diferentes sistemas [107-110].

Este nuevo mecanismo de adhesión celular atrajo en nuestro laboratorio la atención de Soledad Penadés que obtuvo los primeros datos termodinámicos de la interacción hidrato de carbono-hidrato de carbono utilizando glicofanos, unas moléculas específiamente diseñadas y sintetizadas al efecto [91, 111, 112].

La interacción es altamente específica pero, al igual que la interacción hidrato de carbono-proteína, extremadamente débil y la Naturaleza parece haber salvado este escollo con una presentación multivalente de las especies interaccionantes.

8. EL EFECTO CLUSTER Y LAS INTERACCIONES MULTIVALENTES EN LOS SISTEMAS BIOLÓGICOS

En efecto, Yuan Lee, en el Departamento de Biología de la Universidad John Hopkins, parece haber sido el primero en observar que la afinidad en estas interaccio-

nes incrementa geométricamente con el incremento lineal del número de moléculas que interaccionan. Lee ha denominado este fenómeno el "efecto cluster de los glicósidos" pero es un fenómeno más general porque son muchos los sistemas biológicos que interaccionan a través de múltiples contactos moleculares simultáneos. Así, el incremento de la afinidad con la presentación multivalente observado por Lee [113] se ha puesto experimentalmente de manifiesto en la adhesión de los virus [114] y bacterias [115] a la superficie celular, la interacción célula-célula [116] y la interacción de células con anticuerpos.

Aunque las bases químicas de este efecto no están aún del todo claras [117,118], existe considerable evidencia experimental de que las múltiples interacciones simultáneas observadas en estos sistemas presentan propiedades colectivas diferentes de las de las especies interaccionantes cuando actúan de modo monovalente. Para la mayor parte de los diferentes ligandos multivalentes que se han estudiado, con independencia de su valencia y de la valencia de la proteína receptora, se observa un incremento de actividad en relación con el sistema monovalente de referencia.

La búsqueda de un sistema multivalente que permitiese estudiar y evaluar cuantitativamente la débil interacción hidrato de carbono-hidrato de carbono llevó a Soledad Penadés en nuestro laboratorio al desarrollo de nanoestructuras multivalentes biofuncionalizadas con hidratos de carbono antigénicos de la superficie celular abriendo un nuevo campo en el estudio de estas interacciones que se incluye en el área totalmente nueva que ha empezado a denominarse Gliconanotecnología [119].

9. GLICONANOTECNOLOGÍA

El modelo original se basa en monocapas autoensambladas de los epítopos naturales inmovilizados sobre superficies de oro creando nanoestructuras bidimensionales o tridimensionales. Las nanoestructuras bidimensionales, han permitido cuantificar por primera vez la fuerza de adhesión en la interacción hidrato de carbono-hidrato utilizando microscopía de fuerzas atómicas [120]. Las nanoestructuras tridimensionales, las llamadas gliconanopartículas, han resultado ser un instrumento con numerosas aplicaciones y han introducido al laboratorio en el emergente campo interdisciplinar de la Bionanociencia y las Bionanotecnologías.

Esta nueva orientación de la investigación ofrece singular promesa. Las regiones de la membrana celular donde se concentran glicoproteínas y glicolípidos son estructuras moleculares de dimensiones nanométricas. El volumen de una de estas moléculas está entre la millonésima y la milmillonésima parte del volumen de una célula. En este sentido el mundo de la Glicobiología está en gran parte integrado por nanoestructuras, nanodispositivos y nanomáquinas naturales.

Tratando de entender e imitar a la Naturaleza, la Gliconanotecnología se está centrando en la construcción de nanoestructuras biofuncionalizadas con hidratos de carbono implicados en fenómenos de reconocimiento y comunicación celular y en la fabricación de nanodispositivos basados en estas nanoestructuras.

La fabricación de estas nanoestructuras biofuncionales, puede permitir profundizar en los aspectos más sutiles del reconocimiento molecular y proporcionar nuevos y revolucionarios dispositivos con propiedades también insospechadas. Pero la química ya no es suficiente. Para avanzar significativamente en esta nueva dirección se necesita el concurso de físicos y biólogos a la vez que de matemáticos e informáticos con los que desarrollar programas interdisciplinares que son los que van a caracterizar el avance de la Ciencia en el siglo XXI.

Concluyo aquí el recorrido iniciado con Emil Fischer en las dos últimas décadas del siglo XIX. Un recorrido fascinante en el que, aparte de figuras clave a las que he tratado de glosar, han participado muchas personas poniendo su particular grano de arena. Reflexionando sobre estos ciento doce años de reconocimiento molecular durante la preparación de este discurso, he vuelto a verme de nuevo en mi laboratorio de la planta baja del edificio de la Fábrica de Tabacos tratando de cristalizar infructuosamente el producto de condensación de la D-xilosa con el acetil acetonato de etilo pero sintiéndome, al mismo tiempo, lejanamente emparentado con Fischer y Haworth, con el Rokefeller y la Residencia.

En aquellos tiempos, Lemieux aún no había iniciado sus trabajos de reconocimiento molecular pero sí que había dado pasos clave en el estudio de las conformaciones de los azúcares utilizando resonancia magnética nuclear. Yo nunca había visto un espectrómetro de resonancia magnética nuclear aunque, no sólo conocía su existencia, sino que sabía analizar los espectros con considerable solvencia porque Antonio Gómez Sánchez, que no estoy seguro que hubiese visto el instrumento tampoco por entonces, me había enseñado a hacerlo. Tampoco podía seguir la literatura sin un considerable esfuerzo porque, el campo que se estaba abriendo con una orientación tan fuertemente interdisciplinar, requería el acceso a publicaciones que con los medios de la época y en Sevilla no nos resultaba fácil conseguir. Y pienso que, afortunadamente, los que están hoy haciendo sus tesis doctorales en la Universidad o en el Consejo en Sevilla, disponen de instrumentos de última generación y tienen acceso electrónico instantáneo a todas las revistas que publican investigación de frontera. Y me invade el optimismo y la esperanza de que en un futuro próximo algunos de ellos hagan contribuciones clave también en la frontera del conocimiento. Tienen muchos de los medios que se necesitan para hacerlo y, muy probablemente, lo harán. Sobre todo si tienen la suerte de tener maestros, compañeros y un entorno como los que yo tuve en mis años sevillanos de aprendizaje.

Muchas gracias.

10. BIBLIOGRAFÍA

[1] A. GÓMEZ SÁNCHEZ, J. FERNÁNDEZ-BOLAÑOS. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 1987, 43, 7.

[2] E. FISCHER, *Ber. Dtsch. Chem.* Ges. 1894, 27, 2985.

[3] F. W. LICHTENTHALER, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2364.

[4] R.U. LEMIEUX, U. *Spohr, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 1994, 50, 1.
[5] E. FISCHER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1875, 8, 589.
[6] E. FISCHER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1884, 17, 579.
[7] E. FISCHER, J. HIRSCHBERGER, *Ber. Desh. Chem. Ges.* 1988, 21, 1805.
[8] E. FISCHER, *Aus meinem Leben*, Springer, Berlin 1987, pp 18. (reimpresión de la versión original de 1922 editada por M. Bergman.
[9] E. FISCHER, *Ber. Dtsch. Chem.* Ges. 1894, 27, 3189.
[10] E. FIESCHER, H. THIERFELDER. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1894, 27, 2031.
[11] E. FISCHER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1894, 27, 3479.
[12] "Emil Fischer's Proof of the Configuration of Sugars. A Centennial Tribute," F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1541.
[13] E. FISCHER, *Untersuchungen in der Puringruppe (1892-1906)*, Springer, Berlin 1907.
[14] E. FISCHER, B. HELFERICH, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1914, 47, 210.
[15] E. FISCHER, *Untersuchungen über Aminosäuren Polypeptide und Proteine I (1899-1906)*, Springer, Berlin 1906; II (1907-1919) (Ed.: M. Bergman), Springer, Berlin 1923.
[16] E. FISCHER, *Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe (1908-1919)*, Springer, Berlin 1921.
[17] E. FISCHER, F. *Passmore, Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1889, 22, 2728.
[18] E. FISCHER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1890, 23, 2611.
[19] H. KILIANI, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1885, 18, 3068.
[20] H. KILIANI, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1886, 19, 211.
[21] E. FISCHER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1890, 23, 2114.
[22] E. FISCHER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1890, 23, 3684.
[23] E. BUCHNER, M. RAPP, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1897, 30, 2668.
[24] *Nobel Lectures Including Presentation Speeches and Laureates Biographies. Chemistry 1901-1921* (Ed. Nobel Foundation) Elsevier, Ámsterdam 1966.
[25] E. FISCHER, *Faraday Lecture on Synthetical Chemistry and its Relation to Biology J. Chem. Soc. London,* 1907, 91, 1747.
[26] E. FISCHER, *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.* 1898, 26, 60.
[27] P. EHRLICH, *Proc. R. Soc. London,* 1900, 66, 424.
[28] F. R. LILLIE, *J. Exp. Zool.* 1914, 16, 523.
[29] *Intelectual traditions in the Life Sciences: Stereocomplementarity:* S. F. Gilbert, J. P. Greenberg, *Persp. Biol. Med.* 1984, 28, 18.
[30] F. CRAMER, W. FREIST, *Acc. Chem. Res.* 1987, 20.
[31] C. PEDERSEN, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 7017.
[32] J.M. LEHN, *Struct. Bonding (Berlin)* 1973, 16, 1.
[33] J.M. LEHN, *Pure Appl. Chem.* 1978, 50, 871.
[34] J.M. LEHN, *Acc. Chem. Res.* 1978, 11, 49.
[35] J.M. LEHN, *Science,* 1985, 227, 849.
[36] J.F. STODDART, *Chem. Soc. Rev.* 1979, 7, 85.
[37] D.J. CRAM, J.M. CRAM, *Acc. Chem. Res.* 1978, 11, 8.
[38] R.C. HAYWARD, *Chem. Soc. Rev.* 1983, 12, 285.
[39] I.O. SUTHERLAND, *Chem. Soc. Rev.* 1986, 15, 63.
[40] G. VAN BINST, (Ed.): *Design and Synthesis of Organic Molecules Based on Molecular Recognition, Springer,* Berlín, 1986.
[41] J. REBECK, Jr. *Acc. Chem. Res.* 1984, 17, 258.
[42] W. BARTMANN, K.B. SHARPLESS (Eds.): *Stereochemistry of Organic and Bioorganic Transformations,* VCH Verlagsgesellschaft 1987.
[43] R.M. IZATT, J.J. CHRISTENSEN (Eds.): *Progress in Macrocyclic Chemistry* Vols. 1-3, Wiley, New York, 1979, 1981, 1987.

[44] F. VÖGTLE (Ed.): *Top. Curr. Chem.* 1981, 98 y 1982, 101.
[45] J.L. ATWOOD, J.E.D. DAVIES, D.D. MCNICOL, *Inclusion Compounds,* Vols. 1-3, Academic Press London 1984.
[46] J.M. LEHN, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 89.
[47] R.C. HUGUES, *Seáis Biochem,* 1975, 11, 1.
[48] R.U. LEMIEUX, G. HUBER. *J. Am. Chem. Soc.* 1953, 75, 4118.
[49] R.U. LEMIEUX, *Molecular Rearrangements*: P. de Mayo Ed., Interscience Publishers, New Cork,[1964, p. 709.
[50] A.J. KIRBY, *"The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen"* en *Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry.* Vol. 15, Springer Verlag, New York 1983.
[51] R.U. LEMIEUX, A.A. PAVIA, J.C. MARTIN, K.A. WATANABE, *Can J. Chem.* 1969, 47, 4427.
[52] R.U. LEMIEUX, K.B. HENDRICKS, R.V. STICK, K. JAMES, J. *Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 4056.
[53] R.U. LEMIEUX, K. BOCK, L.T.J. DELBAERE, S. KOTO, V.S. RAO, *Can. J. Chem.* 1980, 58, 631.
[54] R.U. LEMIEUX, H.J. DRIGUEZ, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 4063.
[55] R.U. LEMIEUX, H. DRIGUEZ, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 4069.
[56] R.U. LEMIEUX, D.R. BUNDLE, D.A. BAKER, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 4076.
[57] W.M. WATKINS, *Adv. Hum. Genet.* 1980, 10, 1.
[58] K.O. LLOYD, E.A. KABAT, E. LICERIO, *Biochemistry,* 1968, 7, 2976.
[59] R.U. LEMIEUX, *Explorations with Sugars. How Sweet it was. Profiles, Pathways and Dreams* (J. I. Seeman, Ed.). American Chemical Society, Washington DC, 1990, p. 132.
[60] R.U. LEMIEUX, P.V. NIKRAD, H. BEIRBECK, *Can. J. Chem.* 1992, 70, 241.
[61] R.U. LEMIEUX, *Chem. Soc. Rev.* 1978, 7, 423.
[62] R.U. LEMIEUX, U. SPOHR, O. HINDSGAUL, *Can. J. Chem.* 1985, 63, 2644.
[63] R.U. LEMIEUX, O. HINDSGAUL, D.P. KHARE, M. BACH, *Can J. Chem.* 1985, 63, 2653.
[64] R.U. LEMIEUX, U. SPOHR, N. MORISHIMA, O. HINDSGAUL, *Can J. Chem.* 1985, 63, 2659.
[65] R.U. LEMIEUX, A. P.VENOT, U. SPOHR, P. BIRD, G. MANDAL, N. MORISHIMA, O. HINDSGAUL, D.R. BUNDLE, *Can. J. Chem.* 1985, 63, 2664.
[66] R.U. LEMIEUX, U. SPOHR, *Carbohydr. Res.* 1988, 174, 211.
[67] R.U. LEMIEUX, M.H. DU, U. SPOHR, S. ACHARYA, A. SUROLIA, *Can. J. Chem.* 1994, 72, 158.
[68] R.U. LEMIEUX, M.H. DU, U. SPOHR, *Glycoconjugate J.* 1994, 11, 443.
[69] R.U. LEMIEUX, *Acc. Chem. Res.* 1996, 29, 373.
[70] R.U. LEMIEUX, P. H. BOULLANGER, D. R. BUNDLE, D. A. BAKER, A. NAGPURKAR, A. VENOT, *Nouv. J. Chim.* 1978, 7, 423.
[71] E.A. KABAT, J. LIAO, R.U. LEMIEUX, *Immunochemistry* 1978, 15, 727.
[72] R.U. LEMIEUX, T.C. WONG, J. LIAO, E.A. KABAT, *Mol. Immunol.* 1984, 21, 751.
[73] O. HINDSGAUL, D.P. KHARE, M. BACH, R.U. LEMIEUX, *Can J. Chem.* 1985, 63, 2653.
[74] O. HINDSGAUL, T. NORBERG, J. LEPENDU, R.U. LEMIEUX, *Carbohydr. Res.* 1982, 109, 109.
[75] U. SPOHR, R.U. LEMIEUX, *Carbohydr. Res.* 1988, 174, 211.
[76] U. SPOHR, O. HINDSGAUL, R.U. LEMIEUX, *Can. J. Chem.* 1985, 63, 2644.
[77] R.U. LEMIEUX, R. CROMER, U. SPOHR, *Can. J. Chem.* 1988, 66, 3083.
[78] L.T.J. DELBAERE, M. VANDONSELAAR, L. PRASAD, J.W. QUAIL, P.V. NIKRAD, J.R. PEARLSTONE, M.R. CARPENTER, L.B. SMILLIE, U. SPOHR, R.U. LEMIEUX, *Can. J. Chem.* 1990, 68, 1116.

[79] R.U. LEMIEUX, O. HINDSGAUL, S. BIRD, S. NARASIMHAN, W.W. YOUNG, *Carbohydr. Res.* 1988, 178, 293.
[80] R.U. LEMIEUX, A.P. VENOT, U. SPOHR, P. BIRD, G. MANDAL, N. MORISHIMA, O. HINDSGAUL, D.R. BUNDLE, *Can. J. Chem.* 1985, 63, 2664.
[81] U. SPOHR, N. MORISHIMA, O. HINDSGAUL, R.U. LEMIUX, *Can. J. Chem.* 1985, 63, 2659.
[82] R.U. LEMIEUX, *Proceedings of the VII International Symposium on Medicinal Chemistry, Upsala,* Suecia, Sweedish Pharmaceutical Press, Estocolmo 1984; Vol. 1, p. 329.
[83] R.U. LEMIEUX, L.T.J. DELBAERE, M. VANDONSELAAR, L.PRASAD, J.W. QUAIL, P. V. NICKRAD, J.R. PEARLSTONE, M.R. CARPENTER, L.B. SMILLIE, U. SPOHR, *Can.J. Chem.* 1992, 68, 1116.
[84] R.U. LEMIEUX, H. BEIERBECK, *Can. J. Chem.* 1990, 68, 820-827.
[85] R.U. LEMIEUX, H. BEIERBECK, L.T.J. DELBAERE, M. VANDONSELAAR, *Can. J. Chem.* 1994, 72, 463.
[86] M. C. CHERVENAK, E. TOONE, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 10533.
[87] A. RIVERA-SAGREDO, D. SOLÍS, T. DÍAZ-MAURIÑO, J. JIMÉNEZ-BARBERO, M. MARTÍN-LOMAS, *Eur. J. Biochem.* 1991, 197, 217.
[88] A. RIVERA SAGREDO, J. JIMÉNEZ-BARBERO, M. MARTÍN-LOMAS, D. SOLÍS, T. DÍAZ-MAURIÑO, *Carbohydr. Res.* 1992, 232, 207.
[89] D. SOLÍS, P. FERNÁNDEZ, T. DÍAZ-MAURIÑO, J. JIMÉNEZ-BARBERO, M. MARTÍN-LOMAS, *Eur. J. Biochem.* 1993, 214, 677.
[90] A. RIVERA-SAGREDO, F. J. CAÑADA, O. NIETO, J. JIMÉNEZ-BARBERO, M. MARTÍN-LOMAS, *Eur. J. Biochem.* 1992, 209, 415.
[91] J. JIMÉNEZ-BARBERO, E. JUNQUERA, M. MARTÍN-PASTOR, S. SHARMA, C. VICENT, S. PENADÉS, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 11198.
[92] J. L. ASENSIO, F. J. CAÑADA, M. BRUIX, A. R. ROMERO, J. JIMÉNEZ-BARBER, *Eur. J. Biochem.* 1995, 230, 621.
[93] J. ANGULO, R. OJEDA, J.L. DE PAZ, R. LUCAS, P.M. NIETO, R.M. LOZANO, M. REDONDO-HORCAJO, G. GIMÉNEZ-GALLEGO, M. MARTÍN-LOMAS. *ChemBioChem.* 2004, 5, 55 y referencias citadas.
[94] M. J. SANTESMASES, *"Alberto Sols"*, Ayuntamiento de Sax-Instituto de Cultura Juan Gil Albert-Diputación Provincial de Alicante, Alicante 1998.
[95] M. MARTÍNEZ-PARDO, P. GARCÍA-MONTES, M. MARTÍN-LOMAS, A. *Sols FEBS Lett.* 1979, 98, 99.
[96] J.J. ARAGÓN, A. FERNÁNDEZ-MAYORALAS, J. JIMÉNEZ BARBERO, M. MARTÍN-LOMAS, A. RIVERA-SAGREDO, D. VILLANUEVA. *Clinica Chimica Acta.* 1992, 210, 221.
[97] A. CANALES, R. LOZANO, B. LÓPEZ-MÉNDEZ, J. ANGULO, R. OJEDA, P. M. NIETO, M. MARTÍN-LOMAS, G. GIMÉNEZ-GALLEGO, J. JIMÉNEZ-BARBERO, FEBS J. 2006, 273, 4716.
[98. A. CANALES, J. ANGULO, R. OJEDA, M. BRUIX, R. FAYOS, R. LOZANO, G. GIMÉNEZ-GALLEGO, M. MARTÍN-LOMAS, P. M. NIETO, JIMÉNEZ-BARBERO, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 5778.
[99] T.W. RADEMACHER, R.B. PAREKH, R.A. DWEK, *Annu. Rev. Biochem.* 1988, 57, 785.
[100] A. VARKI, *Essentials of Glycobiology*, Cold Spring Harbour, Laboratory Press, 1999.
[101] M. FAKUDA, O. HINDSGAUL (Eds.) *Molecular and Cellular Glycobiology*, Oxford University Press, 2000.
[102] N. SHARON, H. LIS, *Sci. Am.* 1993, 268, 82.
[103] H. LIS, N. *Sharon, Chem. Rev.* 1999, 99, 637.
[104] R. APWEILER, H. HERMAJAKOB, N. SHARON, *Biochim. Biophys. Acta,* 1999, 1473, 4.

[105] I. EGGENS, B.A. FENDERSON, T. TOYOKUMI, B. DEAN, M.R. STROUD, S. HAKOMORI, J. Biol. Chem. 1989, 264, 9476.
[106] E.A. TURLEY, S. ROTH, *Nature* 1980, 283, 268.
[107] S. HAKOMORI, *Pure Appl. Chem.* 1991, 63, 473.
[108] N.V. BOVIN en *Glycosciences: Status and Perspectives*. H. J. Gabius, S. Gabius (Eds.), Chapman and Hall, Londres, 1997.
[109] J. ROJO, J.C. MORALES, S. PENADÉS, *Topics in Current Chemistry*, 2002, 218, 47.
[110] S. HAKOMORI, *Proc. Natl. Acad. Sci.* USA, 2002, 99, 225.
[111] J.M. COTERÓN, C. VICENT, C. BOSSO, S. PENADÉS, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 1066.
[112] E. JUNQUERA, J. LAYNEZ, M. MENÉNDEZ, S. SHARMA, S. PENADÉS, *J. Org. Chem.* 1996, 61, 6790.
[113] Y. LEE, R. LEE, *Acc. Chem. Res.* 1995, 28, 321.
[114] W.J. LEES, A. SPALTENSTEIN, W.J.E. KINGERY, G.M. WHITESIDES, *J. Med. Chem.* 1994, 37, 3419.
[115] I. CONNELL, W. AGACE, P. KLEMM, M. SCHEMBRI, S. MARILD, C. SVANBORG, *Proc. Natl. Acad. Sci.* USA 1996, 93, 9827.
[116] A. VARKI, *J. Clin. Invest.* 1997, 99, 822.
[117] M. MAMMEN, S.K. CHOI, G.M. WHITESIDES, *Angew. Chem. Int.* Ed. 1998, 37, 2754.
[118] J. LUNDQUIST, E. TOONE, *Chem. Rev.* 2002, 102, 555.
[119] J.M. DE LA FUENTE, S. PENADÉS, *Biochim. Biophys. Acta* 2006, 1760, 636 y referencias citadas.
[120] C. TROMAS, J. ROJO, J.M. DE LA FUENTE, A.G. BARRIENTOS, R. GARCÍA, S. PENADÉS, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 3052.

DISCURSO PRONUNCIADO POR EL ILMO. SR. D. GUILLERMO MUNUERA CONTRERAS

Académico Numerario,
en contestación al leído por el
Ilmo. Sr. D. Manuel Martín Lomas
en el Acto de su recepción como Académico Numerario
celebrado el día 16 de octubre de 2007

Everything is Interesting: Not Everything is Important
Sir John Meuring Thomas
Fullerian Professor at The Royal Institution

Excelentísimas e Ilustrísimas Autoridades que presiden este Acto, Excelentísimos e Ilustrísimos Académicos de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Señoras y Señores.

Es para mi un gran honor haber recibido el encargo de responder al nuevo Académico en un acto tan solemne como este, y lo cumplo con una gran alegría, pero de inmediato debo añadir que mi intervención no será sin duda ni tan brillante ni tan ajustada como habría sido si hoy ocupara este lugar mi querido y respetado amigo, el Ilustre Académico D. Antonio Gómez Sánchez quien, como hemos oído en el discurso del nuevo Académico y, pudieron oír los asistentes a mi propio discurso de ingreso –hace ahora un par de años– ha representado durante nuestros años de formación en la Universidad de Sevilla un referente científico e intelectual a pesar de no haber sido formalmente profesor de ninguna de las disciplinas curriculares que cursamos en aquel periodo en que ambos nos iniciábamos en la Química. Poderosas razones relacionadas con su estado de salud han hecho que el Profesor Gómez Sánchez, presente hoy en este acto, me haya cedido el honor de ser yo el que ocupe esta tribuna, si bien debo decir que en todo momento me ha prestado su inestimable ayuda, su consejo y experiencia, aunque asumo plenamente y en exclusiva las carencias que mi intervención de hoy pueda tener.

El único mérito que puedo alegar para suplantar al Profesor Gómez Sánchez es el de haber sido compañero de estudios del nuevo Académico durante los cinco años de Licenciatura en la Universidad Hispalense, a comienzos de los años 60, periodo en el que se fraguó entre nosotros una sólida amistad, en algunos momentos no exenta de una sana rivalidad por conseguir alguna que otra Matricula de Honor tras competitivos

exámenes ad hoc entre los candidatos, casi siempre en exceso respecto a aquellas ¡algo que resulta impensable en nuestra Universidad actual! Aun recuerdo, aunque han transcurrido mas de 40 años, aquella ocasión en que, encerrados en la pequeña Biblioteca de nuestra Facultad de Química en la antigua Fabrica de Tabacos, y vigilados por Doña Laura, su bibliotecaria, competíamos junto con nuestro compañero *Fray* Florencio por conseguir una de las dos matriculas en juego y entre ambos lo convencimos para que abandonara el empeño apelando a su vida monacal, tan alejada del mundanal ruido. En fin, picaresca de estudiantes..... espero que nuestro buen amigo *"Floro"* nos lo haya perdonado.

La amistad entre el nuevo Académico y el que les habla ha perdurado, junto a mi creciente admiración por su trabajo científico, a lo largo de todos estos años en los que no hemos perdido el contacto a pesar del camino aparentemente divergente que ambos iniciamos terminada aquella añorada etapa. En efecto, el nuevo Académico eligió el camino de la Química Orgánica y el que les habla el de la Química Inorgánica; él realizó su tesis doctoral bajo la dirección del Profesor García González y el que les habla con el Profesor González García. ¿Cabe una mayor divergencia?. Quizás deba aclarar –para aquellos no familiarizados con la Química– que en el siglo XVIII el mundo de la química se dividió radicalmente en dos categorías: la química orgánica y la química inorgánica. Se pensaba que los químicos solo podían aislar y preparar compuestos inorgánicos, los que forman el mundo mineral, debido a que los compuestos orgánicos, presentes en los seres vivos, debían estar imbuidos de una *"esencia vital"* que solo Dios podía otorgar. Los simples seres humanos –se pensaba– no podían realizar tales milagros. Sin embargo, Friedrich Wöhler, en 1824 realizo un experimento seminal: simplemente calentó cianato amónico, un compuesto inorgánico, y obtuvo urea, un compuesto orgánico, que está presente en la orina de los seres humanos. Whöhler había conseguido lo que parecía un imposible, de hecho, inicialmente ni él creía en su propio descubrimiento. A partir de ahí la química orgánica –liberada de los dioses cual nuevo Prometeo– se ha desarrollado como un inmenso campo de la química, hoy sinónimo de Química del Carbono que incluye centenares de miles, quizás millones, de compuestos, entre los que se encuentran la mayoría de los que constituyen las complejas estructuras de los seres vivos que habitamos en este planeta llamado Tierra.

Me corresponde pues, tras esta aclaración y sin más preámbulo, glosar en este acto los meritos del nuevo Académico propuesto en su día por los miembros de la Sección de Química de la Academia para ocupar la última plaza aun vacante de la misma con lo que se completa, por primera vez, su nómina. Lo que sin duda es un especial motivo de júbilo.

El nuevo Académico, como ya queda dicho, se Licenció en Química por la Universidad Hispalense en 1963, doctorándose en esta misma Universidad en 1967 de donde partió hacia el Reino Unido para una estancia posdoctoral (entre 1968-1970) en la Unidad de Biofísica de Unilever en The Frythe. A su vuelta, en 1970, ingresó como Colaborador Científico en el *Instituto de Lipoquímica* del CSIC en Madrid, siendo promovido un año después a Investigador Científico. En 1975 pasa a formar parte del *Instituto de Química Orgánica* alcanzando el estatus de Profesor de Investigación en

1986 desde donde, en 1997, se traslada al recién creado Instituto de Investigaciones Químicas de Sevilla, Centro Mixto del CSIC y de la Universidad de Sevilla donde ha continuado desarrollando hasta hoy su investigación.

Durante su extensa carrera investigadora el nuevo Académico ha sido Director de los referidos Institutos de Química Orgánica (1983-1987) y de Investigaciones Químicas (1998-2000) y, entre 1984-1986, Presidente del Centro Nacional de Química Orgánica. En 1992 fue nombrado Coordinador del Área de Química y Tecnología Química del CSIC y entre 1992-1996 fue Vicepresidente del CSIC. Debo mencionar que durante este periodo lideró el grupo encargado por el CSIC de la creación y puesta en marcha del Centro de Investigaciones Científicas de la Isla de la Cartuja en Sevilla, creación emblemática para el CSIC y la Universidad de Sevilla. Martín Lomas desempeñó asimismo un papel clave en la creación del nuevo Instituto de Investigaciones Químicas, integrado en dicho centro junto con los preexistentes Institutos de Biología Vegetal y de Ciencia de Materiales, todos ellos hoy Centros Mixtos entre la Universidad de Sevilla y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas bajo los auspicios de la Junta de Andalucía.

1. APORTACIONES CIENTÍFICAS DEL NUEVO ACADÉMICO

Prácticamente la labor investigadora del nuevo Académico ha estado dirigida a comprender una serie de fenómenos biológicos utilizando los métodos y el lenguaje de la química. Este interés ha sido permanente en el trabajo de Martín Lomas desde la realización de su Tesis Doctoral en el laboratorio del Profesor García González, en Sevilla. Desde aquellos primeros años, la química de los hidratos de carbono y su proyección biológica (bioquímica) de García-González han estado presentes en la carrera investigadora de Martín-Lomas junto a la influencia de Gómez Sánchez con su novedosa aproximación químico-física a la química orgánica (que a ambos nos fascinó) y al uso de las nuevas técnicas espectroscópicas en las que éste le introdujo. Su posterior estancia postdoctoral con el Profesor Dennis Chapman en la Unidad de Biofísica de Unilever Research en el Reino Unido en un periodo (1969-1970) en que la investigación de Chapman estaba centrada en el estudio de las interacciones entre lípidos y proteínas presentes en las membranas biológicas utilizando métodos físicos –al abrirle nuevos horizontes– no hicieron mas que reafirmarle en que la Química que había aprendido con la *"escuela de hidratos de carbono de Sevilla"* podía aportar nuevos conceptos y un lenguaje a la comprensión de los procesos biológicos.

En efecto, Martín Lomas inicia, una vez establecido en Madrid en 1970, los primeros estudios sobre química relacionada con procesos biológicos en colaboración con el Profesor Alberto Sols, de la Facultad Medicina de la Universidad Autónoma de Madrid y el Instituto de Investigaciones Biomédicas del CSIC. Estos estudios estuvieron dirigidos al desarrollo de un método para la evaluación diagnóstica de la lactasa intestinal. El objetivo, alcanzado en un plazo relativamente corto, fue el punto de partida de una serie estudios sobre la especificidad del sustrato de la enzima lo que permitió determi-

nar el papel de cada grupo hidroxilo de la lactosa en el reconocimiento por la enzima y en la catálisis.

Los trabajos sobre lactasa y otras disacaridasas intestinales y la sólida experiencia en química sintética y estructural adquirida a lo largo de los años 70 y primeros ochenta, le inspiraron un amplio programa de investigación sobre química del reconocimiento molecular de hidratos de carbono. La síntesis química y enzimática de oligosacáridos, la espectroscopia de RMN y el modelado molecular constituyeron los pilares básicos del proyecto dirigido a elucidar las bases químicas de las interacciones "hidrato de carbono-hidrato de carbono" e "hidrato de carbono-proteína" en procesos que rigen una variedad de fenómenos biológicos. Los resultados más relevantes surgieron a partir de los estudios sobre el reconocimiento del metil-lactósido por ricina, una proteína citotóxica, que le llevaron al descubrimiento de que tanto las glicosidasas como las lectinas son capaces de reconocer y aceptar glicósidos en conformaciones energéticamente desfavorecidas, lo que constituye un resultado original con importantes implicaciones que abrieron nuevas vías de investigación.

Hacia finales de los años 80 el Grupo de Carbohidratos que crea y dirige el nuevo Académico en el Instituto de Química Orgánica del CSIC en Madrid tenía entidad más que suficiente para abordar estudios multidisciplinares sobre las bases moleculares de complejos procesos biológicos. Fue entonces cuando, en colaboración con el Instituto de Investigaciones Biomédicas, Martín Lomas inicia estudios sobre un nuevo mecanismo de señalización intracelular que había sido postulado por diversos autores para la insulina y una variedad de factores de crecimiento y citoquinas. Dicho mecanismo implicaba la existencia de un nuevo tipo de segundos mensajeros conocidos como *inositol fosfoglicanos* (IPGs). Los trabajos sintéticos, estructurales y de modelado molecular le permitieron preparar diversas familias de ellos con actividad insulínica y establecer algunas de las características esenciales de la relación estructura-función en los mismos.

En esta época Martín Lomas había conseguido una verdadera *"metástasis"* de la *"escuela de hidratos de carbono"* del Profesor García González al Instituto de Química Orgánica de Madrid donde hoy, a pesar de su traslado a Sevilla en 1997, perdura una potente *"escuela de hidratos de carbono"* de un notable nivel científico, con la impronta que él marcó.

La experiencia adquirida en química sintética y estructural permitió a Martín Lomas emprender, ya en los años 90, un nuevo programa multidisciplinar en colaboración con el Centro de Investigaciones Biológicas, sobre las bases químicas de la activación de los factores de crecimiento para fibroblastos (FGFs) con resultados significativos entre los que cabe destacar: el desarrollo de una aproximación general a la síntesis de *glicosaminoglicanos* con una diversidad de secuencias, tanto en solución como en fase sólida, y la puesta a punto de un protocolo basado en dinámica molecular para predecir la conformación de estos compuestos así como la elucidación de relaciones estructura-actividad que aportaron importante información sobre el mecanismo de la activación y la observación, por primera vez, de una notable e inesperada flexibilidad conformacional de los glicosaminoglicanos en el estado asociado.

Finalmente, en estos últimos años, él y sus colaboradores –en particular la Profesora Soledad Penadés, su compañera desde hace muchos años en los avatares de la ciencia y de la vida– han abordado la exploración de un nuevo y excitante campo sobre el uso de nanopartículas funcionalizadas con hidratos de carbono (gliconanopartículas) con un uso potencial como nuevo sistema multivalente para el estudio de interacciones en sistemas biológicos, lo que ha abierto un amplísimo campo de investigación en el que todo el Grupo se encuentra actualmente inmerso. Los resultados obtenidos hasta ahora, publicados en una serie de artículos recientes, algunos de los cuales han merecido portadas y/o frontispicios en diversas revistas, incluida la edición internacional del *Angewante Chemie.*, han suscitado un extraordinario interés en la comunidad científica al mostrar que oligosacáridos complejos, preparados por síntesis química y péptidos inmunogénicos pueden enlazarse covalentemente de forma controlada a superficies metálicas, y en particular a nanopartículas de oro, lo que abre unas perspectivas insospechada y, sin duda, nuevos y excitantes proyectos en el área de la nanobiotecnogía.

En los casi 40 años transcurridos, la fructífera labor del nuevo Académico ha quedado plasmada en mas de 170 publicaciones y en un considerable numero de patentes de las que una decena se han generado a partir del año 2000 –durante su estancia en Sevilla– todas ellas actualmente licenciadas a diversas industrias (SR Pharma, UK, Midatech Ltd., UK, Lactest, España, etc.). No me sorprende por ello, que el nuevo Académico haya sido invitado, dentro del programa estratégico *BioBask 2010* con el que el Gobierno de la comunidad Vasca pretende dinamizar un sector productivo en biociencias, a impulsar la creación de un futuro centro de excelencia sobre *biomateriales* en el Parque Tecnológico de Miramon de San Sebastián.

Debo mencionar, para que este esbozo del perfil científico del nuevo Académico no quede incompleto, que su internacionalmente reconocida labor de investigación le ha llevado a formar parte del *Comité Editorial* de las revistas *Carbohydrate Research* (1989-2002) y Carbohydrates in Europe (1997-2002) y, en la actualidad, desde 2002 de los de las revistas *Journal of Carbohydrate Chemistry* y *Organic and Biomolecular Chemistry.* Es miembro, asimismo, de la Real Sociedad Española de Química, de la Sociedad Española de Bioquímica y Biología Molecular, de la American Chemical Society, de la Schverische Chemische Gesellschaft y de la Royal Society of Chemistry de la que ha recibido su máxima distinción de *"Fellow of the Royal Society"*. Asimismo, el nuevo Académico ha sido miembro del *Comité Técnico COST Química* de la Unión Europea (1989-1996) y, desde 1992, lo es de la *International Carbohydrate Organization* y de la *European Carbohydrate Organization* –de la que ha sido su Presidente durante el periodo 1995-1997–.

2. *CATÁLISIS CON SELECTIVIDAD DE FORMA: DE LAS ENZIMAS A LAS ZEOLITAS*

Al leer la Memoria que recoge la disertación del nuevo Académico, que acabamos de escuchar, en la que subyace lo que hoy se denomina química del reconocimiento

molecular, he recordado que en 1931, el aun joven Georg-Maria Schwab, con su sólida formación, pensamiento riguroso y autoridad teutónicos publicó su monografía titulada *"Catálisis desde el punto de vista de la Cinética Química"* que inmediatamente fue traducida al inglés por Hugh S. Taylor (en colaboración con R. Spence), lo que demuestra el enorme prestigio que Schwab a sus treinta años ya tenia entre sus pares científicos. Cuando uno relee la traducción al inglés de aquel librito - del que conservo además un ejemplar en alemán que me dedicó su autor cuando estuve en su Laboratorio en Munich, a comienzos de los 60 –se puede comprobar que la visión de Schwab del mundo de la catálisis desde la perspectiva de la cinética química– como indica en su titulo - intenta integrar todos los aspectos del tema, incluyendo los procesos homogéneos en fase gaseosa y en fase liquida. Pero incluye muy pocas referencias sobre la catálisis biológica. En él se destacan las contribuciones de Langmuir y de Hinshelwood en el ámbito de la cinética, aspectos que tanta importancia han tenido en el posterior desarrollo de la Catálisis Heterogénea a nivel industrial, así como el concepto de *"centro activo" (active site)* propuesto a mediados de los años 20 del pasado siglo por Taylor, su traductor y una de las mayores figuras en el campo de la Catálisis Heterogénea de la época, líder a la sazón de la prestigiosa escuela de Princeton.

Sin embargo, el comportamiento de los *"catalizadores biológicos"* –que le parecieron a Schwab de tal complejidad como para omitirlos de su celebrada monografía– con los años ha llegado a ser tan bien conocido que, posiblemente, son ahora los que mejor se comprenden y sin duda los mas accesibles a sutiles modificaciones y diseño que cualquier otra forma de catálisis heterogénea. Hay sobrada evidencia de que los biólogos moleculares y los químicos orgánicos que se han dedicados al estudio de tales catalizadores están hoy en una posición de ventaja sobre aquellos otros que hemos tratado de comprender, crear u optimizar catalizadores inorgánicos convencionales (generalmente metales y óxidos ó sulfuros de los elementos de transición) a pesar de los enormes avances habidos también en estos campos, recogidos por Frank S. Stone, Editor para Europa del *Journal of Catalysis* durante 25 años (entre1970-1996), en un magistral articulo de revisión aparecido en su número 216 con motivo del 40 aniversario de la aparición del primer número de la revista en la primavera de 1962.

Hace casi 80 años a Georg-Maria Schwab –y sin duda a todos sus contemporáneos– les parecía que la complejidad de la catálisis biológica difícilmente podría ser descrita adecuadamente resultando más fácil explicar el comportamiento de estos otros catalizadores inorgánicos que aun hoy siguen siendo la base de la industria química pesada y de los mayores avances recientes en el control de la contaminación ambiental.

La pregunta es: ¿Porqué la situación ha cambiado tan drásticamente?. La respuesta, sin duda, que la naturaleza del *"centro con actividad catalítica"* y su entorno inmediato, junto con la geometría del enlace con el reactante (que los biólogos denominan sustrato) en las enzimas y en muchas abzimas (anticuerpos catalíticos) es hoy día conocida con un elevado grado de precisión, lo que es debido a los avances, al menos, en estos cuatro campos:

- La determinación de la estructura (cristalina) de un gran numero de enzimas y un numero creciente de abzimas (anticuerpos catalíticos).
- El desarrollo de las técnicas de mutagénesis especificas para el sitio enzimático.
- Los sofisticados estudios cinéticos empelando modelos de mini-enzimas *"hechas a medida"*, verdaderos ejemplos de la química supramolecular.
- Los cálculos teóricos de modelado y simulación hoy accesibles.

Ello significa, en suma, que los detalles a nivel atómico del *"centro activo"* y el modo como ocurren cambios sutiles tras la adsorcion y/o conversión del reactante, o como resultado de una modificación del "centro activo" (por mutágenesis selectiva) pueden hoy seguirse con una extraordinaria precisión. Además, debido al hecho de que la conversión química del sustrato ocurre a bajas temperaturas (a veces incluso a –20° C !!!) ha sido posible el estudio *"in situ"* de la propia actividad enzimática, mediante Cristalografía de rayos X de alta resolución muchas veces combinada con la amplia panoplia de técnicas y herramientas actualmente disponibles, algunas de ellas con resolución temporal. No es una sorpresa para los que hemos peregrinado asiduamente por los *Sincrotrones* de media Europa en estas últimas décadas con motivo de nuestro propio trabajo de investigación, el número de biólogos que hemos conocido en ellos haciendo sofisticados experimentos sobre todo de difracción de alta resolución.

La comprensión actual del modo de actuar de estos catalizadores biológicos –las enzimas– tiene su origen en dos descubrimientos en apariencia triviales. El primero de ellos, hecho por los bióquímicos americanos J.B. Sumner (en 1926) y J.H. Northrup (en 1931), fue que las enzimas podían ser cristalizadas; el segundo, hecho en 1934 por Dorothy Crowfoot y John D. Bernal en Inglaterra, que los cristales de las enzimas (en particular la pepsina) producían una profusión de puntos nítidos de difracción. Estos descubrimientos significaban que las enzimas no eran una mezcla de moléculas de longitud variable, como hasta entonces se creía, acopladas para formar conjuntos coloidales *"tipo spaghetti"* sino que poseían estructuras cristalinas bien definidas. Los puntos de difracción dieron la clave, que brillantemente usada con posterioridad, permite hoy examinar sus estructuras, la del centro activo, así como su modo de operar a partir del análisis de los datos cristalográficos obtenidos *"in situ"* por técnicas de difracción de rayos X de alta resolución ya mencionados.

En 1948, en una de las célebres "Charlas de las Tardes de los Viernes" (Friday Evening Discourse) en la Royal Institution, Linus Pauling había predicho:

> *"Creo que las enzimas son moléculas que poseen una estructura complementaria a las de los complejos activados de las reacciones que catalizan, es decir, una configuración molecular que es intermedia entre la de las sustancias reaccionantes y los productos de la reacción"*

lo que sólo pudo ser confirmado al resolver D.C. Phillips y sus colaboradores en 1965 la primera estructura de una enzima –la de la *lizosima*– una enzima proteolítica con un

modo de actuación catalítica muy parecido al que hoy tienen los actuales catalizadores sólidos ácidos basados en estructuras zeolititas. La lizosima contiene una cavidad bien definida que las centenares de estructuras enzimáticas resueltas con posterioridad (ya cerca de 400 !!!) muestran como un motivo estructural recurrente (a menudo sinónimo de un *"espacio hidrofóbico"*) en que se sitúa el *"centro activo"*.

La propuesta de Pauling sobre la *"complementariedad del estado de transición"* que concretaba la hecha por J.B.S. Haldane en 1930, contiene sin duda reminiscencias del modelo de Ehrlich y de la *"llave y la cerradura"* de Emil Ficher sobre la que hoy el nuevo Académico ha vertebrado su excelente discurso de ingreso mostrándonos la importancia que este concepto ha tenido en su propia investigación.

¿Porqué reacciones químicas, que por lo general requieren disolventes orgánicos o ácidos o bases fuertes, pueden ocurrir en medio acuoso, a pH casi neutro, en presencia de catalizadores enzimáticos?. La respuesta a esta cuestión –planteada entre otros por Max F. Perutz, reconocido como uno de los fundadores de la biología molecular– parece simple a la vista de los datos estructurales citados. Los disolventes orgánicos tienen la ventaja sobre el agua de poseer una permisividad (constante dieléctrica) relativamente baja, por lo que en ellos pueden darse fuertes interacciones eléctricas entre reactantes. El interior no-polar de la cavidad de las enzimas proporciona sin duda el equivalente a los disolventes orgánicos usados en química. El sustrato (reactante) es dirigido hacia un medio de baja permisividad en el que pueden darse, además, fuertes interacciones eléctricas entre él y algunos grupos polares de la enzima estratégicamente dispuestos, de acuerdo con las ideas de Raymond Lemieux. El grado de desarrollo de la química cuántica actual ha permitido examinar teóricamente y confirmar muchos de los detalles del modelo como el Profesor Beltran Rusca nos ilustró en su excelente disertación sobre *"La llave de la catálisis enzimática"* con motivo del ciclo sobre "Reactividad y Química Cuántica" organizado por la Academia en el 2002 (Memorias RASC, Tomo 7). En realidad, hace 60 años Pauling aplicó la analogía *"llave-cerradura"* a la enzima y al estado de transición. Un corolario de esta genial idea es que los análogos del estado de transición deben ser los mejores inhibidores y servir para preparar anticuerpos catalíticos (abzimas) para reacciones específicas.

Comparto, con el Profesor John. M. Thomas –al que me une una vieja amistad que se remonta a la década de los 60, cuando él era un joven Profesor en la Universidad de Aberystwyth en Gales y yo un *"postdoc"* en el laboratorio de su buen amigo Frank S. Stone en la Universidad de Bristol– la convicción expresada a mediados de los años 90 en su excelente revisión en *Angewante Chemie Int. Ed.* titulada *"Turning Points in Catalysis"* de que:

> *"aunque ideas y conceptos ocupan un lugar central en la expansión del conocimiento sobre la naturaleza del mundo que nos rodea, es un error creer que juegan un papel mayor que el de las herramientas y las técnicas en el progreso científico"*.

En efecto, creo y es mi modesta experiencia, que en el camino tortuoso desde la génesis a la madurez en la mayoría de los temas y disciplinas la influencia más profunda la ejercen los descubrimientos que generan la aparición de *nuevos instrumentos o nuevas técnicas*, y no la formulación de nuevas ideas. Cuando Röentgen descubrió los rayos X y William H. Bragg invocó la herramienta matemática para representar los puntos de difracción en términos de series de Fourier, se puso en movimiento la máquina que ahora nos proporciona el medio de obtener distribuciones de densidad electrónica en sólidos y moléculas, y en enlaces individuales, la esencia de la interpretación actual y rigurosa de la catálisis. Igualmente, el microscopio electrónico que Ruska desarrolló en los años 30 ha sido el origen de la amplia diversidad de microscopias de las que hoy disponemos, espectacularmente incrementadas, en la década de los 80, con las nuevas microscopias de *"la punta"* (Microscopias Túnel y de Fuerzas, STM y AFM) que están revolucionado nuestra apreciación de la arquitectura a nivel atómico y posibilitando el sueño de Feynman de la exploración a escala nanométrica de la textura de lo casi invisible.

Han sido estas técnicas complementadas con la Resonancia Magnética Nuclear de Angulo Mágico, usando los mas diversos nucleidos y en particular el ^{29}Si (^{29}Si MAS-NMR), precisamente las que –al igual que en el caso de las enzimas– han estado en el origen del desarrollo de un numeroso conjunto de nuevos catalizadores heterogéneos altamente selectivos entre los que tan solo me referiré hoy aquí a las zeolitas por su notable analogía funcional con las enzimas. Los trabajos independientes de Barrer en Inglaterra y de Rabo, Breck, y Milton, entre otros, en E.E. U.U. condujeron en los años 60 a la preparación y caracterización de materiales inorgánicos de alta pureza y elevada cristalinidad análogos a los minerales llamados zeolitas y a otros totalmente nuevos (generalmente denominados por su nombre comercial, Linde-X, Y y L, etc) que constituyeron un impresionante conjunto de catalizadores de craqueo, alquilación e isomerización, mucho mas activos y apreciablemente mas específicos, que los catalizadores ácidos de sílica-alúmina a los que rápidamente sustituyeron en la industria petroquímica obsesionada por la necesidad de producir gasolinas con mayores índice de octano. Una segunda generación de estos catalizadores zeolíticos, hoy día llamados *pentasiles* - cuyo prototipo y paradigma es la zeolita conocida por el acrónimo ZSM-5 (Zeolita Socony-Mobil-5) – fueron inicialmente desarrollados por Weisz, Kerr y Haag, a comienzos de los años 70. La "etiqueta de marca" de estos nuevos materiales –denominada *"selectividad de forma"*– constituye la clave de su uso como catalizadores altamente selectivos lo que de algún modo los equipara a verdaderas *"enzimas inorgánicas"*.

La selectividad de forma, que es crucial para el funcionamiento de enzimas y abzimas, lo es también en estos materiales, ejemplos de *catalizadores heterogéneos uniformes,* que representan una nueva categoría de catalizadores inorgánicos en rapidísima expansión formada hoy día por una enorme variedad de *zeotipos* de la mas diversa composición química. Las dimensiones de los poros y cavidades de cada zeolita gobierna el tamaño y la forma de la moléculas (sustratos) que pueden entrar en ella, los productos que pueden liberarse y la naturaleza de los intermedios de reacción que pue-

den formarse en su interior. Como ya es habitual en el caso de las enzimas, la virtuosidad técnica de los químicos inorgánicos preparativos, alimentada por la modelización computacional, ha mostrado que la sustitución de determinados grupos en un entorno configuracional apropiado también resulta decisivo en estas *"enzimas inorgánicas"* para establecer su reactividad y selectividad frente a sustratos específicos como nos mostró el Profesor Corma Canos en su discurso de ingreso como Académico de Honor de esta Academia.

Los materiales zeolíticos a los que me refiero son catalizadores con superficies extremadamente altas (400-500 $m^2 g^{-1}$) de la que hasta un 99% –dependiendo del tamaño de sus cristalitos– corresponde a la superficie interior de sus cavidades. Así, una zeolita ácida como la H^+-ZSM-5 puede considerarse como una estructura tridimensional formada por tetraedros SiO4 que comparten sus vértices de modo que conforman una estructura muy abierta con porosidades que representan entre un 30-50% del volumen, en la que algunos iones Si, aproximadamente entre el 2-10%, han sido reemplazados por iones Al, (es decir algunos tetraedros AlO4 reemplazan a los de SiO4) lo que requiere protones en posiciones definidas, invariablemente asociados a uno de los cuatro oxígenos de los tetraedros AlO4, originando así grupos hidroxilo puente que mantienen la electroneutralidad a nivel local. Estos *centros Brönsted,* se ha demostrado que son centros activos en un conjunto de conversiones catalíticas específicas de alcanos, alquenos y alcoholes. Controlando, durante o tras la síntesis, el número de heteroátomos (no siempre Al) en la estructura zeolitica hoy se pueden ajustar de forma precisa el número, la acidez y la distribución espacial de los centros activos en la superficie interna del catalizador. Las estructuras de estas zeolitas, además, son notablemente flexibles, deformándose ligeramente (como un flan) en contacto con los reactantes como se ha podido demostrar mediante espectroscopia de MAS-NMR de ^{29}Si y simulaciones de dinámica molecular, y solo colapsan cuando se alcanzan temperaturas en muchos casos superiores a 1000° C.

No debo –en aras a la necesaria brevedad de este acto– extenderme mas, pero si mencionar aquí, y lo haré, usando las propias palabras de Frank S. Stone en su reciente revisión de los últimos 40 años de la Catálisis Heterogénea [cita textual] "la contribución especialmente versátil en este campo de las zeolitas hecha por A. Corma que con sus colaboradores ha publicado de forma prolífica [en el *Journal of Catálisis*] durante los últimos veinte años artículos sobre la actividad catalítica de zeolitas que van desde la síntesis original de estructuras de poros pequeños a las nuevas estructuras de poro grande..." [fin de la cita] lo que ha convertido a nuestro Ilustre Académico de Honor, que goza de un merecido prestigio internacional, en el químico español actualmente con mayor número de citas en el *Science Citation Index.*

En la pasada Semana Santa, lluviosa y fría en Sevilla –quien sabe si preludio del anunciado y temido cambio climático que amenaza a este pobre planeta que llamamos Tierra– cuando me he puesto a leer tranquilamente la Memoria del discurso de ingreso del nuevo Académico, a releer el precioso librito de Georg-Maria Schwab y a rememorar las revisiones de Frank S. Stone y John M. Thomas; y luego he repasado las breves notas que había tomado en las largas tertulias que en varias ocasiones he mantenido

con Manolo Martín Lomas y Antonio Gómez Sánchez en este ultimo año; o recordado lo mucho que he aprendido con Soledad Penadés en las ocasiones que, en el "Centro de Investigación Isla de la Cartuja", hemos hablado de sus *gliconanopartículas* y otros novedosos *bionanomateriales*, con motivo de comentarle los espectros de fotoemisión que le habíamos hecho en el Servicio de XPS de la Universidad de Sevilla que dirijo..... he llegado a la conclusión de que, en realidad, hay mucho en común en las sendas que tu, Manolo, y yo emprendimos hace ya años en este inmenso campo que es la Química.... que nuestros caminos no han sido divergentes –en todo caso yo diría que simétricos (Química Orgánica-Química Inorgánica, membranas celulares– superficies de sólidos, catálisis enzimática-catálisis inorgánica,.....) y que ambos confluyen en el reconocimiento de los *"centros activos"* en las superficies, intercaras o membranas en sistemas heterogéneos, tema al que nuestra Academia dedicó no ha mucho un magnifico Simposio Internacional.... en esta búsqueda ambos hemos seguido la senda que Emil Fisher, Hugo S. Taylor, Linus Pauling y Raymond Lemieux, entre muchos otros, han ido marcando en el transcurso del tiempo...

Querido Manolo, me corresponde el privilegio de darte la bienvenida en nombre de la Academia. Cumplo con gran satisfacción esta honrosa misión y te deseo que entre nosotros, tu mundo científico se vea enriquecido y ampliado como, sin duda, lo será el nuestro con tu presencia en ella.

Muchas gracias.

ALOCUCIÓN DEL EXCMO. SR. D. BENITO VALDÉS CASTRILLÓN, PRESIDENTE DE LA ACADEMIA

Excmo. Sr. Representante de la Real Academia Nacional de Ciencias, Ilmo. Sr. Representante de la Real Academia de Ciencias Veterinarias de Sevilla y de la Academia Iberoamericana de Farmacia, Excmos. e Ilmos. Sres. Académicos, Sras. y Sres.

Celebramos con júbilo en este acto la incorporación de un nuevo Académico de Número, que tiene en esta ocasión un doble significado, ya que se incrementa la nómina de Académicos, pero además su incorporación completa la Sección de Química, que es la única de nuestra Institución que cuenta con ocho Académicos Numerarios.

Con la toma de posesión del Ilmo. Sr. D. Manuel Martín Lomas, la Academia se enriquece con la incorporación de un prestigioso químico orgánico. Y he de decir que desde hace tiempo ha sido deseo de nuestra Institución contar con él en su nómina de Académicos de Número.

De su prestigio científico tiene buena constancia la Academia, no solo por la información transmitida desde hace años por sus colaboradores, colegas y amigos, sino porque recientemente tuvo la amabilidad de aceptar la invitación de la Academia para impartir una conferencia, en la que de una manera magistral nos dio a conocer el desarrollo de sus actuales temas de investigación abordados de una manera auténticamente interdisciplinar y su proyección actual y futura. Hoy a través de su magnífico discurso hemos vuelto a apreciar su excelencia como investigador, y el Ilmo. Sr. D. Guillermo Munuera lo ha puesto de manifiesto, si bien brevemente, su historial como investigador.

Por todo ello, la Academia se congratula de tenerle entre sus miembros, le da la más calurosa bienvenida, y le desea toda clase de éxitos futuros, con la seguridad de que hará aumentar con el suyo, que es muy alto, el prestigio de nuestra Institución, que celebrará sus éxitos como propios. Y espera la Academia que contribuya, en la medida en la que le sea posible, a las actividades científicas que esta organiza. Y así lo va ha hacer dentro de unos días ya que ha aceptado participar, con otros 15 ponentes, entre los que se encuentra el Premio Nobel de Química Prof. Lehn, a quién ha mencionado en su discurso el nuevo Académico, en el Simposio Internacional sobre Fenómenos de Reconocimiento Molecular en Biopolímeros, que organizado por la Academia en colaboración con la Fundación Ramón Areces, se va a celebrar durante los días 24 y 25 del próximo mes de mayo.

Y no me queda para cerrar estas breves palabras sino agradecer al Ilmo. Sr. D. Guillermo Munuera por haber aceptado la designación de la Academia para contestar el discurso del nuevo Académico, a las autoridades que han querido honrarnos por su

presencia, y a todos Uds., Sras., y Sres., que con su presencia han contribuido a dar solemnidad a este acto. Muchas gracias a todos.

MATERIALES DE DISEÑO: LOS MATERIALES CERÁMICOS

Discurso pronunciado por el
Ilmo. Sr. D. Arturo Domínguez Rodríguez,
en el Acto de su recepción como Académico Numerario
celebrado el día 7 de mayo de 2007.

Excmo Sr. Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias., Excmo Sr. Vicerrector de Investigación de la Universidad de Sevilla, Excmos. e Ilmos. Sres. Representantes de Reales Académias, Excmos. e Ilmos. Académicos de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Señoras y Señores:

Éste es un día importante en mi vida profesional, por el honor que la Real Academia Sevillana de Ciencias me hace al acogerme como uno de sus miembros. Quiero expresar mi sincera gratitud a los miembros de la misma, en especial a mis colegas de la sección de Física, que me presentaron como candidato. Espero no defraudar la confianza que mis doctos compañeros han depositado en mí.

Lo que hoy soy se lo debo principalmente, y en primer lugar, a mi familia. Quisiera que una de mis primeras palabras en este acto sea para honrar a mis padres. Desgraciadamente ya no están aquí, y puedo asegurar que cada día que pasa más los echo en falta. Fueron unas personas con gran tesón y muy trabajadoras, y su ejemplo y consejos han sido mi guía. No puedo ni quiero dejar de mencionar a mi mujer, y agradecerle públicamente el sacrificio que ha hecho con mis largas ausencias en el extranjero, los días festivos trabajando en la Facultad, etc. Muchas gracias.

Como vino a decir Ortega y Gasset (no es literal), *"el hombre es su esfuerzo y en gran medida sus circunstancias"*. En el esfuerzo me educaron mis padres, pero estoy convencido de que mi situación actual sería completamente diferente sin las circunstancias que mencionaré brevemente. En 1971, terminado mi servicio militar, decidí, aun teniendo un puesto de profesor en un colegio de enseñanza secundaria, hacer mi tesis doctoral. Mi buen amigo y compañero de carrera Alejandro Conde me presentó a D. Rafael Márquez, que en 1968 se había incorporado a la Universidad de Sevilla, el cual aceptó mi incorporación al entonces denominado Departamento de Óptica que él dirigía. Desde el primer momento me expresó su deseo de implementar la investigación que se venía desarrollando en el Departamento y me alentó a que iniciase una nueva línea. D. Rafael Márquez ha sido siempre la persona que me ha escuchado, aconsejado y apoyado en todas las iniciativas que he llevado a cabo. El Profesor Márquez, ha sido el gran catalizador de lo que muchos de nosotros somos en la actualidad.

Él fue quien, con visión de futuro, me mandó a hacer la tesis doctoral a Francia, a un centro del CNRS (Centre Nationale de la Recherche Scientifique), con el que mantenía cierta relación desde el año 1958 en que tuvo una larga estancia postdoctoral en el mismo. Allí encontré a mis directores de tesis, el Prof. Jean Philibert y el Dr. Jacques Castaing, que me introdujeron en el estudio de los defectos en sólidos, en los fenómenos de difusión en los mismos y en el comportamiento mecánico de óxidos cerámicos, relacionando comportamiento macroscópico con mecanismos microscópicos. Ellos han marcado también mi trayectoria profesional.

La idea de que el comportamiento mecánico a altas temperaturas de un material estaba gobernado por la difusión de defectos puntuales, era una hipótesis de trabajo al comienzo de los años 70. El Prof. Philibert, que acababa de ser nombrado director del "Laboratoire de Physique des Materiaux" del CNRS (Bellevue-Francia), quiso aplicarla a óxidos de metales de transición, donde podía verificarse en toda su extensión dicha hipótesis, debido a su no-estequiometría y a la posibilidad de variar la concentración de los defectos, controlando las variables termodinámicas: temperatura y presión parcial de oxígeno. El óxido de níquel fue mi trabajo de tesis doctoral, donde partimos tan del inicio que tuve incluso que fabricar mis monocristales. La extensión de estos estudios a otros óxidos ha sido uno de los pilares de investigación del grupo del que soy responsable.

En 1984 tuve una estancia sabática en la Case Western Reserve University en Cleveland (Ohio) con el Prof. Arthur Heuer, uno de los pioneros en el estudio de cerámicas tenaces, que me introdujo en éste para mí apasionante campo; otro de los pilares de investigación de nuestro grupo.

En mi caso, no quiero dejar pasar la oportunidad de mencionar a algunas de las personas que he dirigido y que siguen colaborando conmigo; entre otras, Fernando Guiberteau (¡que los del grupo de la Universidad de Extremadura, en Badajoz, se sientan mencionados en su nombre!), que ha conseguido formar un grupo muy activo en el estudio de los mecanismos de deformación de cerámicas tenaces a temperaturas intermedias. Este grupo de Badajoz no ha sido el único generado de nuestro grupo matriz. Hoy existe en nuestro Departamento otro grupo de investigación dedicado al estudio de materiales biomórficos. He dirigido bastantes tesis doctorales, y al final te das cuenta de lo que valen cada una de las personas con las que has trabajado. He tenido la suerte de dirigir a Diego Gómez y de colaborar muy estrechamente con Antonio Muñoz, y quiero dejar constancia de que es un privilegio contar con estos dos pilares excepcionales en el Grupo que en la actualidad dirijo. Es un Grupo, creo, compacto, tanto desde el punto de vista científico como de nuestras relaciones personales, y por el que siento un bien entendido orgullo.

El discurso que voy a tener el honor de leer en este acto, versará sobre "Materiales de diseño: los Materiales Cerámicos", y cae dentro del que ha sido mi principal campo de investigación hasta el día de hoy.

1. INTRODUCCIÓN

El campo de los nuevos materiales está muy en boga en la actualidad, y son muchos los que trabajan, o dicen que trabajan en él. Un nuevo material es aquél que ha sido fabricado siguiendo unas pautas muy concretas, a saber:

1) Se procesa y fabrica el material siguiendo rutas físico-químicas muy controladas.
2) Se hace un estudio exhaustivo de las características microestructules del material fabricado.
3) Se estudia una propiedad, ya sea funcional o estructural, y se relaciona con la microestructura.
4) Por último, esta información es una guía acerca de que cosas hay que cambiar o mejorar para conseguir el material con la mejor prestación requerida. Este proceso se repite tantas veces como sea necesario.

El material así conseguido entra dentro del campo de los "Nuevos Materiales". En resumen, podemos decir que un nuevo material es el resultado de un estudio básico riguroso junto con un proceso ingenieril.

No debemos olvidar que la aparición de nuevos materiales ha sido posible por el gran desarrollo de las técnicas de procesado, de los equipos instrumentales y por la aparición de nuevos fenómenos, lo que ha realimentado la necesidad de búsqueda de otros nuevos materiales con la esperanza de descubrir otros nuevos fenómenos. Es ésta una carrera en la que posiblemente no seamos capaces siquiera de adivinar cual será su repercusión en nuestras formas de vida en un futuro no lejano.

Como dije anteriormente, el tema de mi disertación está relacionado con los materiales cerámicos, y esto por dos razones principales: en primer lugar, porque son los materiales a los que principalmente está dirigida mi investigación, y en segundo lugar, porque son posiblemente uno de los mejores ejemplos para definir y entender qué son los nuevos materiales o materiales de diseño.

Empezaré definiendo lo que es un material cerámico y sus propiedades. La palabra cerámica proviene etimológicamente del griego "χερας" (KERAS) que significa "arcilla". A su vez esta palabra proviene de un radical presente en lenguas indoeuropeas "χεραμ" (KERAM) que corresponde al verbo "quemar". Un cerámico ha sido durante mucho tiempo "arcilla cocida". Es el primer material no natural como la piedra o el silex, fabricado y utilizado por el hombre hace más de 10.000 años.

Hoy en día se entiende por "*cerámico*" cualquier producto inorgánico, no metálico, sujeto a alta temperatura durante su manufactura o uso. Típicamente, aunque no exclusivamente, un cerámico es un óxido metálico, boruro, carburo, nitruro, o una mezcla de tales compuestos. "Ceramic Glossary, 1982"

Un material cerámico viene caracterizado en general por unas propiedades marcadas por su enlace químico iónico-covalente, que pueden esquematizarse diciendo que tiene una gran estabilidad dimensional y química, una gran dureza, resiste a la

corrosión y es refractario. Además de esto, la materia prima con lo que se fabrican, son abundantes y baratas y no requiere de procesos complicados para su puesta en forma. Estas buenas propiedades explica por qué los cerámicos tradicionales son muy utilizados como sanitarios y vajillas. Junto a estas buenas propiedades, tiene un talón de Aquiles, que es su fragilidad, ya que el enlace covalente es muy direccional y no soporta la deformación plástica o permanente.

Quizás la fig. 1 sea el ejemplo que refleja de una forma clara las propiedades reseñadas. Esta pieza cerámica fue encontrada en BANPO, una aldea neolítica a 6 Km de Xian (China) y tiene 6.000 años de antigüedad. Puede observarse que no ha sufrido desgaste, aunque está rota y ha sido necesario pegar los trozos para recomponerla. La fragilidad explica su no utilización en aplicaciones estructurales y el limitado desarrollo que, en general, han tenido los cerámicos. Piezas como éstas aún se encuentran en muchas alfarerías.

FIGURA 1
PIEZA CERÁMICA ENCONTRADA EN LA ALDEA NEOLÍTICA BANPO (4000 A.C.) A 6 KM. DE XIAN (CHINA)

Para entender lo que sigue, definiré la tenacidad de un material frágil que viene descrita por la ecuación de *Griffith*:

$$K_I = Y\sigma c^{1/2} = E\gamma^{1/2} \qquad (1)$$

donde K_I es el factor de intensidad de tensiones y está relacionado con la energía γ que se requiere para generar la unidad de área de la fisura a través de el módulo de Young E, σ es la tensión aplicada, c es la longitud de fisura e Y es una constante que depende de la geometría de la fisura y que vale aproximadamente 1. Cuando la tensión aplicada crece hasta la tensión de fractura (σ_f), la fisura se hace la fisura máxima que soporta el material (cm), y entonces K_I:

$$K_I = K_{IC}^M = Y\sigma_f c_m^{1/2} \quad (2)$$

siendo K_{IC}^M el factor de intensidad de tensiones crítico o tenacidad del material.

En un cerámico, generalmente el factor de intensidad de tensiones crítico o tenacidad del material vale 1 MPa.m$^{1/2}$ y σ_f es del orden de 800 MPa, por lo que fisuras del orden de 1 μm son catastróficas. Esta poca tolerancia a que una fisura crezca en el interior del cerámico es la razón de la fragilidad y de la no utilización de estos materiales en aplicaciones estructurales.

La fabricación de un material cerámico tradicional es un proceso simple y barato que conlleva múltiples irregularidades, cavidades y fisuras dentro del cerámico. Es obvio que la mejora del procesado para que el material de partida tenga microfisuras con el tamaño más pequeño posible o incluso sin microfisuras, no es la estrategia a seguir por un lado debido al enorme coste que implica este proceso y por otro por la limitación de la mejora de la tenacidad. Para una comparación con la tenacidad de un cerámico, baste decir que muchos metales tienen una tenacidad superior a 40 MPa.m$^{1/2}$ y que la del hierro colado es del orden de 20 MPa.m$^{1/2}$.

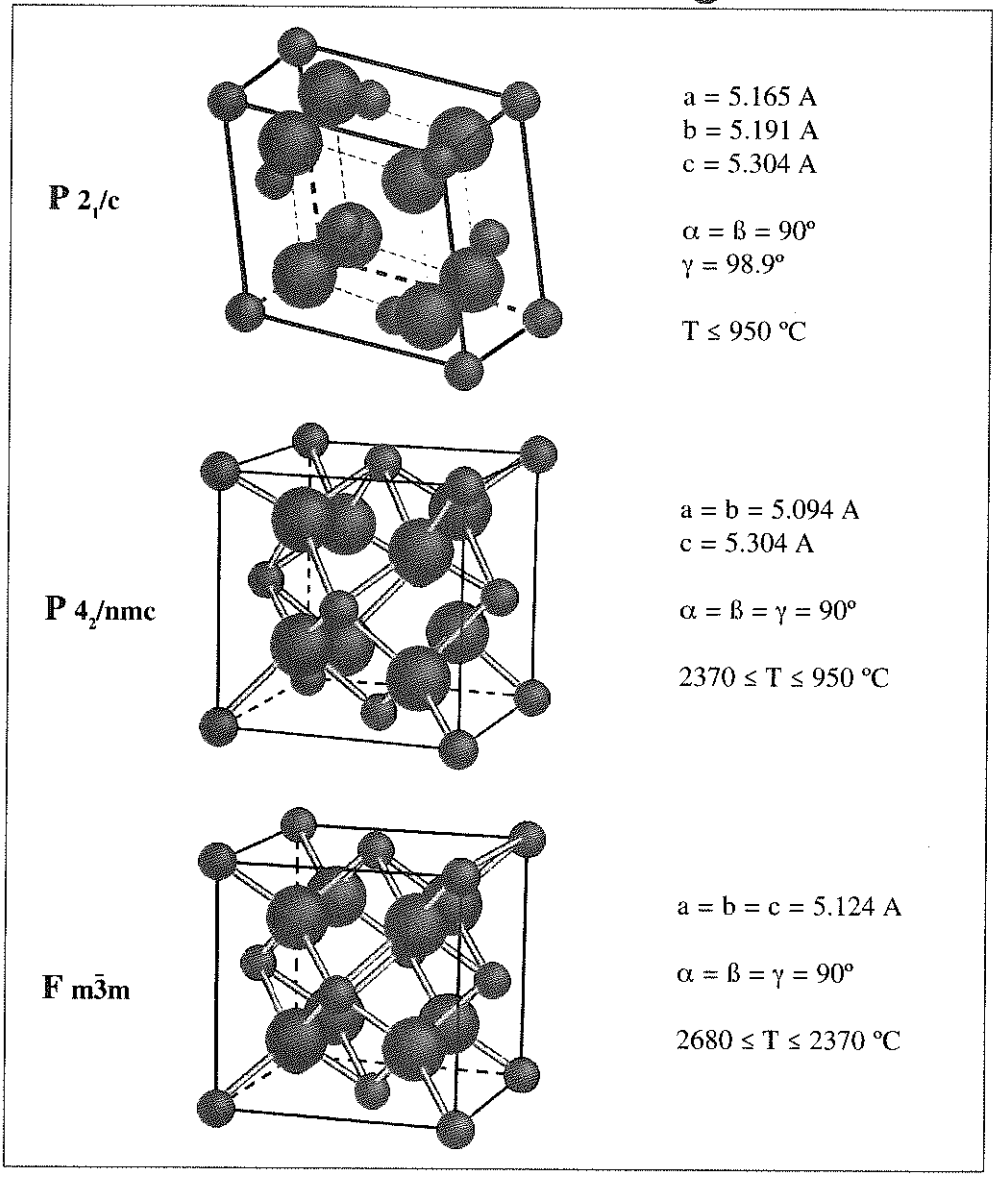
El mundo de las cerámicas sufre un cambio radical en 1975 con la aparición del artículo "*Ceramic steel*?" publicado en Nature por un equipo australiano formado por Garvie & al., 1975, quienes presentan los primeros resultados de transformación martensítica, inducida por una tensión en punta de fisura, de una partícula tetragonal a monoclínica en el óxido de circonio. El título del artículo tiene una doble acepción: en primer lugar parece hacerse la pregunta de si un cerámico podría ser tan tenaz como el acero, y en segundo lugar la afirmación de que el mecanismo de tenacidad lo es mediante una transformación martensítica, transformación que presentan los aceros. Antes de describir este fenómeno y cómo influyó en la búsqueda de materiales cerámicos de diseño, es conveniente recordar las propiedades del óxido de circonio (ZrO_2).

2. *MECANISMO DE TENACIDAD EN EL ÓXIDO DE CIRCONIO*

El ZrO_2 fue descubierto en Brasil en 1892 como un mineral natural "*Badeleyita*" que contiene alrededor del 80 % de ZrO_2 y pequeñas cantidades de HfO2. También se presenta en depósitos de Circón ($ZrSiO_4$) en India, Australia, Sudáfrica y USA. Es una sustancia que representa entre el 0.02 y 0.03 % de la corteza terrestre. Tiene un amplio mercado como abrasivo y refractario, y junto con la alúmina son los cerámicos más usados.

El ZrO_2 puro tiene tres formas alotrópicas a presión atmosférica, a saber: monoclínica, tetragonal y cúbica. La fig. 2, representa las tres formas alotrópicas, sus estructuras cristalográficas y los parámetros reticulares.

FIGURA 2
DISTINTOS POLITIPOS EN LA CIRCONA. SE REPRESENTAN LOS GRUPOS ESPACIALES, LOS PARÁMETROS RETICULARES Y LAS TEMPERATURAS DE ESTABILIZACIÓN. IÓN CIRCONIO ● . IÓN OXÍGENO ●



Sin entrar a describir en detalle las distintas formas alotrópicas de la circona, lo que se aparta del objetivo de mi disertación, es conveniente decir que la transformación de la fase cúbica a tetragonal es difusional, mientras que la transformación tetragonal a monoclínica es martensítica, es decir adifusional y va acompañada de un importante cambio de volumen (entre el 3 y el 5 %) que sólo puede ser acomodado por la apertura de fisuras en el material. Éste es el motivo por el que el material ha sido utilizado solamente como refractario.

Este cambio de volumen y fisuración del material en la fase monoclínica, fue utilizado por el grupo australiano, autor del artículo mencionado, para crear un material dúctil y revolucionar el mundo de los materiales cerámicos. Es una opinión generalizada que es el artículo más importante publicado en el campo de las cerámicas, y ha sido citado más de 750 veces.

Garvie & al., 1975, demostraron que la adición de CaO podía modificar las temperaturas de transición de las distintas fases y permitir la estabilización en todo el rango de temperaturas de una mezcla de fase tetragonal en una matriz cúbica (fases de altas temperaturas). Ellos llamaron a este material "*Circona Parcialmente Estabilizada* (PSZ, en sus siglas inglesas). Hoy día se han investigado otros sistemas; entre los más utilizados están el ZrO_2 aleado con MgO, Y_2O_3 y CeO_2. Cada sistema tiene unas características bien diferenciadas, con una morfología y tamaño de las partículas tetragonales que depende del estabilizante, de su concentración y del tratamiento térmico (duración, temperatura y velocidad de enfriamiento). Estas partículas tetragonales son metaestables y la tensión en punta de una fisura que se propaga por el material puede desestabilizar e inducir la transformación adifusional (martensítica) de la partícula tetragonal a monoclínica, haciendo que el cambio de volumen sea ahora utilizado en el cierre de la fisura. ¡Lo que era un defecto se había convertido en virtud!, y el material de frágil se había convertido en dúctil. Hoy día este mecanismo es conocido como "tenacidad por transformación" (transformation toughening, en inglés). Es uno de los ejemplos más claros de lo que es un material de diseño. La fig. 3 es un esquema del mecanismo de transformación de las partículas tetragonales en monoclínicas y de cómo se cierra la fisura. Las figs. 4 y 5 son ejemplos prácticos de transformación en los sistemas ZrO_2–Y_2O_3 y ZrO_2–MgO.

3. TENACIDAD POR TRANSFORMACIÓN

Un aspecto importante del comportamiento mecánico de la tenacidad por transformación es el cambio radical de la ley de Griffith, de forma que el material tiene un comportamiento tal que la resistencia a la propagación de la fisura aumenta a medida que se propaga ésta. A este comportamiento de resistencia de la fisura para propagarse catastróficamente se le llama "comportamiento tipo curva R". La fig. 6 muestra dicho comportamiento. Para un material con este tipo de comportamiento, la tenacidad se expresa ahora por:

$$K_{IC} = K_{IC}^{M} + \Delta K_{IC}\,(\Delta C) \qquad (3)$$

FIGURA 3
MECANISMO DE TENACIDAD POR TRANSFORMACIÓN DE PARTÍCULAS TETRAGONALES A MONOCLÍNICAS BAJO LA ACCIÓN DEL CAMPO DE TENSIONES DE UNA FISURA

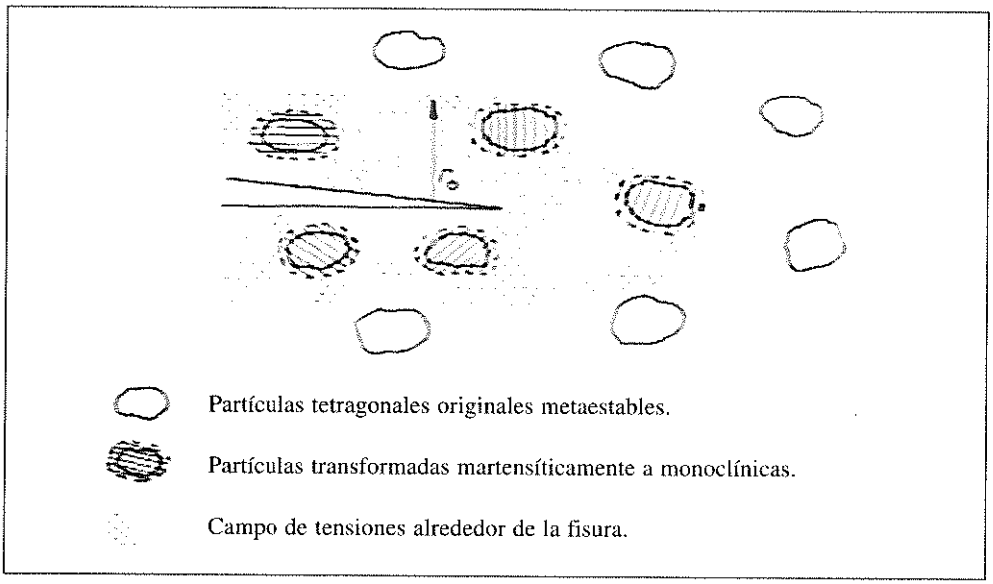


FIGURA 4
PARTÍCULA TETRAGONAL EN EL SISTEMA YTZP TRANSFORMADA A MONOCLÍNICA POR ACCIÓN DE LA FISURA Y CIERRE DE ESTA

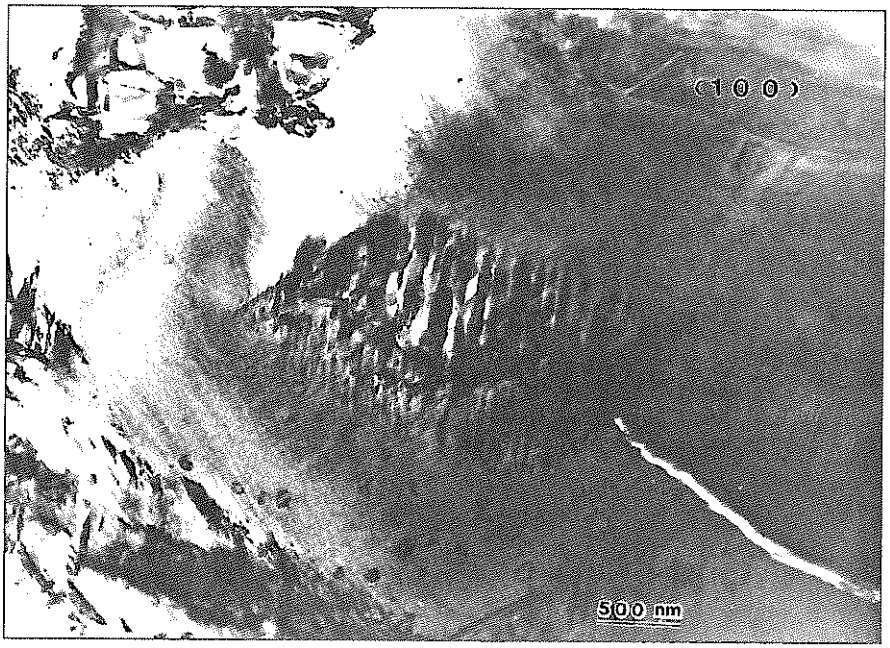


FIGURA 5
PARTÍCULAS TETRAGONALES EN EL SISTEMA MgO-ZrO2 TRANSFORMADAS A MONOCLÍNICAS AL PASO DE UNA FISURA QUE SE CIERRA

donde ΔK_{IC} (Δ_C) corresponde al incremento de la tenacidad por manipulación de la microestructura.

A veces, es más ilustrativo representar K^2 en función de la longitud de la fisura, de forma que el punto de corte de la tangente a la curva desde la longitud inicial de la fisura nos indica la tenacidad del material, y la pendiente la dureza del material (fig. 7).

Con esta representación se pone de manifiesto un hecho difícil de entender: en materiales con pequeñas fisuras iniciales, el menos tenaz es el más duro, mientras que en materiales con grandes fisuras iniciales, el más tenaz es a su vez el más duro. Este hecho queda claramente reflejado en la fig. 8.

El máximo de tenacidad por transformación se ha conseguido en el sistema MgO-ZrO_2, y es por consiguiente el más estudiado. En este sistema, las partículas tetragonales son discos con una relación entre diámetro y altura de 5. Hay 3 variantes de precipitados tetragonales según los 3 ejes cristalográficos, y el máximo de tenacidad se consigue cuando estos precipitados tienen una dimensión del orden de 100 nm, lo que se obtiene para un tratamiento térmico a 1400 °C durante 4 horas, Heuer., 1987. En la fig. 9 pueden observarse los discos tetragonales de 2 de las 3 variantes existentes.

FIGURA 6
COMPORTAMIENTO CURVA R DE UN CERÁMICO TENAZ

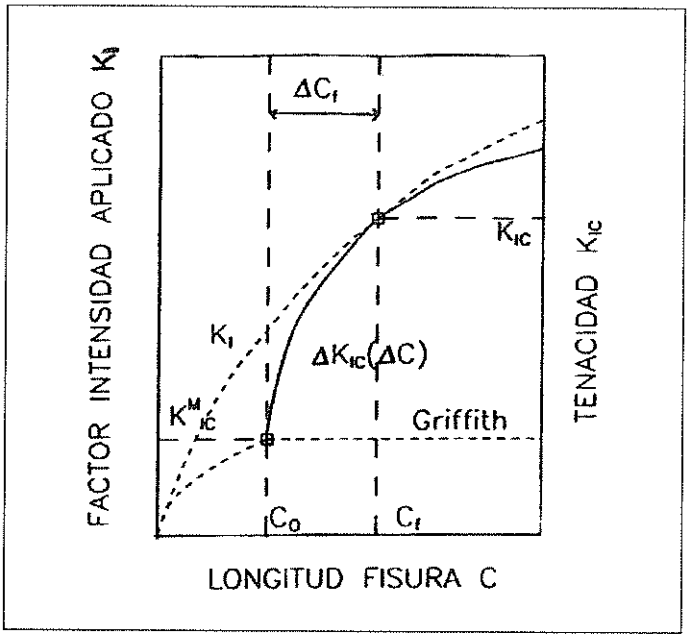


FIGURA 7
REPRESENTACIÓN DE K^2 FRENTE AL CRECIMIENTO DE LA FISURA. LA TANGENTE DESDE LA FISURA INICIAL A LA CURVA NOS INDICA LA DUREZA DEL MATERIAL Y EL PUNTO DE TANGENCIA LA TENACIDAD

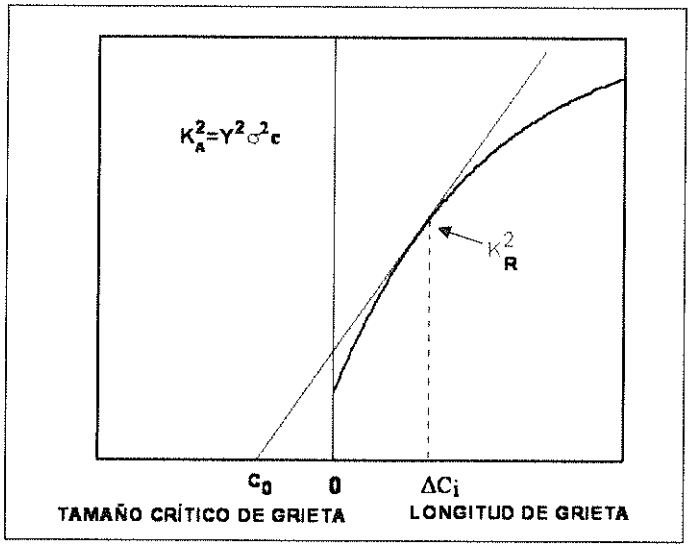


FIGURA 8
LA MISMA REPRESENTACIÓN QUE LA DE LA FIGURA 7, PARA DOS MATERIALES CON FISURAS INICIALES DISTINTAS. EL MATERIAL CON FISURA INICIAL MÁS PEQUEÑA ES MÁS DURO EL MENOS TENAZ, AL CONTRARIO DEL COMPORTAMIENTO DE UN MATERIAL CON FISURAS INICIALES GRANDES

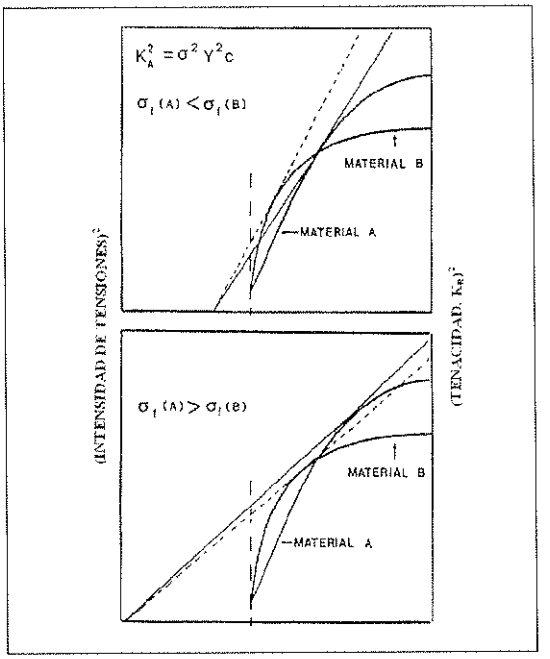
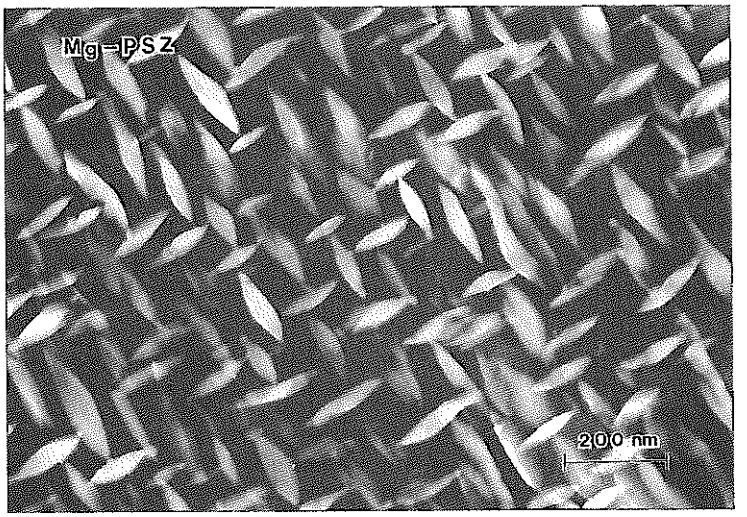
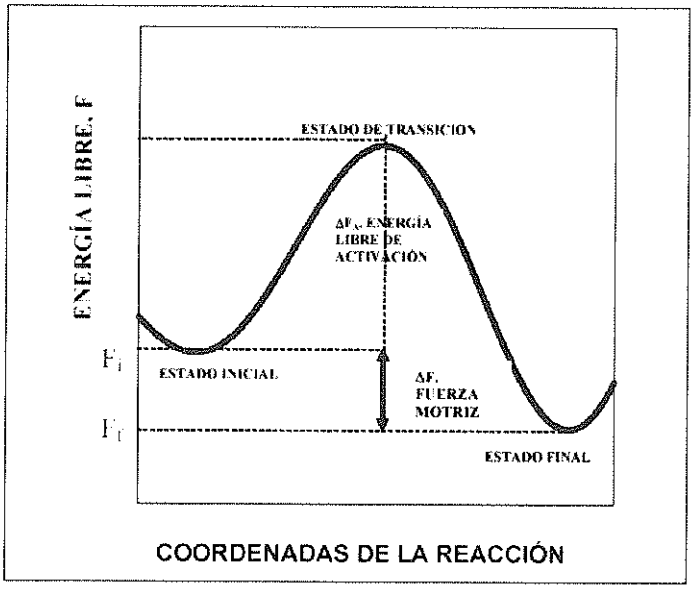


FIGURA 9
MICROGRAFÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE PARTÍCULAS TETRAGONALES EN EL SISTEMA MG-ZRO_2. SE VEN DOS DE LAS TRES VARIANTES POSIBLES



La partícula tetragonal está confinada en una matriz cúbica y tiene una energía libre que es la suma de la energía de deformación debido al precipitado y de la energía de la intercara precipitado/matriz. Cuando el precipitado es muy pequeño la barrera que tiene que vencer para transformarse en monoclínica, que es su estado natural, es muy grande y es la energía libre de activación en la fig. 10.

FIGURA 10
ENERGÍA LIBRE DE PARTÍCULAS TETRAGONALES (F_i) Y MONOCLÍNICA (F_f) Y LA BARRERA QUE TIENE QUE VENCER PARA PASAR AL ESTADO FINAL ESTABLE, COMO CONSECUENCIA DE ESTAR EN UNA MATRIZ CÚBICA

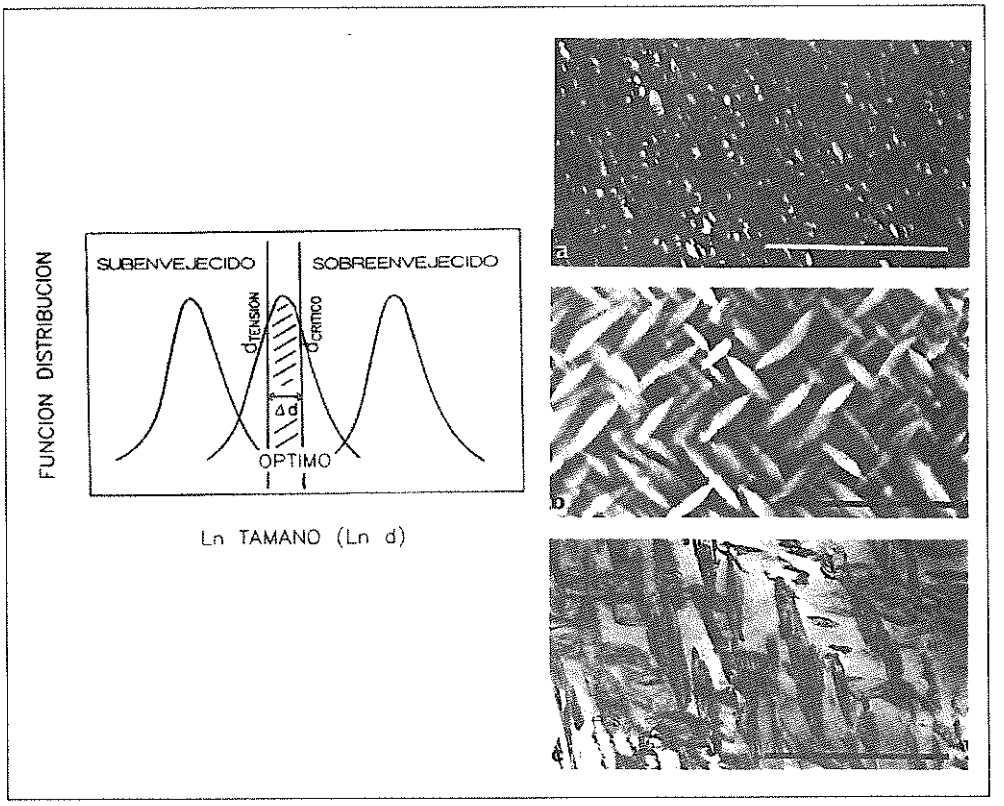


A medida que, mediante tratamiento térmico, crece la partícula tetragonal, la barrera va disminuyendo hasta que es tal que la tensión en punta de una fisura que se propaga por el policristal puede suministrar la energía suficiente para que la partícula se transforme en monoclínica. En este momento tenemos las condiciones óptimas para que el material sea tenaz. Si la partícula tetragonal sigue creciendo la barrera desaparece y se transforma espontaneamente y el material se hace de nuevo frágil, Lanteri & al., 1986. La fig. 11 indica cómo el tamaño de partícula (controlado por el tratamiento térmico) influye en el comportamiento mecánico del material. Green & al. 1989.

4. OTROS MECANISMOS DE AUMENTO DE LA TENACIDAD

El aumento de la tenacidad del cerámico por transformación martensítica dio lugar a un estudio sistemático de nuevos mecanismos de mejora de la tenacidad. Hay otras

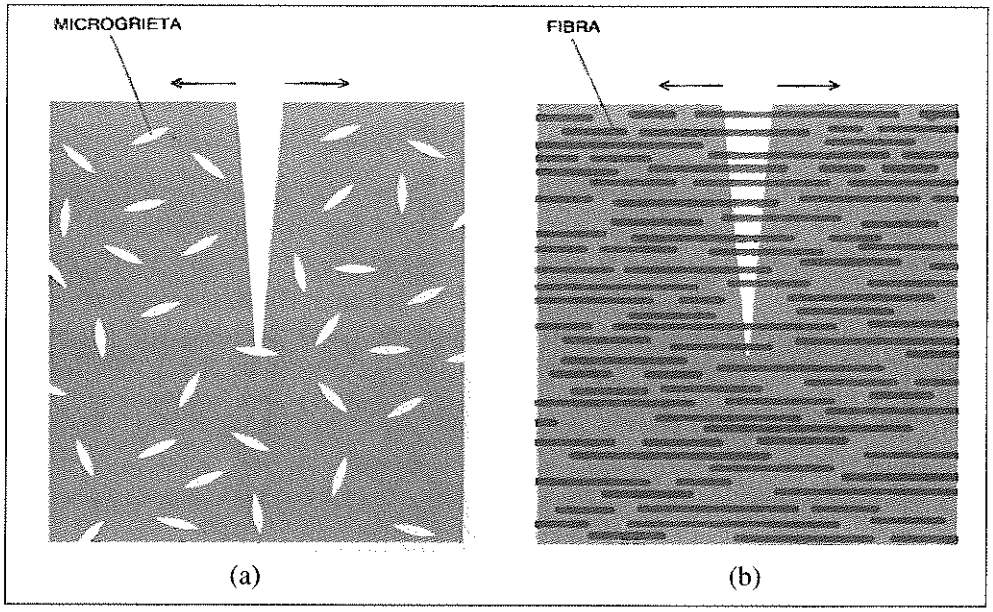
FIGURA 11
DISTINTOS TAMAÑOS DE PARTÍCULAS DEPENDIENDO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO. SE OBSERVA DESDE UN TAMAÑO PEQUEÑO DIFÍCIL DE TRANSFORMAR (a) HASTA UN TAMAÑO TAL QUE SE TRANSFORMA ESPONTÁNEAMENTE, CREANDO FISURAS (c), PASANDO POR UN TAMAÑO ÓPTIMO DE PARTÍCULAS (b)



estrategias diferentes a la de la transformación martensítica que pueden producir este aumento de tenacidad o comportamiento curva R y que describiré de forma resumida. La fig. 12 es un esquema de los otros dos mecanismos más utilizados para la mejora de la tenacidad.

- La *microfisuración* (fig. 12 a). Consiste en crear una estructura controlada de microfisuras de tal forma que al propagarse una macrofisura, las tensiones en punta de fisura se disipen al encontrar una de estas microfisuras, reduciendolas por debajo del nivel de fractura y por tanto pare su propagación catastrófica. Esta técnica es la misma que la que se utiliza para parar la propagación de fisuras en placas de acero, haciendo taladros en puntas de fisuras.
- El *reforzamiento* (fig. 12 b) del cerámico por whiskers, fibras, filamentos, plaquetas, partículas o incluso desarrollando una estructura de granos aciculares dentro de una matriz (lo mencionaré más tarde), son técnicas utilizadas frecuen-

FIGURA 12
DIFERENTES ESTRATEGIAS PARA LA MEJORA DE LA TENACIDAD EN MATERIALES CERÁMICOS. INVESTIGACIÓN Y CIENCIA. DIC. (1986)



temente. En este apartado cabe señalar la enorme importancia de aspectos tales como el *factor de forma* o relación de aspecto F (relación entre el diámetro y la longitud del reforzante), su fracción volumétrica, su resistencia a la fractura y la naturaleza de la intercara matriz-reforzante, y que pueden dar lugar a distintos mecanismos, a saber:

- *deflexión de la fisura*
- *puenteado de la fisura*
- *extracción de fibras*
- *apertura de superficies en la intercara matriz-fibra*

Así, por ejemplo, en el caso de deflexión de la fisura, el aumento de la tenacidad depende fuertemente de F y de la fracción volumétrica de fibras; en el caso de puenteado de la fisura, el reforzante debe tener alta tensión de fractura y permitir cierta apertura de las intercaras en las proximidades de las grietas (depende de la naturaleza de la intercara matriz-reforzante). Para la extracción de fibras, los factores más importantes son la tensión de fractura de la fibra (σ_f) y la tensión de cizalladura de la intercara (τ). La tenacidad será tanto mayor cuanto mayor sea σ_f y menor la rigidez de la intercara τ. En cuanto a la apertura de superficies como mecanismo de aumento de la tenacidad, deben cumplirse unos requisitos tales como facilidad de desunión fibra-matriz (poca

rigidez de la intercara), poca diferencia entre los coeficientes de expansión fibra-matriz y preferentemente negativo (intercara en tensión), media-alta rigidez de la fibra y elevada fracción volumétrica de fibras.

En resumen, las normas generales para la fabricación de un cerámico compuesto con alta tenacidad pueden resumirse:

- Módulos de Young de matriz y reforzante comparables y altos.
- Alta resistencia a la fractura del reforzante.
- Alto contenido de reforzante.
- Diámetro de reforzante grande.
- Relación longitud/sección del reforzante grande.
- Coeficiente de dilatación de la matriz menor que el del reforzante.
- Baja resistencia a la cizalla de la intercara.

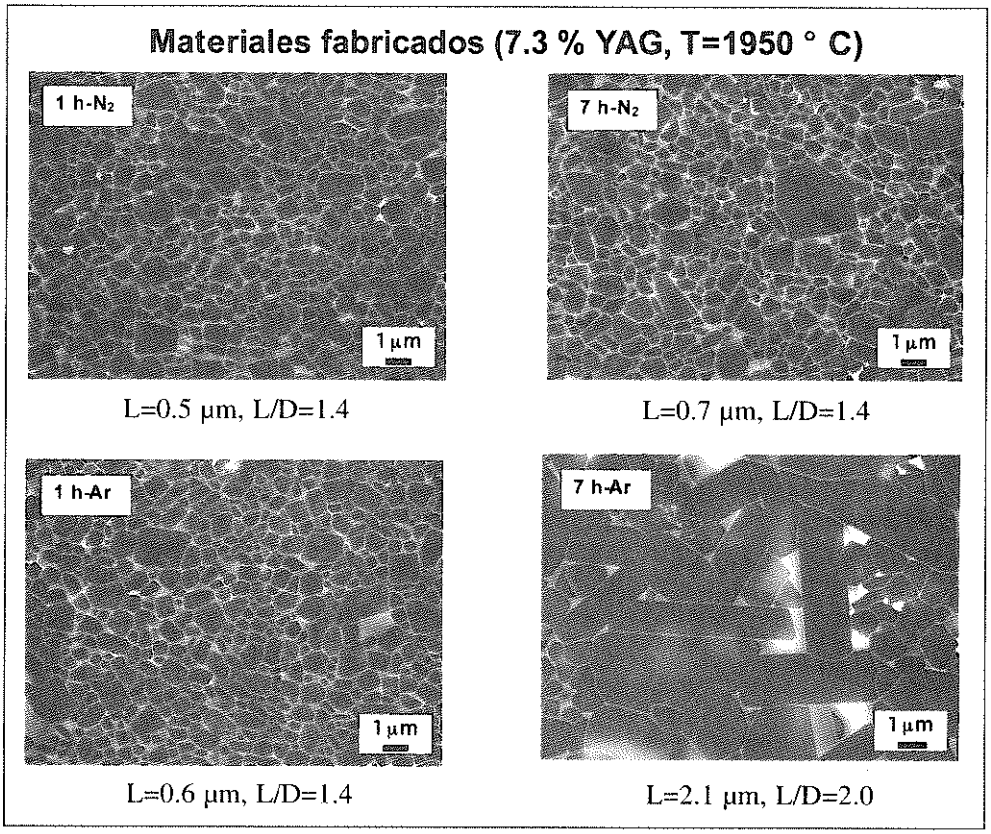
El caso del desarrollo de una microestructura de granos aciculares dentro de una estructura de granos más o menos redondeados se ha desarrollado en cerámicos no óxidicos como el SiC y el Si_3N_4. En el caso de estos cerámicos, la sinterización se hace vía fase líquida, de forma que esta fase ayuda a la densificación y a la disminución de la temperatura de sinterización. En el caso del SiC y aunque se ha utilizado una amplia variedad de aditivos, hoy en día, la combinación Y_2O_3–Al_2O_3 en proporción molar 3:5 para formar el granate de itrio y aluminio ($Y_3Al_{15}O_{12}$), es casi la única utilizada. El polvo de partida (tipo α o β), la atmósfera de sinterización (flujo de Ar o N_2) y el tiempo de sinterización, determinan la microestructura final del cerámico con el consiguiente cambio de las propiedades mecánicas a baja y alta temperatura (Padture, 1994, Padture & Lawn, 1994, 1995, Ortiz & al., 2004, Castillo & al., 2006 and 2006bis). En la fig. 13 pueden verse distintas microestructuras desarrollas en el SiC donde se ha cambiado el tiempo y la atmósfera de sinterización.

Como resumen de lo anteriormente dicho, en la tabla 1 se representan los valores máximos de tenacidad en función del mecanismo empleado, así como los cerámicos más usados en cada caso. Evans, 1990.

5. SUPERPLASTICIDAD EN CERÁMICOS

En los años que siguió a la publicación del artículo ya mencionado de Nature, se hizo un gran esfuerzo en la búsqueda de nuevas microestructuras que produjeran aumento de la tenacidad. Esta búsqueda en la circona, lleva a la aparición en el sistema ZrO_2–Y_2O_3, de policristales con tamaños de granos inferiores a 1 μm y con un factor de forma superior a 0.8 (el factor de forma es un parámetro que define el aspecto del grano, siendo 1 para un grano esférico y 0 para una fibra), estabilizados en la fase tetragonal (YTZP en sus siglas inglesas).

FIGURA 13
MICROESTRUCTURAS DESARROLLAS EN EL SIC CAMBIANDO TIEMPO Y ATMÓSFERA DE SINTERIZACIÓN.
Cortesía de F, Guiberteau. Universidad de Extremadura.



Wakai & al., 1986 publican en la prensa japonesa la noticia de la deformación superplástica de policristales de YTZP, dándolo a conocer después en una publicación internacional, que constituye otro de los hitos en el mundo de las cerámicas y ha sido citado más de 400 veces, y en el que se trata de aproximar cada vez más el material cerámico al metal. Con el Profesor Wakai mantenemos una estrecha colaboración con largas estancias de Wakai en Sevilla y de nosotros en Tokio. La fig. 14 representa la primera muestra de YTZP deformada superplásticamente por el Prof. Wakai.

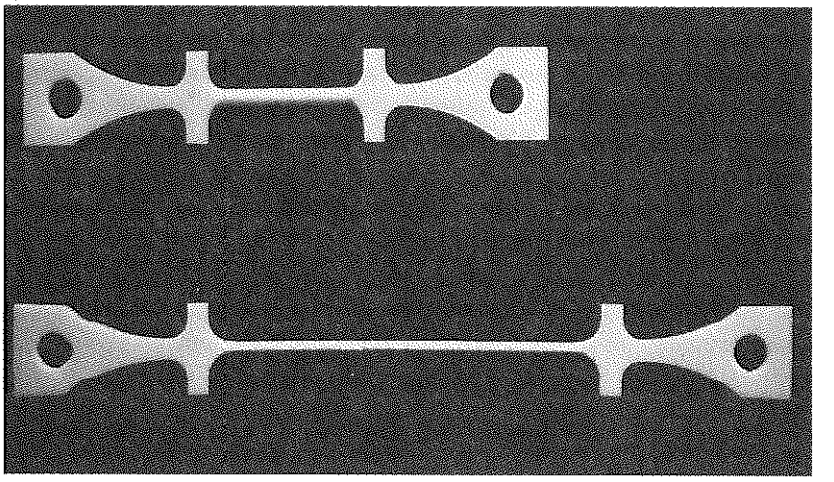
La superplasticidad se define como la capacidad que tiene un policristal de soportar grandes elongaciones a elevadas temperaturas y bajas tensiones. Para ello se requiere una estructura estable durante la deformación y con tamaños de granos pequeños (inferiores a 10 µm en metales y a 1 µm en cerámicos) y equiaxiados. Para conseguir la estructura estable se han utilizado varias estrategias, entre las que destacan: el dopado del cerámico con impurezas que segregan o precipitan en las fronteras de granos, inhi-

TABLA I
A.G. EVANS., J. AMER. CER. SOC. 73 (1990), 187

Mecanismo	Tenacidad más alta (MPa$\sqrt{m}$)	Material Prototípo	Limitación
Transformación	≈ 20	ZrO_2 (MgO) HfO_2	T≥ 900K
Microfisuración	≈ 10	Al_2O_3/ZrO_2 Si_3N_4/SiC	T≥ 1300K Rigidez
Metal disperso	≈ 25	Al_2O_3/Al ZrB_2/Fe Al_2O_3/Ni	T≥ 1300K Oxidación
Whiskers	≈ 15	Si_3N_4/SiC Si_3N_4/Si_3N_4 Al_2O_3/SiC	T< 1500K Oxidación en la intercara
Fibras	≥ 30	LAS/SiC Al_2O_3/SiC SiC/SiC SiC/C	T>? Procesado Recubrimiento intercaras

LAS: Silicato de aluminio lítio vítreo.

FIGURA 14
FOTOGRAFÍA DE LA PRIMERA MUESTRA DE YTZP DEFORMADA SUPERPLÁSTICAMENTE
Cortesía del Profesor F. Wakai



biendo el movimiento de los granos y, por tanto, su crecimiento; otras veces se añaden segundas fases, con temperaturas de fusión más bajas, lo que produce la densificación del material a temperaturas a las que no hay crecimiento de granos.

Desde el comienzo de la aparición del fenómeno de la superplasticidad, se ha hecho un gran esfuerzo en determinar el mecanismo por el que el material se comporta de esta manera, y aunque se han producido fuertes debates y controversias (nuestro grupo ha participado y contribuido a establecer los mecanismos que controlan la superplasticidad), hoy en día está perfectamente establecido que la deformación macroscópica es debida al deslizamiento de fronteras de grano (DFG) y que la velocidad con la que se deforma el material está gobernada por los mecanismos de relajación de tensiones creadas durante el DFG, lo que se conoce como "procesos de acomodación". El tipo de DFG, responsable de la deformación macroscópica del material, es conocido como DFG tipo "Rachinger" y su característica principal es la invariabilidad de forma y tamaño de los granos, incluso después de grandes deformaciones. Como puede comprenderse, en este proceso, la naturaleza y estructura de las fronteras de grano juegan un papel decisivo.

El mecanismo de deformación superplástico descrito ha dado lugar a la necesidad de definir la superplasticidad de una forma más general, no siendo necesario que la deformación sea por tracción, y que cualquier cerámico deformado por compresión o flexión en 3 o 4 puntos, se defina como deformación superplástica. Ello ha dado lugar a la aparición de nuevos cerámicos con este comportamiento.

Este estudio, junto al aumento de las aplicaciones de los cerámicos avanzados en áreas técnicas como la industria aeroespacial, energía, electrónica, biología, etc, ha sido la sinergia para el rápido desarrollo del gran número de sistemas cerámicos con carácter superplástico que hoy se conocen. Un buen ejemplo de esta actividad investigadora queda reflejado en el gran número de trabajos que se publican anualmente. La tabla 2 muestra los materiales cerámicos en los que se ha encontrado la superplasticidad.

El uso de piezas cerámicas en aplicaciones industriales que requiere de formas complejas manufacturadas a bajo coste, ha hecho que varios procesos industriales empleados en la manufactura de metales y polímeros hayan sido utilizados en cerámicos superplásticos. Estos procesos incluyen: el conformado, soplado, estampado, forjado y uniones. De esta última hablaré más tarde.

Con independencia del proceso de acomodación, y por tanto del mecanismo que controla la superplasticidad, la velocidad de deformación superplástica para metales y cerámicos se expresa con frecuencia por la ecuación semiempírica (Nieh & al., 1997, Jimenez-Melendo & al., 1998):

$$\dot{\varepsilon} = \frac{AGb}{kT}\left(\frac{b}{d}\right)^{p}\left(\frac{\sigma - \sigma_0}{G}\right)^{n} D \qquad (4)$$

donde $\dot{\varepsilon}$ es la velocidad de deformación, b es una longitud característica del material, usualmente su vector de Burgers, G el modulo de cizalladura, σ la tensión, σ_0 la tensión

umbral, n el exponente de tensión, D es un coeficiente de difusión [$=D_0 \exp(-Q/kT)$, con D_0 un factor de frecuencia, Q la energía de activación, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta], d el tamaño de grano, y p el exponente del tamaño de grano. La tensión umbral σ_0 es cero en muchos casos y depende de la naturaleza de la frontera de grano (Jimenez-Melendo & al., 1998, Gómez-García & al., 2003) y su origen puede ser muy diferente dependiendo del material (Domínguez-Rodríguez & al., 1998).

Esta ecuación nos indica claramente que la velocidad de deformación de un cerámico depende directamente de la tensión aplicada, de un coeficiente de difusión que controla la facilidad con que se relajan las tensiones e inversamente proporcional del tamaño de grano. Estas características marcan las pautas en las aplicaciones de las uniones superplásticas como veremos en el siguiente párrafo.

TABLA 2
MATERIALES CERÁMICOS DONDE SE HA ENCONTRADO COMPORTAMIENTO SUPERPLÁSTICO

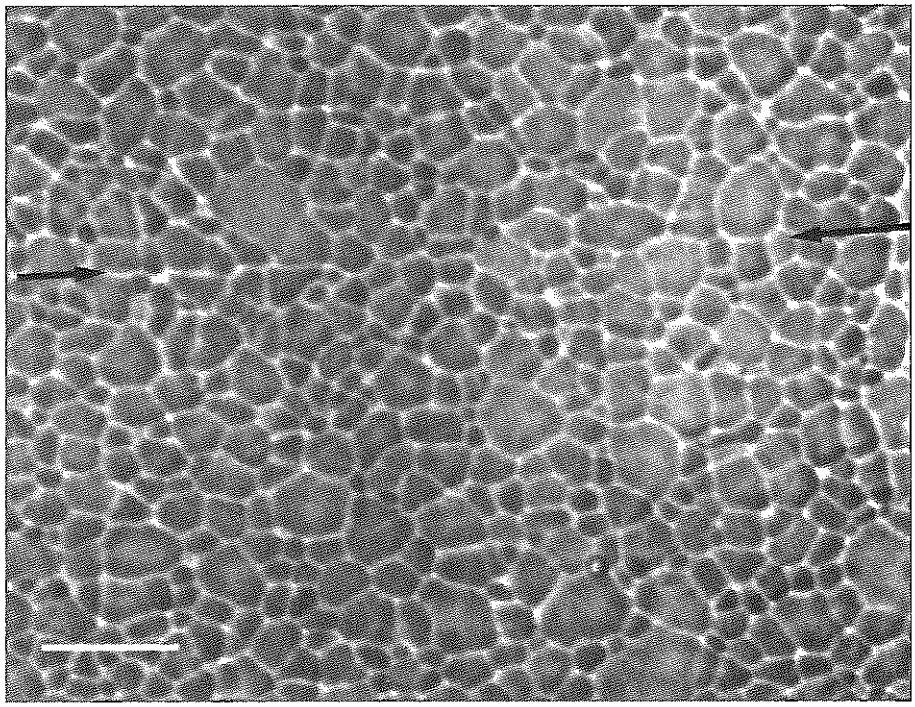
* YTZP
* ALUMINA
* ESPINELA
* COMPUESTO DE ALUMINA-ZIRCONIA
* TITANATO DE BARIO
* CARBURO DE SILICIO
* COMPUESTO DE MULLITA-ZIRCONIA
* COMPUESTO DE SiC/SI_3N_4
* MULLITA
* ZnS
* NITRURO DE SILICIO
* COMPUESTO $YBa_2Cu_3O_{7-x}/A_g$

6. APLICACIONES DE LA SUPERPLASTICIDAD

Esta forma de comportamiento de deslizamiento de unos granos con respecto a otros, acomodados por procesos de difusión, ha permitido buscar nuevas aplicaciones de la superplasticidad, como es la unión de cerámicos. Esta técnica fue patentada por nosotros (Patente nº 2118026 B1 "Procedimiento para la unión de piezas de materiales cerámicos". Autores: Jiandong Ye y A. Domínguez Rodríguez. Concesión 26-02-99) y ha dado lugar a un gran número de publicaciones con nuevas aplicaciones, de las que hablaré más adelante. Cuando dos cerámicos en contacto, son deformados en compre-

sión y en régimen superplástico, tan pronto como el DFG se active, los granos de una parte se interpenetraran en los de la otra, produciéndose una rápida y perfecta unión de ambos cerámicos, de forma que se habrán utilizado tiempos más cortos y temperaturas más bajas que los que se requieren en otros procesos convencionales de unión de cerámicos (Ye & Domínguez-Rodríguez, 1995). Un ejemplo de lo que acabamos de decir puede verse en la fig. 15 que corresponde a dos piezas de YTZP de tamaño de grano de 0.4 μm, unidas a 1400 °C durante 15 mn y donde la intercara de las dos piezas unidas no está definida después de la unión.

FIGURA 15
UNIÓN DE DOS PIEZAS DE YTZP DE TAMAÑOS DE GRANO 0.4 μm, UNIDAS A 1400°C DURANTE 15 mn. LAS FLECHAS INDICAN LA INTERCARA DE LAS DOS PIEZAS UNIDAS



Por otro lado, la velocidad de deformación es dependiente del tamaño de grano, como puede verse en la ecuación de deformación; y basada en este comportamiento, se abre una nueva aplicación a esta técnica, lo que nos permite unir cerámicos con distinto tamaño de granos, y obtener un compuesto con intercara limpia y fuerte como el que se indica en la fig. 16, y en el que su comportamiento mecánico es anisótropo, tanto a bajas como a altas temperaturas, ya que dependerá de cómo se aplique la carga. La fig. 17 es un ejemplo de lo que acabo de decir.

FIGURA 16
UNIÓN DE DOS PIEZAS DE YTZP CON TAMAÑOS DE GRANO DIFERENTES Y EN LAS MISMAS CONDICIONES QUE LA FIGURA ANTERIOR. LAS FLECHAS INDICAN LA ZONA DE UNIÓN. PUEDE VERSE COMO LOS GRANOS MÁS PEQUEÑOS INTERPENETRAN LA MUESTRA DE LOS GRANOS MÁS GRANDES

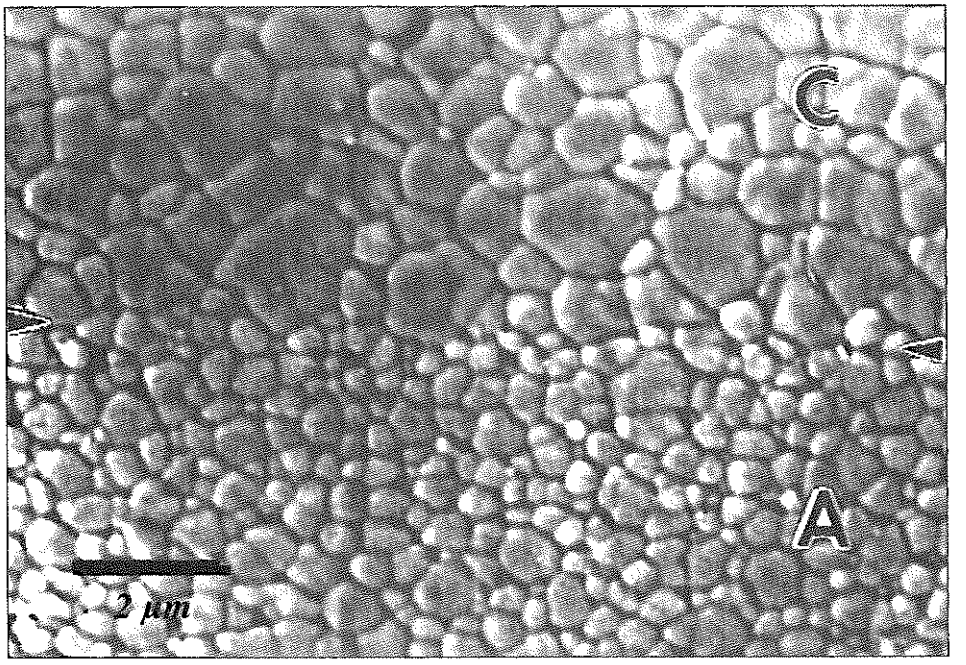
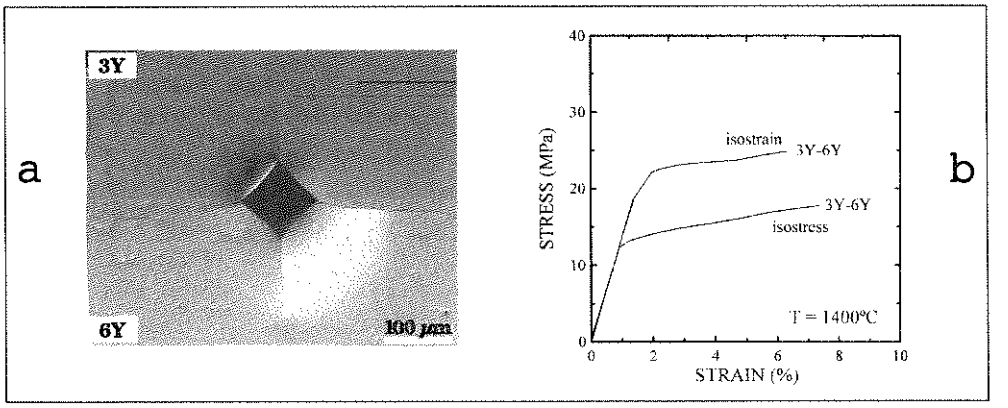


FIGURA 17
ENSAYO DE INDENTACIÓN VICKERS EN DOS PIEZAS DE YTZP CON DIFERENTES TAMAÑOS DE GRANO. PUEDE VERSE COMO LA FISURA SE PROPAGA POR EL MATERIAL MENOS DÚCTIL (a). ENSAYOS DE DEFORMACIÓN A 1400 °C DE LA MUESTRA ANTERIOR, CON EL EJE DE COMPRESIÓN PARALELO (ISOSTRESS) Y PERPENDICULAR (ISOSTRAIN) A LA INTERCARA (b)



En esta figura, puede verse una indentación Vickers a temperatura ambiente y a lo largo de la intercara, donde la fisura no se propaga a lo largo de ésta, sino que penetra en el material más frágil (tamaño de grano más grande) teniendo, pues, un comportamiento que depende de la cara que se utilice. La otra parte de la figura corresponde al compuesto deformado superplásticamente a 1400 ºC con el eje de compresión paralelo y perpendicular a la intercara. En un caso será el material de tamaño de grano mayor el que controle (carga paralela al plano de unión), y en el otro el de tamaño de grano más pequeño (Domínguez-Rodríguez & al., 1998bis).

Puede darse un paso más con esta técnica, y teniendo en cuenta el modelo de fluencia para microestructuras duplex desarrollado por French & al., 1994, es posible fabricar un compuesto con un comportamiento superplástico definido controlando el tamaño de grano, la anchura de las diferentes capas del compuesto, así como el eje de compresión.

Como ya vimos, la ecuación 4 puede escribirse de forma reducida:

$$\dot{\varepsilon} = Cd^{-p}\,\sigma^{n} \tag{5}$$

donde C incluye D y todos los términos de la ecuación 4. De esta forma expresamos la ecuación de la superplasticidad en función de los dos parámetros fundamentales a la hora de diseñar el nuevo compuesto y admitiendo que el mecanismo no cambia y por tanto tampoco el coeficiente de difusión D.

Supongamos que aplicamos la tensión perpendicular a las intercaras (isotensión) (figura 18). En este caso, σ es la misma para cada lámina y la ecuación 5 se escribirá:

$$\dot{\varepsilon} = \Sigma V_i \dot{\varepsilon}_i = \Sigma V_i C d_i^{-p} \sigma^{n} = \sigma^{2} C \Sigma \frac{V_i}{d_i^{2}} \tag{6}$$

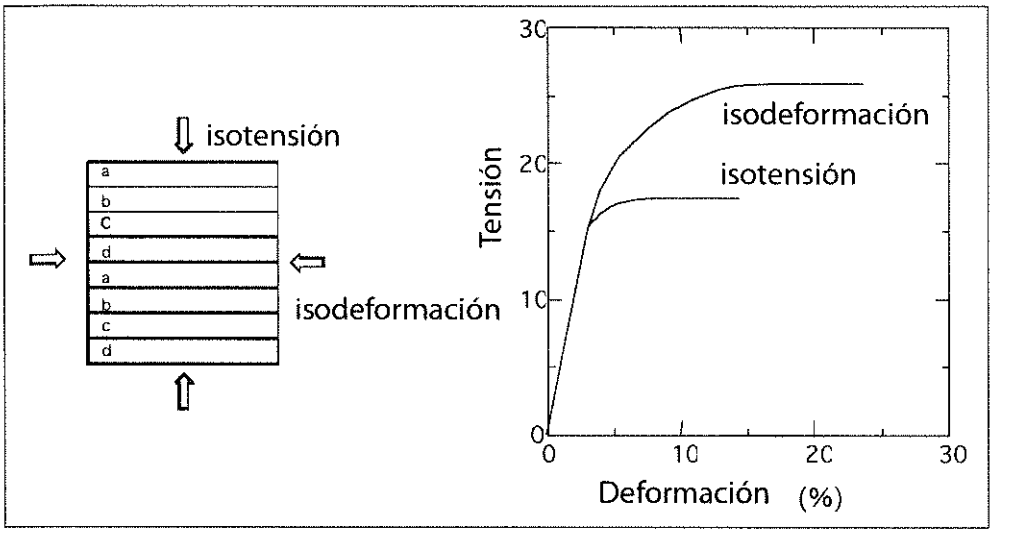
donde hemos supuesto que tanto el exponente del tamaño de grano como el de la tensión son iguales a 2. Vi es la fracción volumétrica de cada lámina que se ajusta a voluntad igual que el tamaño de grano. En este caso se ve que la lámina con el tamaño de grano menor controla la deformación.

Veamos ahora el caso en el que la tensión se aplica pararelamente a las intercaras (isodeformación) (figura 18). En este caso la deformación y la velocidad de deformación son las mismas para cada lámina y la ecuación 5 se escribirá:

$$\sigma = \Sigma V_i \sigma_i = \Sigma V_i \frac{\dot{\varepsilon}^{1/n}}{C^{1/n}\, d_i^{-p/n}} = \frac{\dot{\varepsilon}^{1/2}}{C^{1/2}} \Sigma V_i d_i \tag{7}$$

donde hemos hecho las mismas suposiciones que anteriormente. Vemos ahora que la lámina con el tamaño de grano mayor controla la deformación.

FIGURA 18
ESQUEMA DE UN COMPUESTO FABRICADO CON 4 TIPOS DE YTZP CON TAMAÑOS DE GRANO DE 0.3, 0.5, 0.8 Y 1.0 μm. TAMBIÉN SE MUESTRA LOS RESULTADOS DE DEFORMACIÓN A 1400 °C, DONDE SE VE EL COMPORTAMIENTO ANISOTRÓPICO DEL COMPUESTO



Con esta técnica es posible fabricar un material con una función gradiente definida (FGM en sus siglas inglesas) sin más que ajustar Vi y el tamaño de grano según el material a fabricar. Nosotros hemos fabricado un compuesto formado por 4 capas de YTZP de 0.5 mm de espesor cada una y con tamaños de grano de 0.3, 0.5, 0.8 y 1.0 μm, empaquetadas según la secuencia "abcdabcd" unidas a 1400 °C, y que presenta un comportamiento superplástico anisotrópico (Domínguez-Rodríguez & al., 1998bisbis). En la fig. 18 se presentan estos resultados.

El uso de intercapas de nanocerámicos puede reducir drásticamente la temperatura de unión. Un buen ejemplo lo tenemos cuando capas de YTZP se unen con una intercapa de nano-YTZP con tamaño de grano de 20 nm, con lo que ha podido realizarse la unión a una temperatura de 1150 °C, 200 °C más baja que la usada sin nano-intercapa (Gutiérrez-Mora & al., 1999).

En la actualidad, la superplasticidad avanza en varios frentes, tanto teóricos como prácticos. Así, por ejemplo, se está investigando el papel que juegan las juntas de grano cuando existe segregación o fases vítreas. Se ha puesto de manifiesto recientemente que la segregación de impurezas aliovalentes en el YTZP juega un papel esencial en su comportamiento superplástico y en la existencia de la tensión umbral o tensión que hay que vencer para que la superplasticidad tenga lugar (Gómez-García & al. 2003bis), ó en el caso de la alúmina dopada con diferentes impurezas, se ha puesto de manifiesto recientemente que su comportamiento mecánico se ve alterado por el cambio de la energía de enlace entre los átomos de Al y los cationes que le rodean (Yoshida & al., 2002, 2002bis, Ikuhara & al., 2001), y ha sido observado mediante (HRTEM) en la

alúmina dopada con itria, donde los átomos de Y son energéticamente más estables en las juntas de grano aumentando la rigidez del enlace al aumentar la covalencia de los enlaces Y-O y, por tanto, su resistencia a la fluencia Buban & al., 2006).

Otro de los frentes es establecer de una forma clara las ecuaciones de la superplasticidad, al menos para cerámicos monolíticos, para así poder predecir el comportamiento de un material dado. Hasta ahora sólo existe una ecuación satisfactoria para el modelo de solución-precipitación cuando hay fases vítreas, y donde hemos jugado un papel importante al establecer la ecuación que controla este mecanismo (Melendez-Martínez & al., 2004)..

Desde un punto de vista de las aplicaciones, el futuro de la superplasticidad en cerámicos pasa por buscar las condiciones óptimas para conseguir la superplasticidad a altas velocidades de deformación (HSRS) ($\dot{\varepsilon} \geq 10^{-2} s^{-1}$) y así, aunque hoy en día exista ya un sistema Al_2O_3-spinela-ZrO_2, deformado a 0.4 s^{-1}, su temperatura de deformación ha sido 1650 °C, temperatura mucho más alta que la comúnmente utilizada en aplicaciones prácticas (Kim & al., 2001). Estamos, pues, aún lejos de conseguir condiciones más óptimas desde un punto de vista industrial.

Otro de los objetivos es conseguir la superplasticidad a temperaturas lo más bajas posibles. La mejora en la tecnología del procesado de polvos nanométricos cerámicos de alta pureza y la utilización de nuevas técnicas de sinterización, han abierto nuevas expectativas en el mundo de las nanocerámicas con la posible aparición de nuevos fenómenos y nuevas aplicaciones. Recientemente hemos conseguido deformar superplásticamente MgO con tamaño de grano de 37 nm, a temperaturas entre 700 y 800 °C (0.3-0.35 T_f, con T_f = 3150 K) (Domínguez-Rodríguez & al., 2007).

7. TENDENCIAS ACTUALES EN LAS CERÁMICAS ESTRUCTURALES

Como he tratado de explicar, el estudio de las cerámicas estructurales se ha centrado en conseguir que se asemejen cada vez más a los metales, para de esa forma hacerlas cada vez más competitivas en el mundo de las altas tecnologías, donde el valor añadido al producto final es muy importante.

Sin tratar de ser exhaustivo, mencionaré las tendencias actuales que, como no podía ser de otra forma, se centran en los tres bloques siguientes:

- Síntesis de polvos cerámicos.
- Procesado.
- Estudio de propiedades funcionales y estructurales.

Síntesis de polvos cerámicos: El objetivo de los nuevos métodos de síntesis pretenden producir polvos cerámicos simples o complejos, con alta pureza y tamaño de partícula uniforme y lo más pequeña posible (nanopartículas) de forma a disminuir la temperatura de procesado y reducir el número de defectos intrínsecos. En la síntesis, algunos de los métodos más utilizados son:

- Métodos de precipitación.
- Métodos sol-gel.
- Atomización electrostática de fluido.
- Métodos de plasma.
- Spray-pirólisis.
- Proceso de emulsión.

Procesado: En este campo entre las últimas técnicas cabe citar:

- Pirólisis de polímeros.
- Presión isostática en caliente (HIP).
- Slip casting.
- CVD o CVI.
- Sinterización con fase líquida (LFS).
- Unión por reacción (reaction bonding).
- Microondas.
- Sinterización por chispa de plasma (SPS).

Estas dos últimas técnicas son las más recientes y prometedoras en el campo de los nanomateriales, y acaban de ser adquiridas por nuestro grupo en convocatorias nacionales de equipamiento.

Estudio de propiedades funcionales y estructurales: En este apartado cabe señalar que el objetivo final al fabricar un nuevo material cerámico es su utilización en una aplicación ya sea funcional o estructural. El desarrollo de las cerámicas avanzadas se ha debido a sus excelentes propiedades. Trataré de comentar algunas áreas muy activas donde el cerámico juega un papel muy importante.

Una de estas áreas está relacionada con el transporte iónico, como es el caso del estudio de los electrólitos sólidos (solid oxide fuell cell-SOFC en inglés) que conlleva una buena parte del consumo actual de materiales cerámicos. El control de oxígeno en la siderurgia ó en los tubos de escape de los coches, son dos buenos ejemplos del fuerte consumo de SOFC.

El material más usado ha sido y sigue siendo la circona dopada con itria (YSZ en sus siglas en inglés). Al dopar la circona con itria aumenta la concentración de vacantes de oxígeno, y por tanto, su conductividad iónica, pudiéndose así controlar la oxidación de reacciones o la cantidad de oxígeno en recintos cerrados. En la actualidad, compuestos tales como $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ y $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ están siendo estudiados para encontrar la estequiometría más idónea. Estos materiales presentan las ventajas de un procesado más fácil, con temperaturas más bajas de sinterización y propiedades de transporte como mínimo iguales que la YSZ.

Otro campo muy activo de investigación de las cerámicas avanzadas ha sido el de las cerámicas de estructura perovskita. El compuesto $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ con $x = 0.15$, es el primero en el que Bednorz y Muller en 1986, encontraron un comportamiento super-

conductor a la temperatura de 35 K, muy superior a la máxima de 23.2 K del Nb_3Ge hasta esa fecha, y que hoy en día ha llegado a la temperatura de transición de los 135 K ($HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$). Estos cerámicos son muy frágiles y se ha hecho un gran esfuerzo por mejorar, junto a sus propiedades funcionales, sus propiedades estructurales. Estos materiales presentan una fuerte anisotropía en su comportamiento superconductor, por lo que se han hecho estudios de deformación a altas temperaturas para por un lado poderlos texturar y por otro lado poder fabricar hilos para aplicaciones funcionales. Así por ejemplo, la empresa "American Superconductor" ha utilizado los primeros cables superconductores en sustitución de cables de Cu en una subcentral eléctrica de Detroit. Esta misma empresa tiene el reto de fabricar 9600 Km de cable superconductor al año con un mercado para cables y motores eléctricos más ligeros y pequeños. Junto al estudio tecnológico de estos superconductores, hay un estudio teórico para saber el mecanismo por el que se forman los pares de Cooper; se cree que estos pares existen también en estos superconductores y que las interacciones magnéticas sustituyen a las vibraciones reticulares en el mecanismo de formación de los pares de Cooper. Estoy convencido de que para encontrar todas las posibles aplicaciones de los superconductores de altas temperaturas es necesario entender, previamente, el mecanismo por el que se produce el fenómeno.

Las membranas cerámicas es otro campo activo de investigación debido a varios factores, entre los que cabe destacar el uso de las membranas a temperaturas por encima de los 1000 ºC, su resistencia a agentes químicos, su excelente integridad estructural y los cambios en la legislación del medio ambiente; por ejemplo, el uso de filtros cerámicos reduce la emisión de hollín en los motores diesel. Junto a estos factores, el uso reciente de técnicas tales como el slip casting o sol-gel, ha permitido producir membranas con distribución uniforme del tamaño de poros y económicamente viables. Las membranas cerámicas son estructuras compuestas por 2 ó más capas, y hoy existen membranas para filtración fina (poros de 2 a 10 μm), para microfiltración (poros de 0.02 a 2 μm) y para ultrafiltración (poros de 0.001 a 0.02 μm). Las cerámicas más utilizadas son Alúmina, Borosilicato, Cordierita, Mullita, Carburo de Silicio, Nitruro de Silicio, Circona, Silica y Titania. Se fabrican en forma de fibras huecas (Hollow fibers), placas planas (Flat Plates) y panel de abeja (Honeycoms).

Otro campo activo de investigación y aplicaciones es el de las herramientas de corte y las juntas mecánicas, debido a las excelentes propiedades de resistencia al desgaste que presentan los cerámicos.

Antes de terminar quisiera señalar que la automoción y la navegación aeroespacial son otros dos campos importantes en el desarrollo de los cerámicos. En automoción se vienen utilizando elementos alveolares cerámicos de cordierita para la depuración catalítica de los gases de escape; por otro lado, cuando se utilizan en motores, éstos se hacen más eficientes, ahorran energía y pueden utilizar gasolina de peor calidad. La navegación aeroespacial, no sólo en vuelos supersónicos e hipersónicos, sino también en la exploración espacial, que requiere temperaturas cada vez más elevadas, no sólo del revestimiento de la nave, sino también de los motores, es hoy una de las fuerzas impulsoras en el desarrollo de materiales, tanto cerámicos como híbridos, de notable

ligereza y resistencia mecánica (tenaces y resistentes a la fluencia) y térmica (resistentes a la oxidación). El recubrimiento de metales con cerámicos (materiales híbridos) puede ser una de las soluciones a la fragilidad de los cerámicos y sobre todo a evitar el coste que conlleva el mecanizado de los mismos, ya que puede formarse una pieza compleja metálica, que es fácil y poco costosa de mecanizar, y recubrirla después con un cerámico.

La demanda de materiales con mayores prestaciones en servicio, las propiedades de los cerámicos, el aumento del precio del petróleo, entre otros factores, hacen que termine mi disertación con la opinión del Dr. Fritz Aldinger, antiguo director del "Hoechst Central Research" (quizás la mayor multinacional, con un gran número de recursos dedicados a la investigación de materiales) quien piensa que "Los cerámicos jugarán un papel líder en las tecnologías del mañana".

8. REFERENCIAS

CERAMIC GLOSSARY (1984). Ed. Por W.W. Perkins, The American Ceramic Society.

GARVIE C.R., HANNINK R.H., AND PASCOE R.T. (1975). ¿Ceramic Steel?. Nature 258, 703-4.

HEUER A.H. (1987). Transformation toughening in ZrO2-containing ceramics. J. Amer. Ceram. Soc. 70, 689-98.

LANTERI V., MITCHELL T.E. AND HEUER A.H. (1986). Morphology of tetragonal precipitates in partially stabilized ZrO2. J. Amer. Ceram. Soc. 69, 564-69.

GRENN D.J., HANNINK R.H.J. AND SWAIN M.V. in "Transformation toughening of ceramics. CRC Press (USA), 1989.

PADTURE N.P. (1994). In situ-toughened silicon carbide. J. Amer. Ceram. Soc., 77, 519-23.

PADTURE N.P. AND LAWN B.R. (1994). Toughness properties of a silicon carbide with an in situ induced heterogeneous grain structure. J. Amer. Ceram. Soc., 77 2518-22.

PADTURE N.P. AND LAWN B.R. (1995). Contact fatigue if a silicon carbide with aq heterogeneous grain structure. J. Amer. Ceram. Soc., 78, 1431-38.

ORTIZ J.L., MUÑOZ A., BORRERO O., DOMINGUEZ-RODRIGUEZ A., GUIBERTEAU F. AND PADTURE N.P. (2004). Effect of sintering atmosphere on the mechanical properties of liquid-phase sintered SiC. J. Europ. Ceram. Soc. 24, 3245-49.

CASTILLO M., MUÑOZ A. AND DOMINGUEZ-RODRIGUEZ A. (2006). Effect of atmosphere and sintering time on the microstructure and mechanical properties at high temperatures of α-SiC sintered with liquid phase Y2O3-Al2O3. J. Eur. Ceram. Soc., 26, 2389-96.

CASTILLO M., MUÑOZ A., AND DOMINGUEZ-RODRIGUEZ A. (2006bis). Correlation between microstructure and creep behaviour in liquid-phase-sintered α-silicon carbide. J. Amer. Ceram. Soc. 89, 960-67.

EVANS A.G. (1990). Perspective on the development of high-toughness ceramics. J. Amer. Ceram. Soc. 73, 187-206.

WAKAI F., SAKAGUCHI S., AND MATSUNO Y. (1986). Superplasticity of Yttria-Stabilized Tetragonal ZrO2 polycrystals. Adv. Ceram. Mater. 1, 259-63.

NIEH T.G., WADSWORTH J. AND SHERBY O.D., in "Superplasticity in metals and ceramics", Cambridge University Press (UK), 1997.

JIMENEZ-MELENDO, M., DOMINGUEZ-RODRIGUEZ A. AND BRAVO-LEON A. (1998). Superplastic flow of fine-grained Y2O3-stabilized ZrO2 polycrystals. Constitutive equation and deformation mechanisms. J. Am. Ceram. Soc. 81, 2761-76.

GÓMEZ-GARCÍA, D., LORENZO-MARTÍN, C., MUÑOZ, A. & DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, A. (2003). Correlation between Yttria segregation and the threshold stress for high temperature plastic deformation in Yttria tetragonal zirconia polycrystals. Phil. Mag. 83, 93-108.

DOMINGUEZ-RODRIGUEZ A., BRAVO-LEON, A. YE, J. & JIMÉNEZ-MELENDO. M. (1998). Grain size and temperature dependence of the threshold stress for superplastic deformation in Yttria-stabilized zirconia polycrystals. Mater. Sci. Eng., A247, 97-101.

YE, J. & DOMINGUEZ-RODRIGUEZ A. (1995). Joining of Y-TZP parts. Scripta Met. 33, 441-45.

DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ A., GUIBERTEAU F. & JIMENEZ-MELENDO M. (1998bis). Heterogeneous junction of YTZP by superplastic flow. J. Mater. Res. 13, 1631-36.

FRENCH, J.D., ZHAO, J., HARPER, M.P., CHAN, H.M., & G.A. MILLAR. (1994). Creep of duplex microstructures. J. Am. Ceram. Soc, 77, 2857-65.

DOMÍNGUEZ-RODRIGUEZ A., JIMÉNEZ-PIQUE E., & JIMÉNEZ-MELENDO M. (1998bisbis). Processing of multilayer of Y-TZP by superplastic flow. Scripta mater., 39, 21-25.

GUTIÉRREZ-MORA, F., DOMÍNGUEZ-RODRIGUEZ, A., ROUTBORT, J.L., CHAIM, R., & GUIBERTEAU. F. (1999). Joining of Yttria-tetragonal stabilized Zirconia polycrystals using nanocrystals. Scripta mater., 41, 455-60.

GOMEZ-GARCIA D., LORENZO-MARTIN C., MUÑOZ, A. & DOMÍNGUEZ-RODRIGUEZ, A. (2003bis). A new model on the high temperature plastic deformation on nanocrystalline materials: Application to Yttria tetragonal zirconia. Phys. Rev. B67, 144101-1-8.

YOSHIDA, H., YAMAMOTO, T., IKUHARA, Y., & SAKUMA. T., (2002). A change in the chemical bonding strength and high-temperature creep resistente in Al_2O_3 with lanthanoid oxide doping. Phil. Mag., A82, 511-25.

YOSHIDA, H., IKUHARA, Y., & SAKUMA. T., (2002bis). Grain boundary electronic structural related to the high-temperature creep resistence in polycrystalline Al_2O_3. Acta mater., 50, 2955-66.

IKUHARA, Y., YOSHIDA, H., & SAKUMA, T., (2001). Impurity effects on grain boundary strength in structural ceramics. Mater. Sc. Eng., A319-321, 24-30.

BUBAN, J.P., MATSUNAGA, K., CHEN, J., SHIBATA, N., CHING, W.Y., YAMAMOTO, T. & IKUHARA. Y., (2006). Grain boundary strengthening in alumina by rare earth impurities. Science, 311, 212-15.

MELENDEZ-MARTINEZ, J.J., GOMEZ-GARCIA, D. & DOMINGUEZ-RODRIGUEZ. A. (2004). A critical analysis and a recent improvement of the two-dimensional model for solution-precipitation creep: application to silicon nitride ceraMICS. PHIL: MAG. 84, 2305-2316.

KIM, B. N., HIRAGA, K., MORITA, K. & SAKKA, Y. (2001). A high-strain-rate superplastic ceramics. Nature 413, 288-291.

DOMÍNGUEZ-RODRIGUEZ, A., GOMEZ-GARCIA, D., ZAPATA, E., SHEN. Z., & CHAIM, R. (2007). Making ceramics ductile at Low homologous Temperature. Scrip. Mater. 56, 89-91.

DISCURSO PRONUNCIADO POR EL EXCMO. SR. D. RAFAEL MÁRQUEZ DELGADO

Académico Numerario,
en contestación al leído por el
Ilmo. Sr. D. Arturo Domínguez Rodríguez
en el Acto de su recepción como Académico Numerario
celebrado el día 7 de mayo de 2007

Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Excmos. e Ilmos. Sres. Presidentes y Representantes de otras Academias, Autoridades Universitarias, Miembros de nuestra Academia, Señoras y Señores.

Además de un honor, siempre es motivo de sincera y profunda satisfacción el contestar al discurso de ingreso en la Academia de quien, en función de sus méritos científicos y humanos, ha sido elegido para ser miembro de la misma. Pero si esa persona, además, está ligada a uno por lazos de colaboración y amistad desde que se incorporó a la universidad para hacer en ella su carrera docente e investigadora, la satisfacción es aún mayor. Se da además la circunstancia de que Arturo Domínguez Rodríguez fue uno de los primeros licenciados en Física que se incorporó a nuestro antiguo Departamento de Óptica al poco tiempo de mi llegada como catedrático a la Universidad de Sevilla, y por tanto uno de los primeros pilares sobre los que empezamos a construir la estructura de lo que de sería después nuestro actual Departamento de Física de la Materia Condensada.

Arturo pertenece a esa generación de físicos que inicia su etapa de posgrado en la universidad española a finales de los años 60 o principio de los 70, y que hoy ocupan un gran número de plazas de profesores universitarios y de investigadores del CSIC. Como he dicho en alguna otra ocasión, ha sido la suya una generación de científicos que ha conocido la transición desde aquella universidad, que con mucha ilusión por parte de muchos de nosotros, pero con una gran carencia de medios materiales y personales, apenas si había podido iniciar su despegue, a la universidad actual. Ellos han sido en gran parte los protagonistas de nuestra situación actual, y han devuelto con creces la apuesta que por ellos hicimos los que les precedimos, que contemplamos hoy con esperanza y optimismo ese resurgir de nuestra investigación. En particular, Arturo pertenece además a esa excelente promoción de físicos sevillanos del 69, extraordinariamente prolífica en profesores universitarios, de los que tres de ellos son miembros de nuestra Academia.

Es cierto que todos los miembros que ingresan en la Academia no necesitan presentación alguna, ya que es precisamente debido a esto, a su conocida trayectoria científica y humana por lo que han sido elegidos. Pero esta contestación a su discurso permite glosar ante un público general los méritos científicos del nuevo académico, al mismo tiempo que dar una visión más personal y humana del mismo. Sin embargo, mi preocupación siempre en estos casos en los que se trata de hablar de colaboradores muy queridos, con los que se ha convivido a lo largo de toda su trayectoria universitaria, es que se pueda pensar que lo que yo exponga sea simple reflejo de ese afecto y no de la valía de su historial científico y humano. La verdad es que no necesita Arturo de mi estima, ni tengo yo que utilizar solamente argumentos de amistad y afecto para hacer su elogio.

El discurso, ya lo habéis oído, ha sido una lección magistral que nos ha conducido por los derroteros de esos nuevos materiales cerámicos con toda su belleza, su complejidad y la variedad de sus aplicaciones, y que cae dentro de la tarea investigadora que está llevando a cabo el Prof. Domínguez Rodríguez prácticamente desde su iniciación. Temática que, aún teniendo como precedente uno de los materiales primeramente utilizados por el hombre primitivo, no está ni mucho menos agotada, sorprendiéndonos cada día con nuevos descubrimientos y aplicaciones. Como es sabido, la revolución científico-técnica de la última parte del siglo pasado y de lo que llevamos del actual viene estando capitaneada sobre todo por las tecnologías de la información y de la comunicación, seguidas de la biotecnología y los nuevos materiales. Pero son sobre todo los nuevos materiales los que en muchos casos sirven de soporte a esas otras tecnologías. Hasta no hace mucho tiempo, cuando un científico o un técnico necesitaba un determinado material, seleccionaba entre aquellos de los que disponía el que más se aproximaba a sus necesidades. Pero hoy en día al científico o al ingeniero que trabaja en el campo de la ciencia de materiales, la sociedad le exige bastante más, le exige no sólo que conozca por qué los materiales se comportan de la forma en que lo hacen, sino que le exige además que sepa diseñar y fabricar el material que necesita. Esta posibilidad de diseñar los materiales que necesitamos, y que se ha hecho realidad ya en muchos casos, como nos acaba de mostrar el nuevo académico, ha abierto horizontes insospechados en el estudio de los materiales, ofreciendo un amplio campo de investigación al químico, al físico y al ingeniero de materiales. Hoy en día podemos afirmar que por debajo de cada mejora técnica de cualquier nuevo artefacto o de una nueva invención está la ciencia de materiales. El tema del discurso del Prof. Domínguez Rodríguez resulta, pues, de extraordinaria actualidad. Con objeto de no prolongar demasiado este acto, ha omitido en su lectura algunos pasajes que tendremos ocasión de leer en su publicación en las Memorias de la Academia, y que lo convierten en una pieza extraordinariamente interesante para los especialistas por lo completa y rigurosa que resulta. Por esa misma razón, voy a tratar de repasar lo más resumidamente posible su curriculum docente e investigador. Pero empecemos por el principio.

El año 1971 Arturo Domínguez, acompañado de dos compañeros de su promoción, que se habían incorporado anteriormente a nuestro Departamento, se presentó un día en mi despacho expresándome el deseo de incorporarse al mismo para hacer su

tesis doctoral. Hasta entonces nuestro Departamento desarrollaba su investigación principal dentro del campo de la determinación de estructuras cristalinas mediante la difracción de rayos X. Sin embargo, al haberse iniciado unos años antes los estudios de la licenciatura de Física en nuestra antigua Facultad de Ciencias y al incluirse en ella las enseñanzas de la Física del Estado Sólido, nos propusimos ampliar y diversificar nuestra investigación hacia otros campos de esta disciplina, cosa nada fácil dada la escasez de recursos con que se realizaba nuestra investigación en aquellos años. Después de múltiples gestiones, habíamos conseguido adquirir un microscopio electrónico de transmisión Philips EM-300, y la incorporación de Arturo nos sugirió la idea de que se trasladase a algún centro en el que pudiese especializarse en microscopia electrónica. Pensé en el "Laboratoire de microscopie et diffraction électroniques" del C.N.R.S., de Bellevue (Francia), que dirigía el Prof. Jean-Jacques Trillat, uno de los pioneros en el desarrollo de la microscopia electrónica en Europa y cuyo laboratorio había alcanzado en las técnicas de rayos X y microscopía electrónica una excelente reputación internacional. Yo mismo había tenido en él una larga estancia durante el curso 1957-58 y visitado después en varias ocasiones. El Prof. Trillat me dijo que lo admitiría con mucho gusto, pero que como él se jubilaba precisamente en aquellos días, pasaría mi petición al nuevo director, el Prof. Jean Philibert. Éste aceptó de buen grado la incorporación de Arturo a su laboratorio, pero me advirtió de que su intención era reorientar la investigación del mismo, cambiando incluso su nombre ya que pasaría a llamarse "Laboratoire de physique des materiaux". Su objetivo, por el momento, sería el aplicar los conceptos de la metalurgia física a materiales no-metálicos, en principio a óxidos de metales de transición.

La incorporación de Arturo cayó muy bien en aquel laboratorio ya que, junto a otros investigadores seniors, entre los que destacaban Jean Castaing y Claude Monty, habrían de lanzarse a la aventura, como la denominaba el propio Philibert, de iniciar una investigación en la que todo o casi todo estaba por empezar. Por otra parte, el laboratorio que había dejado el Prof. Trillat, excelentemente dotado para trabajos de microscopia y difracción de electrones y de rayos X, carecía en absoluto de otros medios con los que desarrollar esa nueva línea de investigación.

El proyecto que se le encargó a Arturo fue el estudiar las propiedades mecánicas, en especial la fluencia, del NiO. Desgraciadamente los cristales de NiO no se encuentran ni en la naturaleza ni en el comercio. Después de indagar durante algún tiempo donde poder conseguir o fabricar dichos cristales, encontraron en Orsay el laboratorio del Prof. Collongues, del CNRS, donde utilizando una nueva técnica (el horno a imagen), posiblemente podrían conseguir su fabricación. Arturo consiguió dominar dicha técnica, hasta tal punto que, aún ya instalado en España, eran esperadas las cortas estancias que Arturo tenía durante el verano en el laboratorio del Prof. Philibert, para que fabricase los cristales que habrían de utilizar los otros compañeros del laboratorio. Arturo consigue además poner a punto los ensayos mecánicos, llegando a dominar los problemas de estequiometría y defectos puntuales, los mecanismos de deformación plástica por dislocaciones, etc., etc. Todo este conjunto de trabajos teóricos y experimentales, ricos en resultados importantes, quedaron reflejados en la memoria de su tesis doctoral,

que presentó en la Facultad de Ciencias de Sevilla en 1975, y que fue la primera tesis doctoral que salió de aquel nuevo laboratorio francés.

En verdad, la incorporación de Arturo al grupo de trabajo del Prof. Philibert fue una fortuna tanto para él como para nuestro Departamento. Para Arturo, porque al incorporarse al laboratorio al mismo tiempo que se introducían en él esas nuevas líneas de investigación, pudo iniciarse en ellas desde el principio, consiguiendo así una sólida y básica formación. Para nuestro Departamento porque, a la vuelta de Arturo, pudimos iniciar el desarrollo de una nueva línea de investigación. Tanto el Prof. Philibert como su colaborador el Dr. J.J. Castaing prestaron a Arturo, y por tanto a nuestro Departamento, una ayuda inestimable para la consolidación de dicho grupo de investigación e introdujeron a Arturo en el ámbito internacional, donde supo hacerse, gracias a su talento y otras cualidades personales, de un gran número de colaboradores, compañeros y amigos.

En 1975, a su regreso a Sevilla, se crea el Grupo de Propiedades Mecánicas de Sólidos. Su primera instalación fue en la antigua Facultad de Ciencias, en el edificio de la antigua Fábrica de Tabacos, sin apenas espacios y con un microscopio óptico con microdureza como único material disponible.

La inauguración, en 1981, del nuevo edificio de la Facultad de Física, permite la ubicación del Grupo en espacios propios y el lento incremento de material del mismo. Por entonces, Arturo realiza un estancia sabática en el "Department of Materials Science and Engineering" de la "Case Western Reserve University" en Estados Unidos con el Prof. Arthur Heuer pionero mundial en el estudio de cerámicas estructurales y en el estudio del aumento de la tenacidad en cerámicos por trasformación martensítica, línea de investigación que incorporó Arturo a su Grupo, a su regreso de Estados Unidos, manteniendo desde entonces una fructífera colaboración con el Prof. Heuer, lo que conduce a que en 1987 le nombre Adjunt Professor de su Departamento. Al mismo tiempo establece colaboraciones con otros centros americanos como el "Materials Science Division" del Argonne National Laboratory (Illinois, USA). También con el "Institut für Reaktorwerkstoffe" KFA de Jülich (Alemania) y con el "Department of Materials Engineering" del Israel Institute of Technology en Haifa (Israel), laboratorios que además de haber servido de formación al propio Arturo, han sido centros de formación posdoctoral para muchos de los miembros de su Grupo.

En 1997 se le concede el Premio Iberdrola de "Profesores Visitantes de Ciencia y Tecnología" que le permite invitar entre otros al Prof. Fumihiro Wakai, que en 1986 había puesto de manifiesto por primera vez el carácter superplástico de materiales cerámicos. Arturo consigue con esto iniciar una colaboración con el "Tokio Institute of Technology" (Japan) sobre la superplasticidad de materiales cerámicos, que constituye otra de las líneas de investigación del Grupo.

Entre los resultados mas relevantes de su investigación, podemos citar:

El haber conseguido, tanto en cerámicos oxídicos como no oxídicos, establecer de forma inequívoca la relación entre el comportamiento mecánico a altas temperaturas y los procesos de difusión de las especies minoritarias.

El haber diseñado y realizado por primera vez experimentos para describir los fenómenos transitorios en la fluencia de óxidos, deduciendo el coeficiente de difusión química en la fluencia de ciertos óxidos y dando la interpretación física del proceso de vuelta al equilibrio de las defectos minoritarios.

Son pioneros también sus estudios sobre la fluencia del sistema ZrO2-Y2O3, que tiene un comportamiento mecánico bastante complejo, explicando tanto teórica como experimentalmente el mecanismo de interacción dislocación-precipitado y justificando el endurecimiento o ablandamiento que presenta este sistema.

Como señalamos anteriormente, en 1986 el Prof. Wakai puso de manifiesto la posibilidad de una deformación superplástica, lo que dio origen a una gran número de trabajos y a una gran variedad de datos e interpretaciones. El Prof. Domínguez Rodríguez y su grupo introducen el concepto de tensión umbral, logrando de esta forma unificar los datos experimentales y dando una sola interpretación física para todos ellos. Basándose en ésta, encuentran una técnica para unir superplásticamente materiales cerámicos en tiempos más cortos y a temperaturas más bajas que otras técnicas tradicionales (lo que da origen a una patente), así como unir cerámicos no similares y formar compuestos con comportamiento anisotrópico e incluso materiales con función gradiente.

Otro tema relevante de investigación de su grupo, ha sido el zafiro, en el que han conseguido encontrar la orientación adecuada para evitar el maclado romboédrico a temperaturas inferiores a 13001, muy importante en aplicaciones ópticas, así como ajustar satisfactoriamente los valores de la CRSS del zafiro, puro y dopado con diferentes concentraciones de cromo, deformado por deslizamiento tanto basal como prismático, lo que no se había conseguido hasta entonces.

En cuanto a sus estudios sobre cerámicos no-oxídicos, ha modificado el modelo de fluencia por solución-precipitación, propuesto por primera vez por Wakai y que presentaba inconsistencias importantes.

Autor de más de 300 publicaciones que cubren casi todos los aspectos del comportamiento mecánico de los materiales cerámicos estructurales, sus artículos se publican en las más importantes revistas internacionales del área. Prueba de esto es un artículo de revisión publicado en 2004 en "Progress in Materials Science", revista número 1 del área, y que fue el tercer artículo más leído de la revista ese año.

En cuanto a su actividad docente, Arturo, a su vuelta de Francia, se incorpora también a las labores docentes del Departamento. En 1979, tras brillantes oposiciones obtiene la Adjuntía de Universidad, y en 1986 la Cátedra de Física del Estado Sólido.

Ha dirigido una quincena de tesis doctorales y ha sido el promotor del Grupo de Propiedades Mecánicas de Sólidos en la Universidad de Extremadura, que dirige el Prof. D. Fernando Guiberteau, que fue doctorando suyo. También discípulos suyos han creado el Grupo de Materiales Biomiméticos y Multifuncionales de nuestro Departamento, que dirige el Prof. D. Julián Martínez.

Arturo Domínguez ha tenido también responsabilidades en la administración científica. Así ha sido Coordinador del área de Materiales de la ANEP, del año 2000 al 2003, miembro del Comité de la CNEAI, del 2003 al 2004, miembro del Comité que

elaboró el título de Grado de Física (ANECA), y en la actualidad es miembro de la comisión de "Experimentales" de la ANECA para la concesión de la acreditación de Profesor Contratado Doctor, Ayudante Doctor de Universidad Pública y Colaborador. Vicepresidente del Grupo Español de Física del Estado Sólido (GEFES) (1984-88), ha dirigido cursos de Propiedades Mecánicas de Sólidos, organizados por la Secretaría General del Plan Nacional de Investigaciones Científicas y Desarrollo Tecnológico; ha organizado los primeros congresos nacionales de Propiedades Mecánicas de Sólidos;, y organizado y dirigido igualmente cursos y reuniones internacionales sobre dicha temática en nuestra Universidad y en la de La Rábida. Ha sido coeditor del Journal de Physique III y miembro del comité editorial de varias revistas.

Su labor investigadora se ha visto recompensada con varios galardones y premios de los que podríamos citar el Felow de la American Ceramic Society (2002), así como el VI Premio de Investigación Científica y Técnica "Maimónides" de la Junta de Andalucía, que comparte con el que les habla y con nuestro no menos querido colaborador y compañero, el Ilmo. Sr. D. Alejandro Conde Amiano, miembro también de nuestra Academia.

Cabe reseñar, por último, en este apretado resumen de su labor investigadora, el esfuerzo continuado del Prof. Domínguez Rodríguez en la incorporación e implementación de diferentes técnicas experimentales para el estudio de las propiedades mecánicas de materiales y su caracterización microestructural, que han conducido a la importante infraestructura de que dispone hoy en día el Departamento en este campo de la investigación, y así como en aquellos primeros años tuvo que buscar el apoyo logístico en otros laboratorios de fuera de nuestro país, hoy son investigadores de fuera los que hacen uso de las facilidades experimentales que les ofrecen los laboratorios del Grupo de Propiedades Mecánicas.

Y antes de terminar querría citar a Cristina, su esposa, que ha contribuido en gran parte a la carrera científica de Arturo por haber sabido sufrir con compresión y paciencia sus largas ausencias en el extranjero, sus prolongadas jornadas de trabajo, animándole en todo momento y tratando de evitarle en lo posible otro tipo de preocupaciones. Cristina es merecedora de compartir con él gran parte de los honores recibidos.

Los miembros de nuestra Academia, al mismo tiempo que damos la bienvenida a la misma al Ilmo. Sr. D. Arturo Domínguez Rodríguez, le invitamos a que parte de esa extraordinaria actividad que viene realizando la dedique a partir de ahora a nuestra Corporación, enriqueciendo con sus conocimientos e intervenciones el saber de la misma. Que también para él sea nuestra Academia lugar de rico intercambio de saberes.

ALOCUCIÓN DEL EXCMO. SR. D. BENITO VALDÉS CASTRILLÓN, PRESIDENTE DE LA ACADEMIA

Excmo. Sr. Director Academia de Buenas Letras, Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia de Ciencias Veterinarias, Excmo. Sr. Presidente Real Academia Iberoamericana, Ilmo. Sr. Decano de la Facultad de Física, Excmos. e Ilmos. Sres. Académicos, Sras. y Sres.

En noviembre del pasado año la academia abría sesión pública para dar posesión de una plaza de Académico Numerario al Ilmo. Sr. D. José Luis Huertas, que se incorporaba a la Sección de Física. Hoy se incorpora a la misma Sección el Ilmo. Sr. D. Arturo Domínguez Rodríguez. Con ello, la Sección de Física viene a contar con seis Académicos Numerarios de los ocho que le permiten los Estatutos. El mismo número que las Secciones de Matemáticas y Tecnología, sobrepasadas ambas sólo por la de Química, que está completa tras la reciente incorporación del Ilmo. Sr. D. Manuel Martín Lomas, y la de Biología actualmente con siete numerarios, pero que se completará con la toma de posesión en un futuro próximo del Prof. Miguel García Guerrero.

Celebra la Academia que vaya aumentando gradualmente el número de sus miembros. En lo que va de año su nómina se ha incrementado con tres nuevos Académicos Numerarios, y en este mismo mes, el día 29, tomará posesión de una plaza de Académico de Honor el Prof. Jean-Marie Lehn, Premio Nobel de Química. El Acto coincide con la celebración de un Simposio Internacional sobre Fenómenos de Reconocimiento Molecular en Biopolímeros, organizado por la Academia con la colaboración y soporte económico de la Fundación Ramón Areces, que será clausurado con una conferencia por el Prof. Lehn. Tendrá lugar durante los próximos días 24 y 25 del actual, y a él están invitados todos aquellos de Vds. que puedan estar interesados.

D. Arturo Domínguez Rodríguez ha sido elegido Académico Numerario por lo que es, un brillante investigador, cuyo currículo ha sido expuesto brevemente por el Excmo. Sr. D. Rafael Márquez en su discurso de contestación. Pero a sus dotes como investigador une el Nuevo Académico sus dotes como persona. Afable, afectuoso y siempre dispuesto a escuchar y a aclarar dudas a quien se las plantea, lo convierte en un excelente compañero con el que se pueden compartir problemas e inquietudes. La Academia se congratula de contar con él entre sus miembros y está convencida de que su incorporación enriquece a la Institución con un nuevo miembro que contribuirá con el suyo, que es mucho, a aumentar el prestigio de nuestra Institución, en cuyas tareas y cometidos sin duda participará desde ahora el nuevo Académico, a quien en nombre

propio y el de la Institución reitero la bienvenida más cordial a esta Real Academia Sevillana de Ciencias.

Sólo queda agradecer al Prof. Márquez Delgado por haber aceptado el encargo de la Academia de contestar el discurso del nuevo recipiendario, lo que ha hecho con la brillantez que le caracteriza, al Excmo. Sr. Vicerrector de Investigación por su presencia, a quien ruego transmita al Excmo. Sr. Rector y a la Junta de Gobierno el agradecimiento de la Academia por las facilidades que continuamente proporciona a la Academia, incluido este magnífico Salón de Actos, a las autoridades que nos honran con su presencia y a todos Vds. Sras. y Sres., que con su asistencia han contribuido a dar brillantez a este acto.

PRESENTACIÓN DEL PROFESOR JEAN-MARIE LEHN EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN COMO ACADÉMICO DE HONOR

Efectuada por el
Excmo. Sr. D. Ernesto Carmona Guzmán,
Académico Numerario,
el 29 de mayo de 2007

Excmo. Sr. Secretario General de Universidades, Investigación y Tecnología, Excelentísimo Sr. Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Excelentísimos e Ilustrísimos Señores Académicos y autoridades presentes, Queridos compañeros y amigos, Señoras y Señores.

Agradezco a nuestro Presidente el honor que me confiere al encargarme la misión de presentar al Profesor Lehn. Mi intervención no será sino un modesto exordio de la brillante conferencia que tendremos el placer de escuchar tras su investidura.

En atención por una parte al Profesor Lehn, quien no domina completamente nuestro idioma, y por otra parte a aquéllos de ustedes que no estén suficientemente familiarizados con la lengua inglesa, en especial, si como hoy, la dicción tiene claras reminiscencias andaluzas, mis palabras consistirán en una laudatoria recapitulación, expresada en inglés, de los méritos científicos contraídos por nuestro invitado, Premio Nobel de Química en 1987, seguida de un resumen en nuestro idioma español, en el que les ahorraré el contenido químico, para informarles de los méritos, nombramientos y honores recibidos por nuestro distinguido visitante.

It is indeed a great honour to introduce Professor Jean-Marie Lehn to the Academy and to this distinguished audience. Professor Lehn was awarded with the Nobel Prize in Chemistry in 1987, jointly with Professors Donald J. Cram and Charles J. Pedersen, *"for their development and use of molecules with structure-specific interactions of high selectivity"*.

Following high school studies in classics, with Latin, Greek, German and English languages, French literature and Philosophy, he oriented himself toward science when he entered the University of Strasbourg. In 1960 he obtained the bachelors degree and the same year he started his PhD in Chemistry in the Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, then directed by Professor Guy Ourisson, within the Centre National de la Recherche Scientifique. Lehn worked in organic synthesis and was responsible

for the first NMR spectrometer, becoming soon an expert in the applications of this technique. His first scientific paper, published in 1961, dealt with the NMR properties of some steroid derivatives, and in his PhD Thesis, defended at Strasbourg, he studied the NMR spectra of triterpenes. Lehn considers this period as the first decisive stage of his career, because he acquired high-level training in organic chemistry and also in physical chemistry.

He then decided to spend one year as postdoctoral researcher in Harvard, in the laboratories of Robert B. Woodward, one of the greatest organic chemists of all times, who was actually awarded with the Nobel Prize in Chemistry a year later, in 1965, *for his achievements in the art of organic synthesis*. As he recalled this afternoon during his lecture at the Faculty of Chemistry, Lehn was part of the multinational team who accomplished the total synthesis of vitamin B_{12}, a land-mark achievement in chemical synthesis. It is worth mentioning that the synthesis of vitamin B_{12} resulted from the collaboration between the groups of Woodward in Harvard and Eschenmoser in Zurich, and required the work of over one hundred researchers of 19 different nationalities, over a period of 11 years. During this time Lehn followed a course on quantum mechanics and undertook computational calculations with Road Hoffmann, another outstanding chemist, 1981 Nobel Laureate, jointly with Kenichi Fukui, *for their theories, developed independently, concerning the course of chemical reactions*. It is easy to understand that Lehn values this year as the second decisive stage of his scientific career.

After his return to Strasbourg, Lehn established himself as an independent researcher in the field of physical organic chemistry. His training as a synthetic chemist allowed him to prepare new molecules, well suited for the investigation of a given property, and their relationship to structure. In this way, highly relevant research on conformational rate processes, quadrupolar relaxation, nitrogen inversion –including *ab initio* quantum chemical computation of inversion barriers– the electronic structure of molecules and stereoelectronic effects, came out of the research group led by this young Maître de Conferences.

These research approaches were highly successful and developed very well, providing a number of important results. Nevertheless, Lehn was interested in other topics, among them neurochemistry, and followed the progress made by biochemists in the understanding of some fundamental processes, in particular those occurring in the nervous system. The electrical phenomena in nerve cells depend on sodium and potassium ion distributions across membranes, therefore a possible entry into the field was the study of the processes that allow ion transport and gradients to be established. The coordination chemistry of metal ions, an important field of research in inorganic chemistry, concentrated on those days the interest of a large number of researchers throughout the world. But for reasons that cannot be explained here, very little attention was being paid at that time to the complexation of the alkali and alkaline-earth cations. The discovery that the antiobiotic valinomycin was able to mediate the transport of potassium ions in mitochondria, attracted Lehn's attention. In 1967 Charles Pedersen, who as already mentioned shared the Nobel Prize with Lehn and Cram, published his first paper on cyclic polyethers and their complexes with metal salts, that

included the coordination compounds of the alkali and alkaline-earth cations. Pedersen described thirty-three new polyethers, the so-called crown-ethers, that provide a two-dimensional cavity to the metal ion. Lehn realized immediately of the significance of these results and he also realized that bicyclic molecules would give rise to three-dimensional cavities, thereby achieving a much stronger binding of the cations. At the end of 1968 the synthesis of the first molecule of the kind was accomplished and its strong complexation ability toward potassium ions was demonstrated. Lehn proposed the names *cryptand* for the free ligand and cryptate for its complex.

In 1973 Lehn wrote an article entitled *Design of Organic Complexing Agents. Strategies towards Properties*, that appeared in *Structure and Bonding*. This paper provided a complete view on the design of ligands for the selective complexation of alkali and alkaline-earth cations and the progress made in understanding and controlling the process of *spherical recognition* of these ions by organic ligand molecules. He also pointed out that the step beyond this was the synthesis of ligands for organic molecules, that is, the synthesis of molecular receptors. This objective was soon achieved with the preparation of molecules able to bind efficiently to the ammonium cation, to primary ammonium ions and to the planar guanidinium cation. Later, in the mid-1970s, Lehn applied the tools used in cation complexation to the unexplored area of anion coordination chemistry. Many anion-complexing ligands were prepared and their affinity toward halides, carboxylates, phosphates and the like, studied.

All the results I have mentioned so far concern the recognition of a species by a specifically designed receptor. The research yielded numerous applications: the separation of cations, the formation of alkali anions and of electrides –truly unusual compounds–, anion activation, phase-transfer catalysis, etc. A higher level of complexity was conquered with the synthesis of ligands that bind selectively to a substrate and react with it, and also with that of those that perform cocatalysis, by permitting the formation of a bond between two substrates that are bound by the ligand. Evidently, such reagents are models for enzymes and are called artificial enzymes.

In 1978 Lehn proposed the name *supramolecular chemistry* to design the new field and the name *supermolecule* for the complex entity that results from the interaction of the receptor with the substrate. He defined *supramolecular chemistry as chemistry beyond the molecule, bearing on the organized entities of higher complexity that result from the association of two or more chemical species held together by intermolecular forces,* (and added) *that one may say that supermolecules are to molecules and the intermolecular bond what molecules are to atoms and the covalent bond.* These terms are of great conceptual importance and were explained in detail by Lehn in the Inaugural Lecture he presented in 1979, when he was elected Professor at the *Collège de France*, to the chair of *Chimie des Interactions Moléculaires.*

Studies in supramolecular chemistry over the years in Lehn's laboratories have opened new areas of research, in particular on combining the recognition, transport and catalytic properties exhibited by supramolecular species, with the characteristic features of organized phases. A new area, at the interface of chemistry with biology, is *self-organization processes* that make use of molecular recognition to control and

direct the spontaneous formation of functional architectures of high complexity. Indeed, self-organisation is the fundamental process that, in the course of the evolution of the universe, has led to the generation of complex matter, from particles to the thinking organism. Therefore, unravelling the mechanisms of the self-organisation of matter offers a most challenging task to chemistry. *Functional supramolecular materials* such as supramolecular polymers, liquid crystals and lipid vesicles, as well as solid-state assemblies, may be accessed in this way. A great variety of functional supramolecular architectures have been generated by Lehn and his co-workers, by complex self-assembly procedures of purely organic or inorganic nature, including the *helicates* that consist of double, triple and circular inorganic helices, and multicompartmental *nanocylinders*, which are *grid-type* entities, ordered polymetallic arrays, that exhibit intriguing properties, such as multiple redox states, spin crossover magnetism, etc.

In the early 1990s a novel line of research that led to the definition of a general concept, covering molecular as well as supramolecular chemistry, was initiated. *Constitutional Dynamic Chemistry* emerged as an important field of research, taking into account the evident fact that supramolecular chemistry is dynamic in nature, in view of the lability of the non-covalent interactions that connect the molecular components of a supramolecular array. Supramolecular species dissociate and associate reversibly, deconstruct and reconstruct, and this allows them to incorporate, decorporate and rearrange their molecular components. Molecular chemistry may also posses dynamic features if the molecular entity contains covalent bonds that may form and break reversibly. Therefore, these considerations led to the definition of this concept, Constitutional Dynamic Chemistry, that may have a profound impact on many areas of chemistry, from drug discovery to materials science and to nanotechnology.

On the molecular level, Constitutional Dynamic Chemistry covers *dynamic combinatorial chemistry*, which contrary to classical combinatorial chemistry, provides dynamic libraries. Addition of a target molecule to the dynamic set favours the formation of the most favourable constituent that is, there is a self-screening process that operates on the basis of molecular recognition between the partners. In this way, biologically active substances like enzyme inhibitors, have been generated; furthermore, this approach has the potential of facilitating the identification of lead compounds for drug discovery.

In the area of materials science, dynamic polymers, which are reversible polymers, either of molecular or supramolecular nature –for example, dynamic polyamides– have been produced. These materials could find applications in the production of degradable materials or in the controlled release of physiologically active substances.

I would like to finish this English part by stating that in the view of Prof. Lehn, Constitutional Dynamic Chemistry confers to Chemistry a new dimension, namely constitution, the fifth, that adds to the three dimensions of space that define structure, and to time, the kinetics. In his own words, in the context of the important problems challenging science today, where Physics addresses the origin and laws of the Universe, and Biology those of life, Chemistry may claim to provide the means for unravelling the progressive evolution towards complex matter by identifying the processes that

underline self-organisation and implementing the knowledge thus acquired to creat novel expressions of complex matter.

Como les anuncié al comienzo, en esta parte de mi intervención he tratado de presentar algunos de los grandes logros químicos que el ingente trabajo del Profesor Lehn ha producido a lo largo de los años. En los últimos minutos de que dispongo, haré referencia a diversos aspectos personales y profesionales, al desarrollo de su vida académica, y a algunos de los múltiples honores, de las distinciones que, junto con el premio Nobel de Química, adornan y reconocen a uno de los grandes científicos de nuestro tiempo.

El Profesor Lehn es natural de Rosheim, una pequeña ciudad medieval de Alsacia, en el este de Francia, en la frontera con Alemania y Suiza, el mayor de cuatro hermanos. Su padre era panadero, pero tan interesado por la música que renunció a la panadería para convertirse en el organista de la ciudad. De niño, el profesor Lehn ayudó a su padre en la panadería y aprendió a tocar el piano y el órgano, adquiriendo una educación musical que ha cultivado y desarrollado durante toda su vida.

Como antes he mencionado, el Profesor Lehn estudió Química en la Universidad de Estrasburgo y realizó su doctorado en Química Orgánica en la misma Universidad, completando su formación investigadora con una estancia posdoctoral en la Universidad de Harvard. De vuelta a Estrasburgo, fue profesor adjunto y posteriormente ocupó la Cátedra de Química Orgánica de esa Universidad, que desde 1979 comparte con la que ostenta en el Collège de France en París, una prestigiosísima y singular institución de enseñanza e investigación, que no tiene parangón en otros países, cuya historia se remonta hasta 1530, aunque su nombre actual, que sustituyó a otros como Colegio Real o Colegio Imperial, procede del año 1870. Durante algo más de 25 años, el trabajo académico del Profesor Lehn se reparte entre esta institución y su Universidad de Estrasburgo. El trabajo de investigación que ha desarrollado durante su vida académica, más de cuarenta años, le ha permitido contar con alrededor de 300 colaboradores científicos, procedentes de más de 20 países de todo el mundo, incluido naturalmente, el nuestro, y dentro de él, investigadores como los Dres. Javier Rojo y Francisco Romero, que trabajan en Andalucía, en Sevilla y Córdoba, respectivamente. Estas investigaciones han dado origen a unas 800 publicaciones científicas y a dos libros. La relación de honores y distinciones es interminable en la escala de tiempo de este acto. Ha sido profesor visitante de numerosas universidades, entre ellas las de Oxford, Cambridge, E.T.H.–Zurich, Frankfurt o Barcelona en Europa, Harvard, Florida, California Institute of Technology y otras en EEUU, además de diversas instituciones universitarias en Corea, Japón, Israel, etc. Muchas de estas prestigiosas universidades le han otorgado su Doctorado *Honoris Causa.*

Pero además de todo lo anterior quisiera hacer mención a otras actividades muy señaladas del Profesor Lehn, que trascienden el ámbito de la investigación en Química, muy en especial a su importantísima contribución como Presidente Fundador de una nueva, muy prestigiosa revista de Química, llamada *Chemistry, A European Journal,* es decir, una revista de química, genuinamente europea, que se creó en 1995 y que

pertenece a 14 Sociedades de Química de otras tantas naciones de Europa, entre ellas la nuestra. De este tronco inicial surgieron en los años siguientes revistas europeas especializadas en diversas áreas de la Química (física, inorgánica, orgánica, etc.) en sustitución de las revistas nacionales alemanas, españolas, francesas, italianas, etc.

Esta es la semblanza, obligadamente breve, de un extraordinario investigador, profundo humanista, que es al mismo tiempo una persona afable, de trato sencillo, de excepcional calidad humana. Sus insuperables dotes intelectuales se complementan con una inagotable capacidad de trabajo y con una fertilísima imaginación. Científicamente padre de la Química Supramolecular, una de las áreas más importantes de la Química moderna, con todo merecimiento ocupa desde hace ya muchos años, una destacada posición entre los grandes químicos de la historia de la Química.

Professor Lehn, it is a great pleasure and even greater honour, to welcome you to Sevilla, to our University and to our Academy of Science. I warmly thank the President of the Royal Academy of Sciences in Sevilla, Professor Benito Valdés, who have conferred upon me the responsibility of this eulogy, in the way of your presentation to my colleagues at the Academy and to this distinguished audience. This palace, the Alcázar, has Arab origin that goes back in time to 913, although one of the most important periods in its history centres around 1365, when King Pedro I El Cruel (Peter the First, named *the cruel*) ordered the construction of the Mudéjar Palace to arab architects and contractors, that is, alarifes), carpenters and other craftsmen, using perishable materials like wood, plaster and ceramic, so as to respect the coranic principle that forbids making eternal constructions, *as no human being can compete with the Creator.*

About a hundred years earlier than this, in 1254, King Alfonso X *El Sabio* had made a very important contribution to the palace, with the building of a gothic palace. This king, Alfonso the 10th, was the son of Fernando III, Patron of our town of Seville, that he had conquered back from the Arabs in 1248. Alfonso the 10th, was named *El Sabio*, the wise man, because of his knowledge and interest in astronomy, mineralogy, languages, poetry, universal history, chess, etc. Hence, it is not simply a coincidence, mere chance, but a continuation of history, that some 750 years later we gather here today, in this palace, to celebrate this academic ceremony.

Thank you very much.

ALOCUCIÓN DEL EXCMO. SR. D. BENITO VALDÉS CASTRILLÓN, PRESIDENTE DE LA ACADEMIA

Excmo. Sr. Secretario General de Innovación, Ciencia y Tecnología, Excmo. Sr. Teniente de Alcalde del Ayuntamiento de Sevilla y Delegado del Patronato de los Reales Alcázares, D. Antonio Rodríguez Galindo, Excmo. Sr. Vicerrector de la Universidad de Sevilla, Excmos. Sres. Presidentes de las Reales Academias de Medicina y Cirugía y de Ciencias Veterinarias de Sevilla, Excmas. e Ilmas. Autoridades, Excmos. e Ilmos. Sres. Académicos, Sras. y Sres.

Para esta Real Academia Sevillana de Ciencias es motivo de satisfacción incorporar como Académico de Honor al prof. Jean Marie Lehn.

Indican los Estatutos de nuestra Institución que serán Académicos de Honor aquellas personas, españolas o extranjeras, de renombre universal dentro del Campo de las Ciencias, que sean designados por la Academia.

No cabe duda de que el Prof. Lehn cumple con las condiciones indicadas por los Estatutos. Es un notable químico mundialmente conocido, cuyo *curriculum vitae* y sus importantes contribuciones al campo de la Química, y no solo al de la Química Supramolecular por la que recibió el Premio Nobel, han sido expuestos por el Excmo. Sr. D. Ernesto Carmona, de una manera breve como requiere la inevitable limitación del tiempo de este Acto.

Las ha dado a conocer el Prof. Carmona lo que era bien conocido por los miembros de esta Academia: la notable contribución del Prof. Lehn al campo de la Química, que ha supuesto un considerable impulso al moderno desarrollo de esta importante rama del saber que abarca desde el estudio de la composición de la materia inanimada hasta la de las más complejas funciones biológicas de la materia viva, como nos ha hecho ver el nuevo Académico en su magnífica conferencia, expuesta con la soltura y maestría que le caracterizan.

Pues en el Prof. Lehn concurren dos características que no siempre se presentan juntas: ser un gran científico y además un magnífico comunicador, que convierte sus conferencias y comunicaciones, por áridos que pudiera haber resultado su contenido, en una exposición fascinante, de la que el que lo escucha no quiere perder ningún detalle.

Se completa con el Prof. Lehn el número de Académicos de Honor que puede tener la Academia de acuerdo con los Estatutos. Seis destacadísimos científicos: el físico D. Federico García Moliner, el matemático D. Sixto Ríos García, los biólogos D. Enrique Sánchez-Monge Parellada y D. Julio Rodríguez Villanueva, el químico D. Avelino Corma, y desde hoy, el también químico Jean Marie Lehn.

Las relaciones entre la Academia y el Prof. Lehn se remontan a 1992, cuando el ahora Académico de Honor aceptó la invitación de la Academia para pronunciar una conferencia. Y en el vol. 3 de las Memorias Académicas, se ha publicado en 1996 la conferencia pronunciada por el Prof. Lehn en el Acto de recepción del Premio Nobel de Química de 1987, reimpresa con autorización del Prof. Lehn y la Nobel Foundation. Desde ahora, su relación será más frecuente y regular, pues es ya miembro de la misma como Académico de Honor, lo que era el deseo de la Academia desde hace más de dos años, cuando se formalizó la propuesta que fue aprobada el 25 de abril de 2005.

Prof. Lehn, you are most warmly received by this Royal Academy of Sciences of Sevilla as simbolizes the embrace you have received from your fellow Academicians. From now on, our Statutes give you the same rights and duties than to the rest of the members of this Academy. You will be convoked to attend our ordinary and extraordinary plenary sessions, where you will have voice and vote for all scientific topics which could be discussed. And as all of us, you will be invited to attend, organize and participate in our frequent scientific sessions, courses and lectures.

On behalf of the Royal Academy of Sciences of Sevilla, I welcome you to the Academy. I am sure you incorporate to our Institution with enthusiasm and interest and with the wish to contribute with your high personal prestige to increase the prestige of the Academy, which feels most honoured for your incorporation. Be most welcomed.

Quiero terminar estas breves palabras agradeciendo al Académico Numerario Prof. Carmona por haber aceptado el encargo de la Academia de presentar al nuevo Académico, a las autoridades que nos han honrado con su presencia y muy especialmente al Excmo. Sr. Secretario General de Universidades, Ciencia y Tecnología, quien a pesar de sus numerosas ocupaciones ha aceptado la Presidencia de este acto, y a todos Vds. Sras. y Sres., que con su presencia han contribuido a dar brillantez a este acto. Muchas gracias.

EL METRO DE SEVILLA. ¿UN CAPRICHO O UNA NECESIDAD?

Discurso pronunciado por el
Ilmo Sr. D. José Luis de Justo Alpañés,
en el Acto de apertura del curso 2007-2008 de la Academia,
celebrado el 15 de octubre de 2007

1. GESTACIÓN DEL METRO DE LOS AÑOS 70

1.1. Plan decenal del Ayuntamiento de Sevilla de 1968

Incorpora la idea del Director del Servicio Municipal de Transportes, Plácido Álvarez Fidalgo, de construir un metro a partir de la mitad de los 70, como se viene haciendo en Madrid y Barcelona, con colaboración estatal.

1.2. Anteproyecto del Ferrocarril Metropolitano de Sevilla de 1969

Combina un metro superficial construido con pantallas empotradas en la marga, en la zona donde hay anchas avenidas, y un metro profundo (Fig. 1) donde no las hay; a esto obliga la presencia de una gruesa capa de zahorras por encima de la marga, conectada con la dársena del Guadalquivir, en la que no se pueden construir túneles con las técnicas de la época.

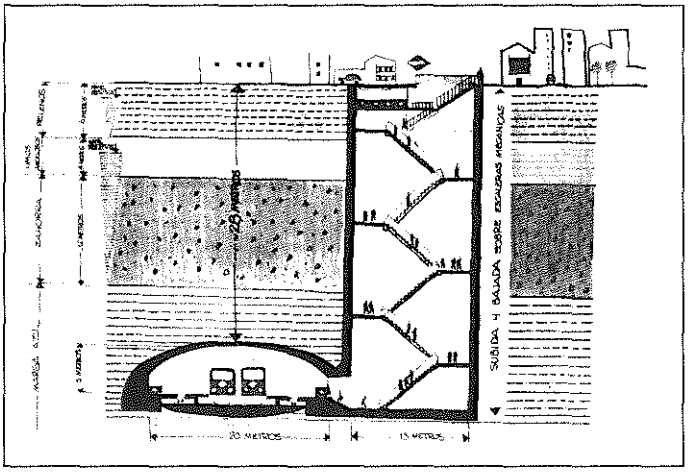
El Pleno del Ayuntamiento aprueba este anteproyecto, con tres líneas, y lo eleva al Ministerio de Obras Públicas en el mismo año.

2. PROYECTO DEL METRO DE LOS AÑOS 70

2.1. Proyecto de Planeamiento de la Red de Metro de Sevilla y de Infraestructura de la Línea 1

La línea 1, La Plata-Pino Montano tiene como objetivo fundamental asegurar el acceso al casco antiguo, que se ha consolidado como centro comercial.

FIGURA 1
ESTACIÓN DE METRO PROFUNDO EN EL ANTEPROYECTO



2.2. Proyecto de Ley sobre Construcción y Explotación del Metro de Sevilla

Es aprobado por Las Cortes en 1975 y nunca ha sido derogado.

2.2. Concursos-subastas para la Línea 1

Son adjudicados entre La Plata y Plaza Nueva entre 1976 y 1979 (Fig. 2).

FIGURA 2
SECTOR LA PLATA-ALAMEDA DE LA LÍNEA 1 DEL METRO DE LOS AÑOS 70 (REIN, 1994)

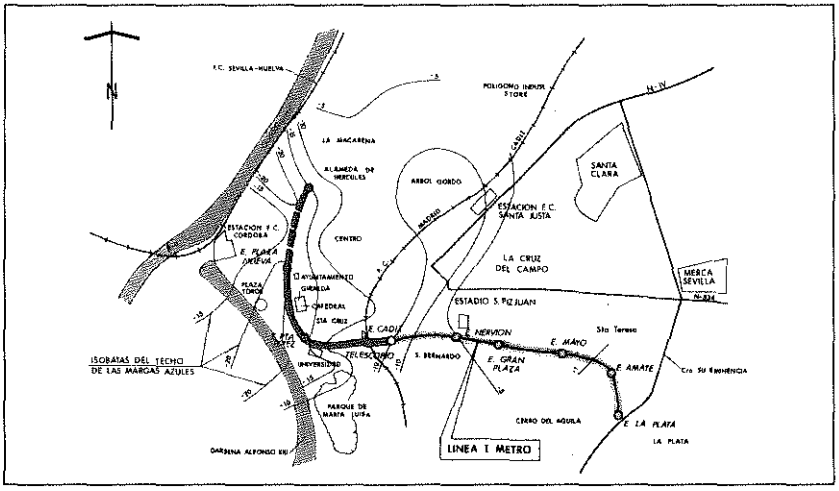
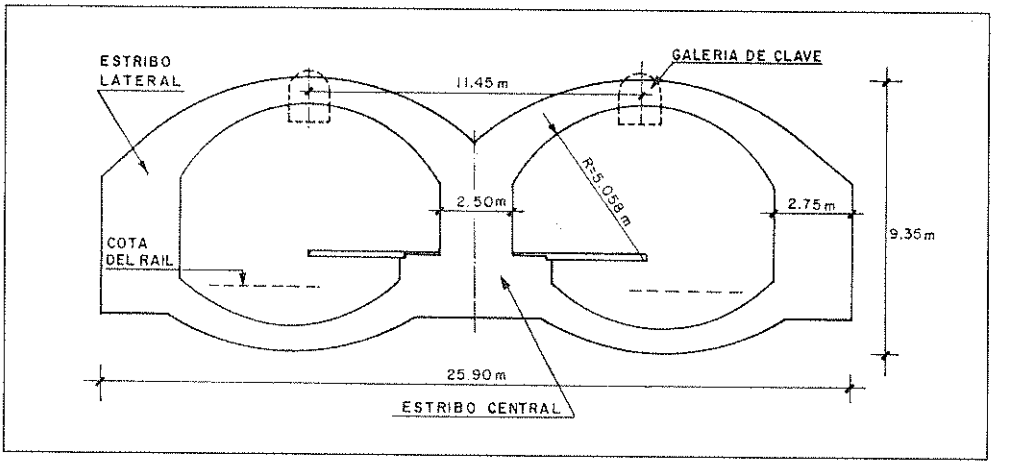


FIGURA 6
PANTALLA DEL METRO DE SEVILLA EN EDUARDO DATO (REIN, 1994)

FIGURA 7
ESTACIÓN DEL METRO PROFUNDO, CONSTRUIDA CON EL NUEVO MÉTODO AUSTRIACO



4. *FORMACIÓN DE LA CUBETA DE ASIENTOS* (Fig. 8)

La descompresión producida por la excavación de un túnel hace que el volumen excavado (por unidad de longitud) sea inferior al *volumen por unidad de longitud original*, V_0. Se produce una *pérdida de suelo*, ΔV, que origina, en superficie, una cubeta de asientos, que tiene la forma de una campana de Gauss invertida, cuya ecuación se indica en la Figura 8.

La distancia, i, desde el eje del túnel al punto de inflexión de la cubeta es directamente proporcional a la profundidad del túnel, z_0:

$$i = C\, z_0 \tag{1}$$

La constante de proporcionalidad, C, tiene un valor medio de 0,5 en suelo arcilloso y 0,35 en suelo granular (Mair y Taylor, 1997).

El volumen de la *cubeta de asientos*, V_s, es semejante a la *pérdida de suelo* en terreno arcilloso e inferior en terreno granular denso, debido a la dilatancia. La Figura 8 muestra la ecuación que da el asiento máximo, s_{max}, de la cubeta en función de V_s e i:

$$s_{max} = V_s/(2{,}5\, i) = (V_s/V_0)\, V_0/(2{,}5\, i) \tag{2}$$

La relación V_s/V_0 depende de la calidad de la construcción del túnel, por lo que el asiento máximo es proporcional a la superficie de la sección del túnel, V_0.

Sustituyendo la ecuación (1) en la (2):

$$s_{max} = (V_s/V_0)\, V_0 / (2{,}5\, C\, z_0) \tag{3}$$

Es también importante el máximo desplazamiento lateral, que se produce a una distancia i del eje del túnel:

$$u_{max} = -0{,}607\, s_{max}\, i / z_0 = -0{,}607\, C\, s_{max} \tag{4}$$

La m*áxima distorsión angular* está directamente relacionada con los daños:

$$\delta_{max} = 0{,}6\, s_{max} / i = 0{,}6\, s_{max} / C\, z_0 \tag{5}$$

que se produce a la distancia i del eje del túnel.

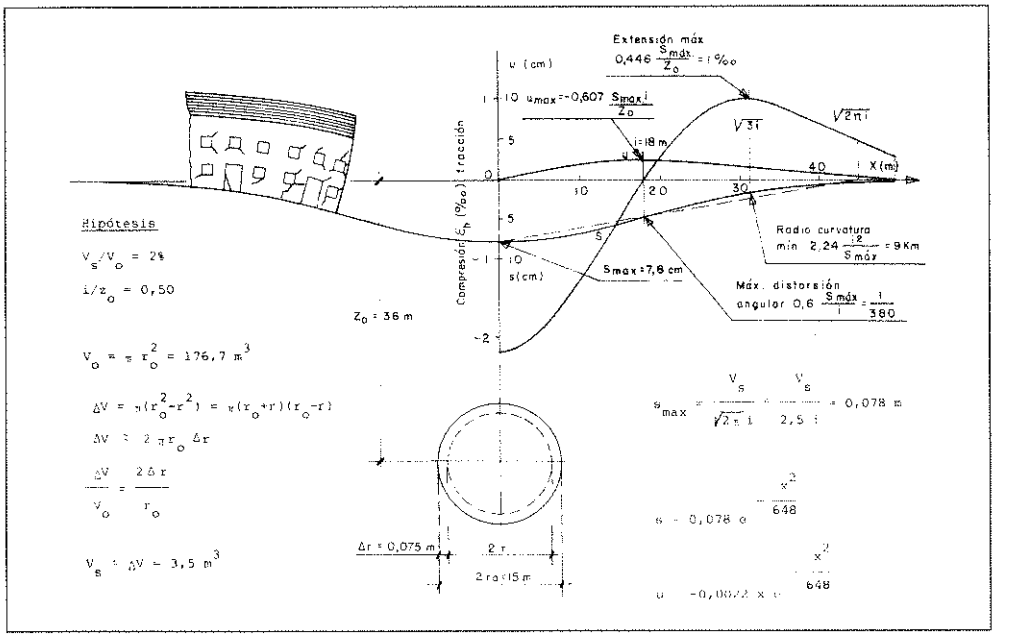
Está también relacionada con los daños la *máxima extensión lateral*:

$$\varepsilon_{xmax} = 0{,}446\, s_{max} / z_0 \tag{6}$$

y se produce a la distancia $\sqrt{3}\, i$ del eje del túnel.

Las ecuaciones (3) a (6) indican que todos los parámetros relacionados con el daño a edificios (Fig. 8) son proporcionales a la sección del túnel. Además s_{max} y u_{max} son

FIGURA 8
CUBETA DE ASIENTOS PROVOCADA POR LA CONSTRUCCIÓN DE UN TÚNEL



inversamente proporcionales a su profundidad, y δ_{max} y ε_{xmax} lo son al cuadrado de la profundidad.

Vemos que, en un metro profundo, la cubeta de asientos estará más extendida, pero los posibles daños son muy inferiores.

5. INCIDENTES DURANTE LA CONSTRUCCIÓN DEL METRO DE LOS AÑOS 70

5.1. Construcción de los tramos de pantalla La Plata-Portaceli y del Telescopio

Sin incidentes

5.2. Incidentes durante la construcción de las tres estaciones profundas en los años 1981 a 1983

Plaza Nueva

- Desplome de la estatua de San Fernando producido por una filtración a través de una junta defectuosa del pozo de acceso.
- Ningún daño a edificios.

Puerta de Jerez

- Socavón de 5,3 m de diámetro producido por una filtración a través de una junta defectuosa del pozo de acceso.
- Daños a la Casa de los Guardiola y al edificio de la Equitativa.

San Bernardo

- Numerosas grietas en la estación de RENFE.

5.3. Suspensión de las obras del metro de los años 70

- En febrero de 1983, los desperfectos ocasionados en el edificio de La Equitativa desencadenan una campaña de prensa contraria al metro de Sevilla (Fig. 9).
- El 4 de marzo de 1983, la Comisión Asesora creada por el Ayuntamiento de Sevilla solicita *la suspensión de las obras mientras se estudian los riesgos que pudiera suponer su continuación para los edificios del entorno.*
- Esta suspensión supone la terminación de las estaciones y la paralización total de las obras en 1984. ¡Esta paralización durará hasta el 9 de enero del 2004!
- Hasta ese momento se habían gastado unos 5.000 millones de las antiguas pesetas en realizar unos 3 km. de túnel y terminar prácticamente tres estaciones.

FIGURA 9
CAMPAÑA DE PRENSA CUESTIONANDO EL METRO DE SEVILLA

6. ERRORES EN EL PROYECTO Y LA CONSTRUCCIÓN DEL METRO DE LOS AÑOS 70 Y ESTADO ACTUAL DE LOS EDIFICIOS

- Los socavones de Plaza Nueva y Puerta de Jerez se debieron a una errónea elección de la junta entre pantallas por parte de la empresa constructora. Esto nunca debió ocurrir.
- En el proyecto no se hizo un estudio de los asientos producidos por las estaciones profundas, ni se tuvo en cuenta *el mal estado de los tres edificios afectados. En cualquier caso, con la utilización del nuevo método austriaco era difícil evitar movimientos importantes.*
- La reparación del edificio de la Equitativa lo ha convertido en el edificio más sólido de Sevilla.
- La Casa de Los Guardiola se reparó.
- El edificio de la estación de RENFE de San Bernardo está pendiente de destino. La estación se ha convertido en mercado.

7. POSIBLE AFECTACIÓN DE LOS MONUMENTOS SEVILLANOS

- En la campaña de prensa desencadenada con anterioridad a la suspensión se habló de la posible afectación de diversos monumentos de Sevilla.
- Los siguientes edificios estaban suficientemente alejados de la cubeta de asientos como para que hubiera sido imposible que sufrieran daños: la Catedral, La Giralda, La Torre del Oro, la Plaza de Toros, la Torre de la Plata, el Palacio de San Telmo, el Archivo de Indias, el Ayuntamiento (de hecho no sufrió daños a pesar de la estación de Plaza Nueva) y el Alcázar.
- Podrían haber sufrido pequeños asientos, pero no daños la Iglesia del Hospital de la Caridad, el Arco del Postigo, el trozo de muralla almohade anexo y la Iglesia de San Bernardo.
- Podrían haber sufrido daños leves el Palacio de Justicia, la Universidad, el Hotel Alfonso XIII y el Hospital de la Caridad (sin la Iglesia).

8. CAMBIO DEL MODELO DE METRO

Una vez paralizadas las obras se cuestiona el modelo de metro anterior en los siguientes puntos:

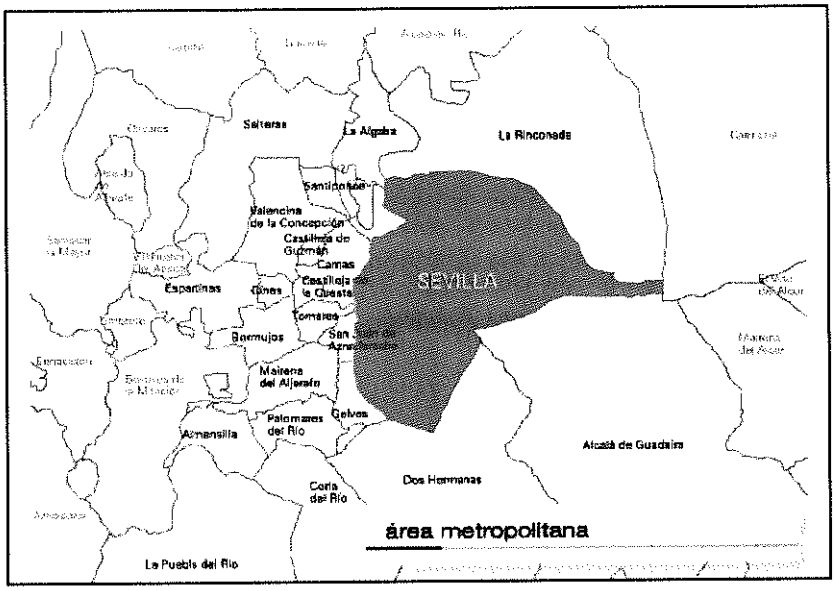
- Algunas estaciones son demasiado profundas (alrededor de 40 m), lo que puede limitar su uso por parte de algunos viajeros.
- La primera necesidad está en enlazar Sevilla con su área metropolitana.
- Los diversos informes del Plan Intermodal cuestionan incluso la necesidad del metro y su rentabilidad.

- Se llega a controvertir el sistema de financiación, al surgir peticiones similares por parte de Málaga y Granada.
- En un momento determinado se considera la construcción de plataformas reservadas por la Ronda del Tamarguillo.
- Como consecuencia de todo esto se empieza a hablar de metro ligero.

9. PLAN DE TRANSPORTE METROPOLITANO DEL ÁREA DE SEVILLA. PLAN DE MOVILIDAD SOSTENIBLE DE FEBRERO DE 2006. Con aportaciones de este conferenciante

La Figura 10 muestra el área metropolitana de Sevilla.

FIGURA 10
ÁREA METROPOLITANA DE SEVILLA (CORTESÍA DE EPYPSA, 2006)



9.1. Agrupación municipios del área metropolitana (población en 2004)

Se enumeran a continuación los municipios que constituyen el área metropolitana con su población.

- *Sevilla* (704.000).
- *A. M. Norte* (45.100): La Algaba y La Rinconada.
- *Ribera Norte* (32.800): Camas y Santiponce.

- *Aljarafe Norte* (49.000): Castilleja de la Cuesta, Castilleja de Guzmán, Espartinas, Gines, Salteras y Valencina.
- *Aljarafe Sur* (79.400): Almensilla, Bormujos, Mairena del Aljarafe, Palomares y Tomares.
- *Ribera Sur* (63.600): San Juan de Aznalfarache, Gelves, Coria del Río y Puebla del Río.
- *A. M. Este* (64.000): Alcalá de Guadaira.
- *A. M. Sur* (109.600): Dos Hermanas.

9.2. Datos del área metropolitana

El Consorcio de Transportes del área de Sevilla se constituyó el 21 de julio de 2001 y está integrado por la Junta de Andalucía, la Diputación Provincial y 22 municipios del área metropolitana de Sevilla incluidos en la Figura 10. Sus datos princiaples son:

- 1.145.000 habitantes.
- 1.786.311 viajes mecanizados al día (2004).
- 367.126 viajes mecanizados al día (2004) en transporte público (20,6%).
- 1.251.208 viajes mecanizados al día (2004) en vehículos privados (70,6%)
- 1.100.000 viajes andando (2004).
- Viajes en bicicleta insignificantes (2004) por falta de seguridad.

9.3. Previsión del tráfico en los accesos a Sevilla

La Figura 11 presenta las cifras actuales y la previsión de dicho tráfico para 2013 y 2020, basada en las hipótesis realizadas en el estudio.

9.3.1. Conclusiones del estudio de tráfico

- Sin considerar la construcción del metro, tendencia al estancamiento del transporte público, que en 2020 pasaría a ser el 14,4% del total.
- Viajes en vehículo privado en 2020: 1.950.901 viajes/día.
- Congestión en horas punta de mañana en todos los accesos viarios al área metropolitana, principalmente desde el oeste del río (Aljarafe) y Alcalá de Guadaira.
- Entre 2001 y 2004 el IMD ha crecido el 6% anual (19% en tres años).
- Proceso no viable a medio y largo plazo.
- Asumiendo que la capacidad viaria actual está agotada, haría falta aumentar en un 55% el número de carriles de acceso a Sevilla, de aquí a 2020.

- El acceso a Sevilla central (incluyendo la Cartuja, Triana, Los Remedios y Nervión) no sería soportable por el viario, y precisaría crear 30.000 plazas de aparcamiento adicionales (equivalente a la superficie de Los Remedios).
- El modelo tendencial que resuelve el problema del tráfico mediante viajes en vehículo privado es inviable.
- Impacto ambiental insostenible (Tabla 1).

TABLA 1
EVOLUCIÓN DE LA EMISIÓN DE GASES CONTAMINANTES POR EL TRANSPORTE PRIVADO EN EL ÁREA METROPOLITANA (FUENTE: EPYPSA, 2006)

Emisiones anuales debidas al tráfico (t)						
Año	CO	Nox	NMVOC	CH_4	PS	CO_2
2004	19.290	1.770	2.040	180	180	407.160
2020	34.140	3.150	3.630	300	330	720.360

9.3.2. Modelo actual de movilidad metropolitana

- Dominado por el vehículo privado que canaliza el 70% del transporte mecanizado.
- El transporte público cumple un papel subordinado por estar basado en el autobús, que no dispone de plataforma propia, lo que hace que su velocidad comercial no sea competitiva.
- Al transporte de peatones se le concede escasa importancia, a pesar de que es el 38% del total en el área, y el 42% dentro de Sevilla.
- Insostenible ambientalmente (ruido, contaminación).
- Se permite sistemáticamente el aparcamiento en prohibido y en doble fila, lo que supone una invasión del viario que merma su capacidad, a veces a un tercio (Fig. 12 y 13).

9.4. El urbanismo y la política municipal en el área metropolitana

- Lo que se indica a continuación afecta de modo especial al Aljarafe y la Ribera.
- Tolerancia en la creación de nuevos núcleos residenciales sin tener resuelto el problema del transporte, con una red urbana y viaria propia de un espacio rural.
- Implantación de centros comerciales, totalmente dependientes del vehículo privado, en la periferia metropolitana, sin tener resuelto el problema del transporte.
- No se exige la construcción de suficientes plazas de aparcamiento en las edificaciones privadas.

FIGURA 12
COLAPSO TOTAL EN SOR GREGORIA DE SANTA TERESA

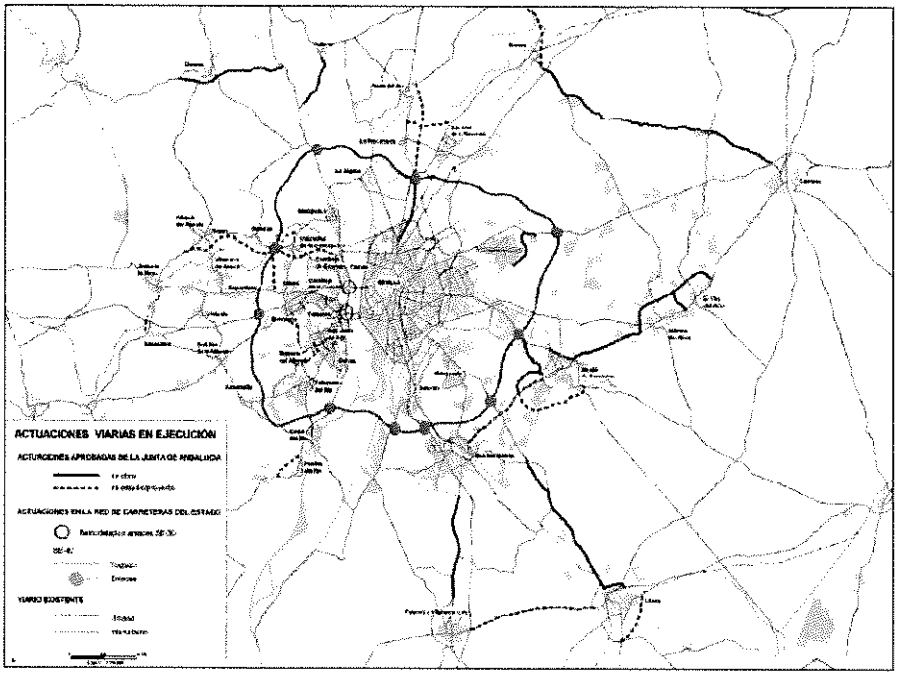
FIGURA 13
DOBLE FILA DE APARCAMIENTO PROHIBIDO EN REINA MERCEDES

9.5. Soluciones al problema del tráfico en el área metropolitana

- Fomento del transporte público respecto al privado:
  - Transporte público de calidad (metro), esencial.
- Ventajas:
  - Reducción de la emisión de contaminantes a la atmósfera. (protocolo de Kyoto).
  - Transporte público emite 150 veces menos CO_2 por persona y kilómetro que el privado.
  - El usuario de transporte público ocupa 100 veces menos espacio.
  - El transporte público es 20 veces más seguro.
- Controlar el tráfico de vehículos privados:
  - Impedir aparcar en prohibido, zona azul.
  - Las calles no son depósitos de coches, sino vías de circulación.
- Favorecer los desplazamientos no mecanizados:
  - Peatones: que el ir andando no sea una aventura. Itinerarios peatonales, arcenes espaciosos, respeto absoluto al paso de cebra.
  - Bicicletas: carriles-bici (Fig. 14) sin que anulen el tráfico de vehículos.
- Previsión de transporte público en nuevos núcleos residenciales.
- Intercambiadores con aparcamientos, asociados a la red de transporte público de alta capacidad.
- Tendencia al uso de vehículos menos contaminan*tes*.
- Ampliación del viario (Fig. 15).

FIGURA 14
CARRIL BICI

FIGURA 15
ACTUACIONES VIARIAS EN EJECUCIÓN



- En una población de 700.000 habitantes es necesaria la circulación de vehículos privados.
- ¡Por ello, la solución no consiste en poner todos los impedimentos posibles al tráfico de vehículos privados, como se está haciendo, mientras no haya una alternativa válida de servicio público!
- ¡Y esa alternativa es el metro con sus cuatro líneas!

9.6. Línea de tranvía del metrocentro

- Desde el Prado (conexión con línea 1) hasta La Campana (conexión con línea 2), longitud 1,8 km.
- En septiembre de 2004, el alcalde de Sevilla planteó construir una línea de tranvía para enlazar la línea 1 del metro con el centro de Sevilla en su primera fase. Las obras de dicho tranvía han concluido y se encuentra en periodo de pruebas. La segunda fase prevé la ampliación de dicho tranvía hacia la estación de Santa Justa.
- El problema principal del tráfico en Sevilla es el acceso de personas que habitan a la periferia a su puesto de trabajo y eso no lo soluciona el tranvía.
- Las catenarias han sido polémicas en Sevilla (Fig. 16 y 17).

FIGURA 16
CATENARIAS Y POSTES EN AVENIDA DE LA CONSTITUCIÓN

FIGURA 17
CATENARIAS Y POSTES EN CALLE SAN FERNANDO

9.7. Demanda por línea y modos públicos

Se indica en la Tabla 2.

TABLA 2
DEMANDA POR LÍNEA Y MODOS PÚBLICOS (EPYPSA, 2006)

	2008		2020	
	Etapas/día	%	Etapas/día	%
Viajeros transporte público	484.499		791.131	
Etapas/día	615.585		1.105.635	
Índice de trasbordo	1,27		1,4	
Línea 1	54.711	8,9	160.394	14,5
Línea 2			80.452	7,3
Línea 3			75.728	6,8
Línea 4			73.654	6,7
Metro-centro			16.500	1,5
Metro Aljarafe total			83.200	
Metro Aljarafe			19.524	1,8
Total metro	54.711	8,9	426.252	38,6
Cercanías aeropuerto			11.430	1,0
Cercanías Huelva			21.250	1,9
Cercanías NS	8.220	1,3	18.225	1,6
Cercanías circular	12.232	2,0	32.384	2,9
Total cercanías ferroviarias	20.452	3,3	83.289	7,5
Plataformas AM Norte			19.853	1,8
Puente Camas	13.835	2,2	47.725	4,3
Plataforma A-49	6.369	1,0	32.215	2,9
Puente de San Juan	11.913	1,9	32.632	3,0
Total plataformas bus	25.748	4,2	80.357	7,3
Otros buses	514.674	83,6	615.737	46,6
Total etapas	615.585		1.105.635	

9.8. Evaluación ambiental

Se muestra en las Tablas 3, 4 y 5.

TABLA 3
ÍNDICES DE ACCIDENTALIDAD, MORTALIDAD E IMPACTO AMBIENTAL POR MODO (2005), EXPRESADOS EN €/(VIAJERO X KM). FUENTE EPYPSA (2006)

Tipo de siniestro	Modalidad de transporte		
	Vehículo Privado	Bus	Tren (metro)
Accidentes	0,0213	0,0066	0,0030
Contaminación atmosférica	0,0134	0,0219	0,0025
Efecto invernadero	0,0185	0,0089	0,0066

TABLA 4
EVALUACIÓN DEL AHORRO DE EMISIONES CONTAMINANTES POR CAMBIO MODAL. FUENTE EPYPSA (2006)

Modo	Emisiones (miles de toneladas/año)					
	CO	NOx	NMVOC	CH_4	PM	$CO_2 (10^{-3})$
2020 tendencial	34153	3148	3627	311	336	720360
2020 con Plan	26898	2479	2856	245	264	567343
Ahorro	7255	669	770	66	71	153017

TABLA 5
AHORRO MONETARIO DE REDUCCIÓN DE COSTES AMBIENTALES POR CAMBIO MODAL. FUENTE EPYPSA (2006)

Siniestro	Captados por metro		Captados por bus		Total
	€/día	M€/año	€/día	M€/año	M€/año
Accidentes	27.107	7,62	13.618	3,74	11,36
Contaminación atmosférica	16.478	4,53	-7.853	-2,16	2,36
Efecto invernadero	18.250	5,02	9.125	2,51	7,53
Total	62.429	17,17	14.889	4,09	21,26

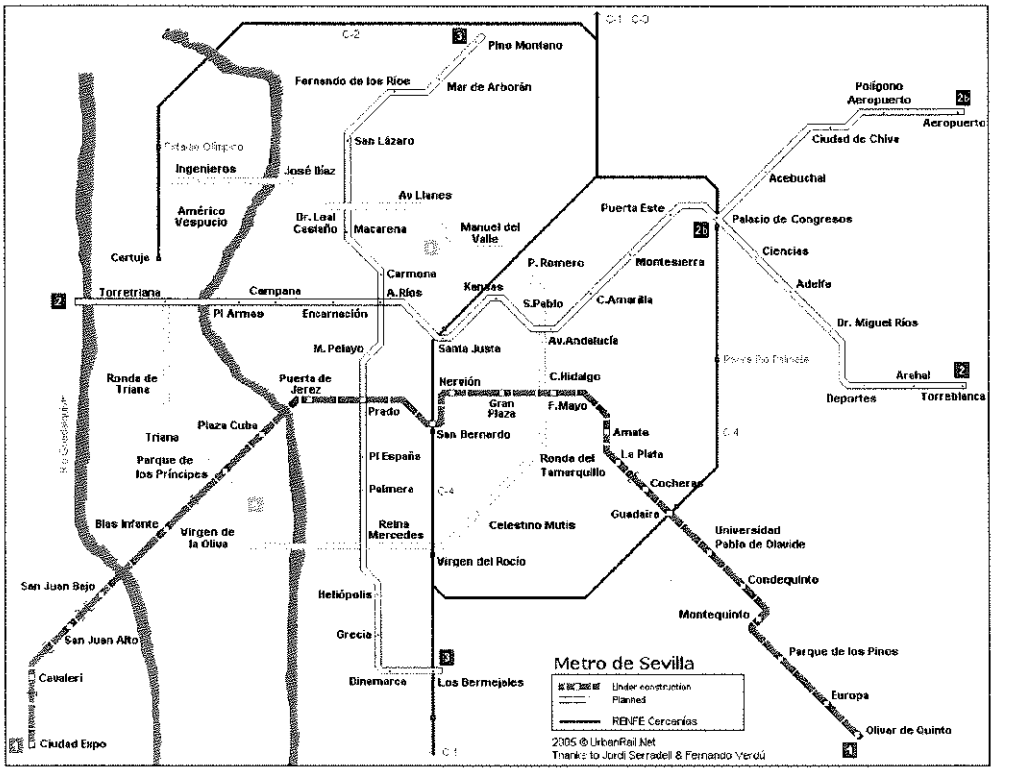
9.9. Distribución de las inversiones del Plan

Transporte público	*1.329 M€*
Línea 1 de metro	450 M€
Líneas 2, 3, 4 y metrocentro	422 M€
Líneas de tranvía y metro de Aljarafe, Alcalá y Dos Hermanas	190 M€
Actuaciones ferroviarias	194 M€
Plan Plataformas Reservadas Bus	73 M€
Red Viaria	*736 M€*
Plan Más Cerca y otras actuaciones	389 M€
SE-40	347 M€
TOTAL GENERAL PLAN	2.065 M€

10. EL METRO ACTUAL

Las cuatro líneas del metro actual se muestran en la Figura 18.

FIGURA 18
LÍNEAS DEL METRO ACTUAL (CORTESÍA DE URBANRAIL.NET)



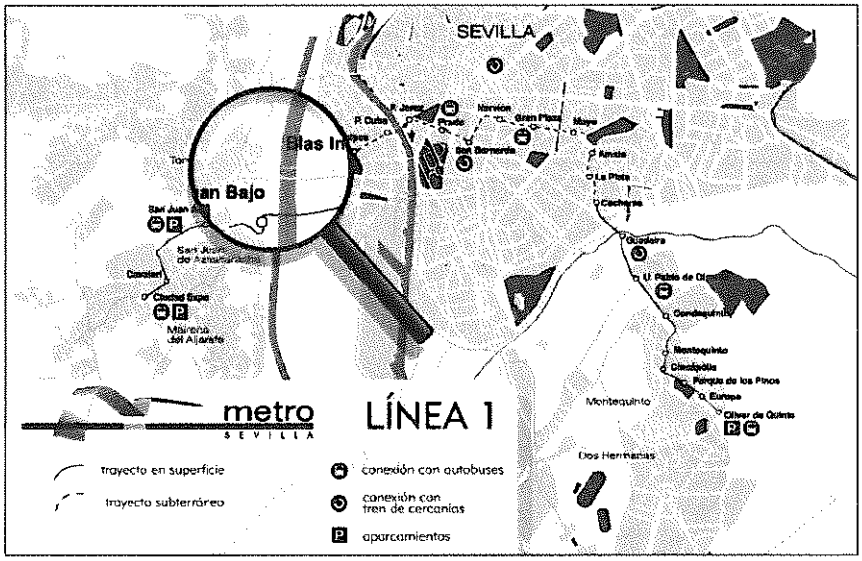
10.1. La línea 1 del metro actual

La Figura 19 muestra un plano de la línea 1, que está a punto de terminarse.

El objetivo principal de la línea 1 es enlazar Sevilla con el Aljarafe, la Universidad Pablo Olavide y Dos Hermanas.

- Adopta un sistema de metro ligero que circula fundamentalmente en superficie desde la estación de Blas Infante hasta Cavaleri y desde La Plata hasta Condequinto.
- Huye del trazado por el centro histórico y evita, al máximo, el paso por debajo de edificios.
- Utiliza el tramo Nervión-La Plata ya construido (decisión acertada).

FIGURA 19
PLANO DE LA LÍNEA 1 DEL METRO ACTUAL



- Combina el sistema de pantalla en tramos superficiales con un túnel semi-profundo, a través de arenas o zahorras.
- Las estaciones se ejecutan siempre con pantallas hasta profundidades máximas de unos 20 m.
- Ejecuta los túneles mediante tuneladora EPB.

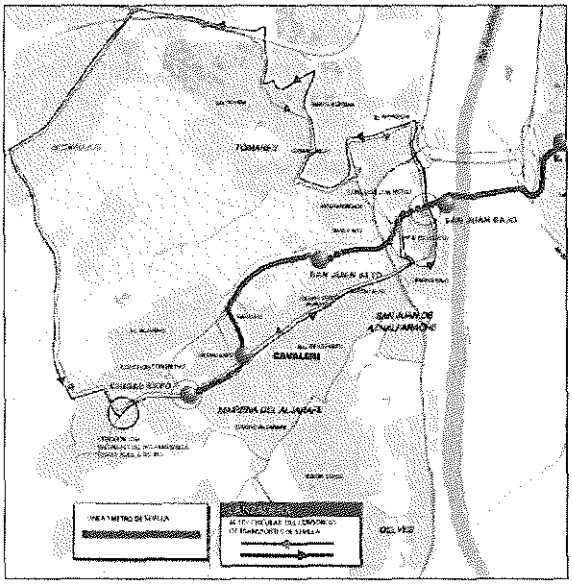
10.2. Características de la línea 1

- Longitud 19 km.
- El 77% (14.650 m) de plataforma exclusiva.
- Más del 50% (más de 9.000 m) túneles, de ellos *7.650 m bajo Sevilla (3.100 m túneles existentes).*
- El 23% (4.350 m) plataforma preferente, con cruces a nivel con prioridad semafórica.
- Distancia media entre estaciones 585 m.
- Profundidad media estaciones subterráneas 10,4 m.

10.3. Intercambiadores con aparcamientos

La Figura 20 muestra los intercambiadores con aparcamientos en Ciudad Expo, San Juan Alto y Bajo.

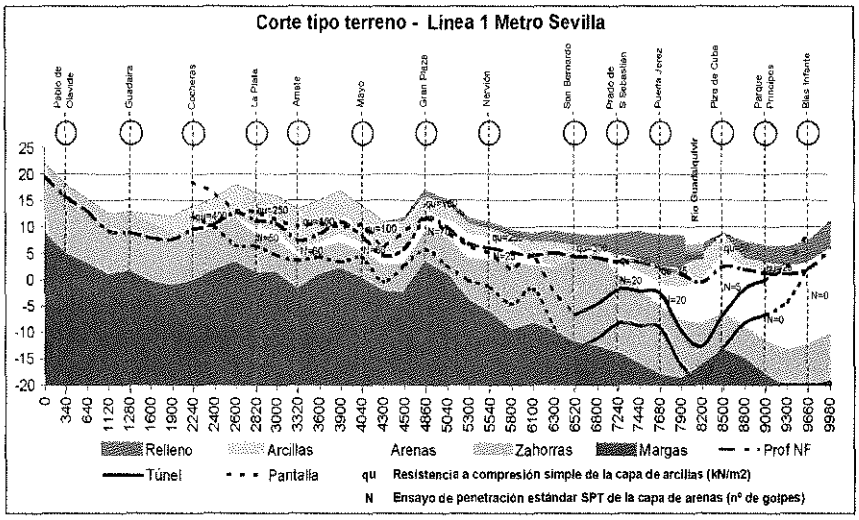
FIGURA 20
TRAMO 0 DE LA LÍNEA 1. INTERCAMBIADORES CON APARCAMIENTOS EN CIUDAD EXPO, SAN JUAN ALTO Y BAJO



10.4. Perfil entre las estaciones de Pablo de Olavide y Blas Infante

Se muestra en la Figura 21.

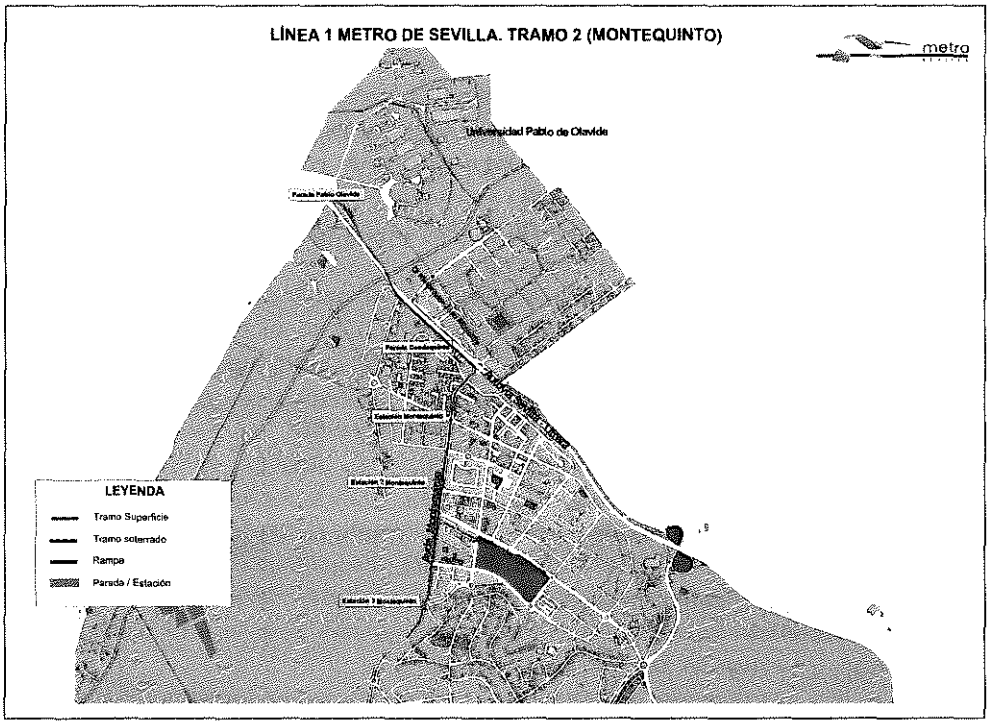
FIGURA 21
PERFIL ENTRE LAS ESTACIONES DE PABLO DE OLAVIDE Y BLAS INFANTE (A. JARAMILLO)



10.5. Métodos constructivos entre estaciones en el recorrido de la Línea 1

- Desde Cavaleri hasta la estación de Blas Infante recorrido fundamentalmente en superficie.
- Desde Blas Infante hasta Parque de los Príncipes pantallas.
- Desde Parque de los Príncipes hasta San Bernardo tuneladora en arenas y grava.
- Desde San Bernardo hasta Nervión pantallas.
- Desde Nervión hasta Las Cocheras se aprovecha el túnel del metro de los años 70 rehabilitado y con pantallas impermeabilizadas.
- Desde Las Cocheras hasta Condequinto recorrido en superficie.
- Desde Condequinto hasta la estación 3 de Montequinto soterrado.
- Desde Las Cocheras hasta Condequinto recorrido en superficie.
- Desde Condequinto hasta la estación 3 de Montequinto soterrado (Fig. 22).

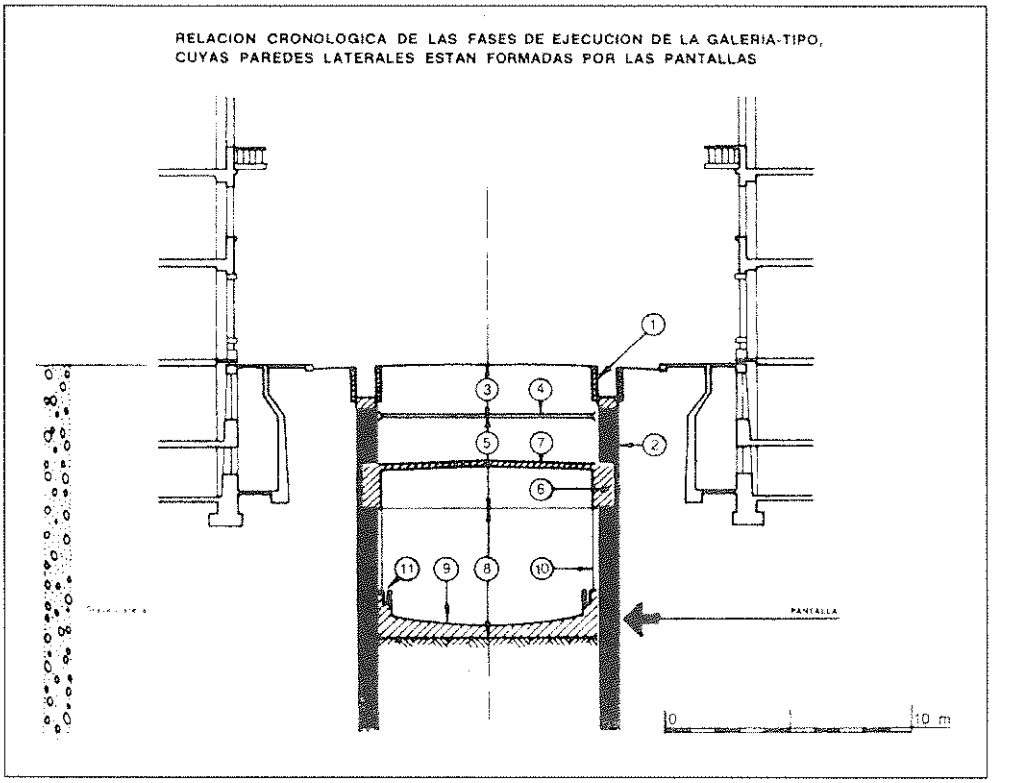
FIGURA 22
TRAMO 2 DE LA LÍNEA 1 (CONSEJERÍA DE O.P., JUNTA DE ANDALUCÍA)



10.6. Ejecución de túneles con pantallas

La secuencia constructiva se indica en la Figura 23.

FIGURA 23
EXCAVACIÓN DE TÚNELES POR EL MÉTODO DEL METRO DE MILÁN. CORTESÍA DE ICOS



11. TUNELADORAS

11.1. Comparación entre las tuneladoras de lechada y de equilibrio de presión de tierras

Se muestran en la Figura 24.

11.2. Sección tipo del túnel con tuneladora

Se muestra en la Figura 25.

FIGURA 24
COMPARACIÓN ENTRE LAS TUNELADORAS DE LECHADA Y DE EQUILIBRIO DE PRESIÓN DE TIERRAS

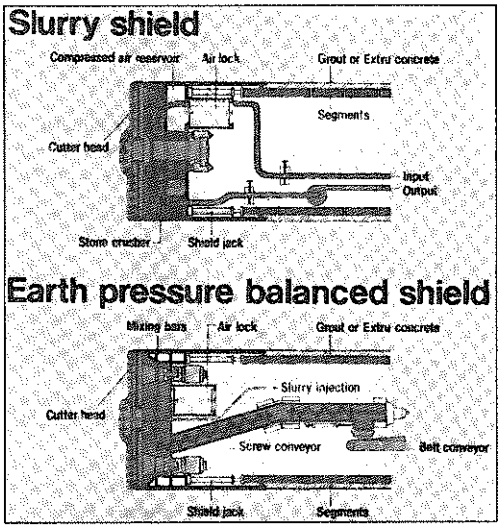
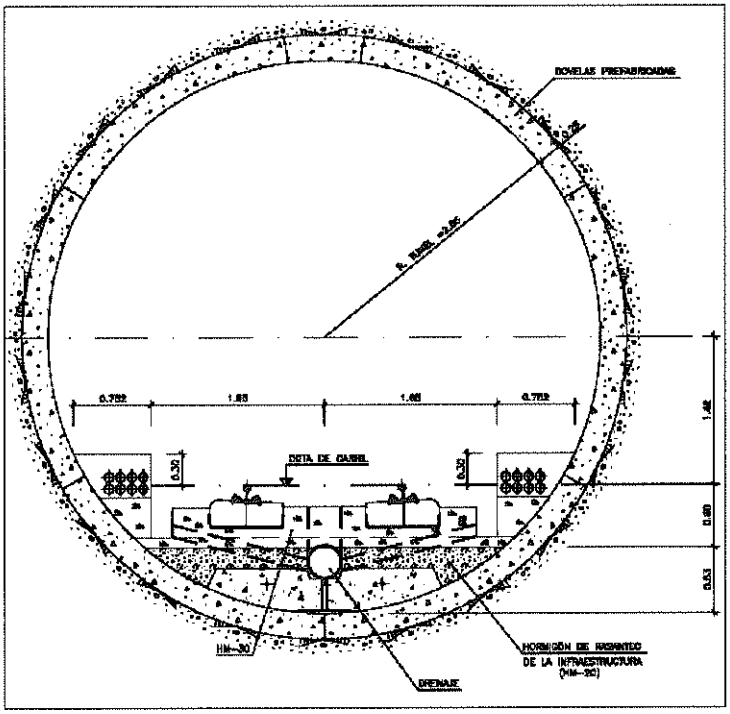


FIGURA 25
SECCIÓN TIPO DE TÚNEL CON TUNELADORA



11.3. Tuneladora de equilibrio de presión de tierras (EPB)

- El modelo escogido es marca Lovat. Ha tenido varios fallos, como son la pérdida de aceite y la erosión de los dientes, que se debió prever.
- Para conseguir propiedades de fluido en la cámara de presión ha habido que mezclar el terreno excavado con espuma o polímeros.
- Es preciso un sellado en los puntos de extracción para mantener la presión en la cámara de trabajo.
- Se precisa un adecuado sellado en cola, utilizando tal vez muelles elásticos para que la inyección detrás de los segmentos de revestimiento equilibre la presión del terreno y el agua circundantes. Si el sellado falla, la inyección puede penetrar en el interior del escudo, con la consiguiente caída en su presión.
- La presión que se debe transmitir a la cámara tiene un límite inferior, para evitar el colapso del frente de avance, y un límite superior, para evitar el levantamiento o blow-out, sobre todo en zonas de poca cobertura, como es el paso de la dársena del Guadalquivir, donde el recubrimiento por encima de clave es sólo de un diámetro. La misma exigencia presenta el control de asientos.
- La presión, que debe ser casi constante en la cabeza cortadora, está regulada por la velocidad del extractor de tornillo y monitorizada con células de presión.

Las Figuras 26 y 27 muestran diversas perspectivas de la tuneladora EPB del metro de Sevilla.

FIGURA 26
TUNELADORA EPB EN MANTENIMIENTO

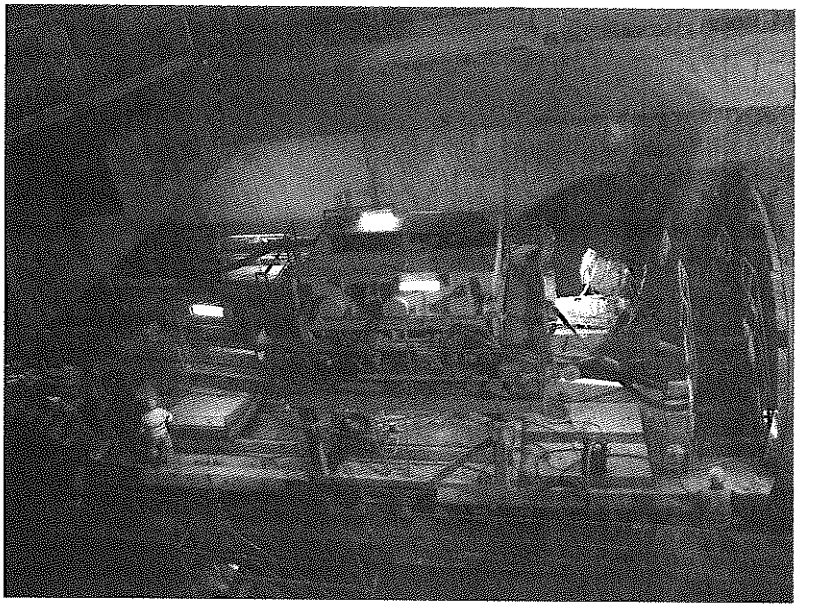
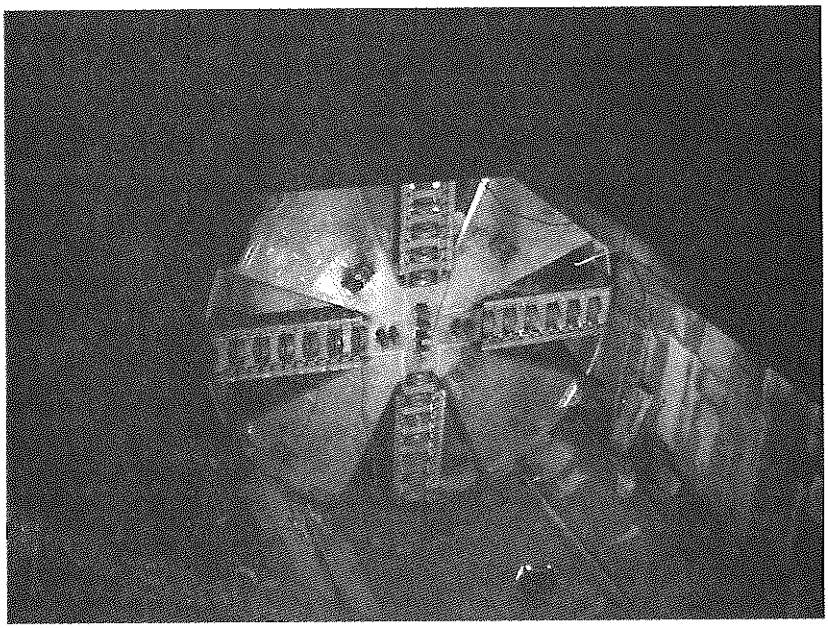


FIGURA 25
CABEZA CORTADORA DE LA TUNELADORA



11.4. Puntos singulares del recorrido

Un punto singular, donde la protección ha sido especial, es la entrada de la tuneladora en el río, por la proximidad a edificios, y donde se producen, además, cambios de presión importantes. Para ello se procedió a colocar, encima, un tapiz de hormigón (Figs. 28 y 29).

11.5. Pérdida de suelo al paso de la tuneladora

Cuando un túnel se excava mediante el NATM (nuevo método austriaco), la pérdida de suelo se explica fácilmente, debido a la descompresión que sufre el terreno. Cuando se utiliza una tuneladora, esto no es tan obvio, pues se supone que la tuneladora evita esta descompresión. Sin embargo, esto, que es en parte cierto, no lo es del todo por las siguientes razones (Fig. 30):

1. Deformación hacia el frente por descompresión.
2. Sobrecorte o cabeceo de la tuneladora (0,5%-4,8%).
3. Hueco en cola (se palia con inyección a presión).
4. Deformación del revestimiento por carga del terreno.
5. Consolidación.

FIGURA 28
PLANTA DEL RAMAL IZQUIERDO DEL TÚNEL POR DEBAJO DE LA PLAZA DE CUBA Y EL RÍO

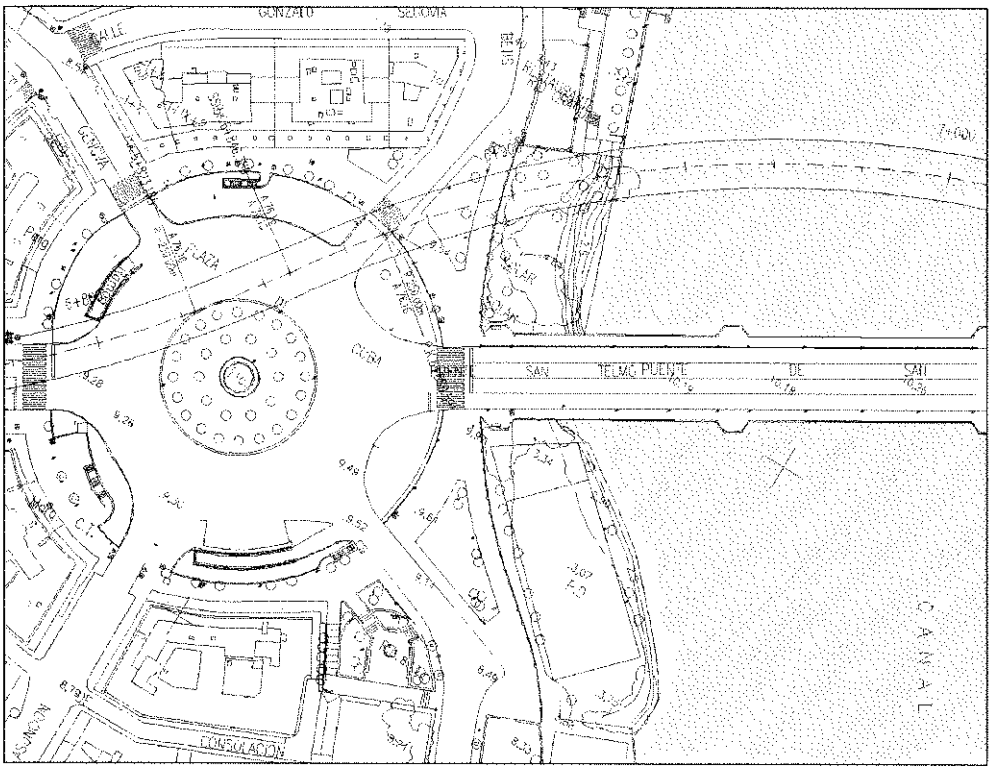


FIGURA 29
SECCIÓN DEL RAMAL IZQUIERDO DEL TÚNEL POR DEBAJO DE LA PLAZA DE CUBA Y EL RÍO

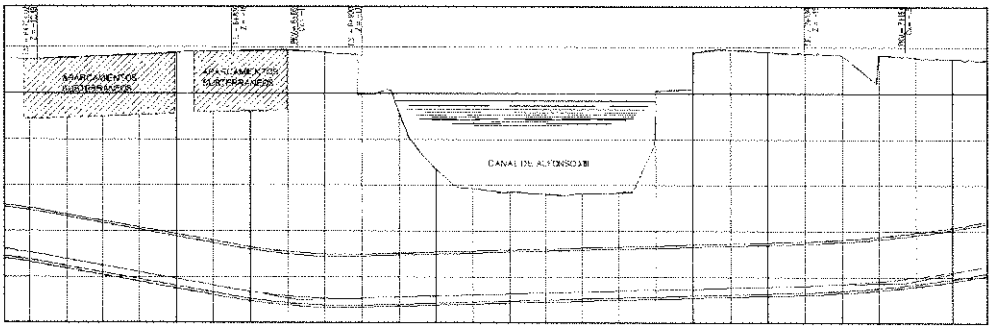
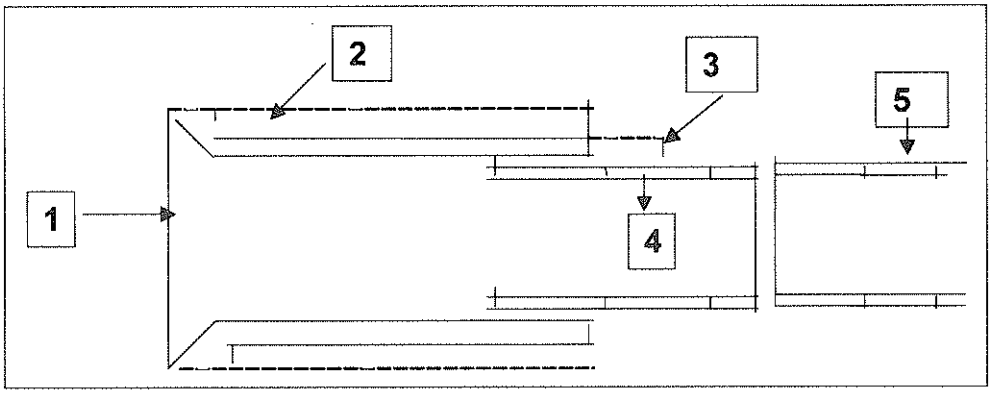


FIGURA 30
CONTRIBUCIONES A LA PÉRDIDA DE SUELO EN LA EXCAVACIÓN CON TUNELADORA



En la tuneladora del metro de Sevilla sólo son importantes las causas 2 y 3.

11.6. Pérdida de suelo con EPB en aluviones según Shirlaw et al. (2003)

- Las pérdidas de suelo en suelos granulares, han oscilado, en general, entre el 0,2% (túneles profundos) y el 1,3% (túneles superficiales), pero cuando la cobertura es pequeña, han sido, a veces, muy grandes, hasta de 180 mm en el comienzo.
- Las causas principales de estos grandes asientos han sido:

  - paradas largas de mantenimiento con frente vacío o casi vacío
  - frentes mixtos de arena sobre arcilla
  - inyección insuficiente
  - curva de aprendizaje

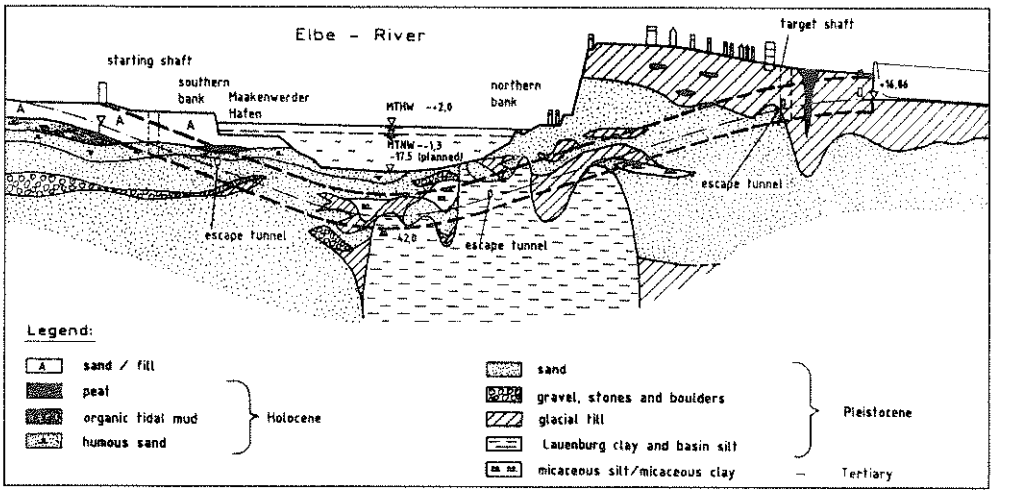
11.7. Pérdida de suelo entre Parque de los Príncipes y Plaza de Cuba

- En la primera fase de funcionamiento de la tuneladora, en Sevilla, el asiento medido fue cinco veces superior al calculado, lo que podría corresponder a una pérdida de suelo próxima al 4%. Se podría atribuir esto a la curva de aprendizaje.
- El terreno es arena de muy floja a floja, que pasa a zahorra en Plaza de Cuba. Los mayores asientos han ocurrido cerca de Parque de los Príncipes, donde la arena es muy floja.
- Posteriormente los asientos han sido muy pequeños.

11.8. Perforaciones con tuneladora semejantes a la de Sevilla

Tenemos como obra más espectacular el paso bajo el Elba con un túnel circular de 14,2 m de diámetro exterior, con tuneladora de lechada, con recubrimiento <1D, en arenas, arcillas y limos (Fig. 31).

FIGURA 31
PASO BAJO EL ELBA CON UN TÚNEL CIRCULAR DE 14,2 M DE DIÁMETRO EXTERIOR CON TUNELADORA DE LECHADA, CON RECUBRIMIENTO <1D, EN ARENAS, ARCILLAS Y LIMOS

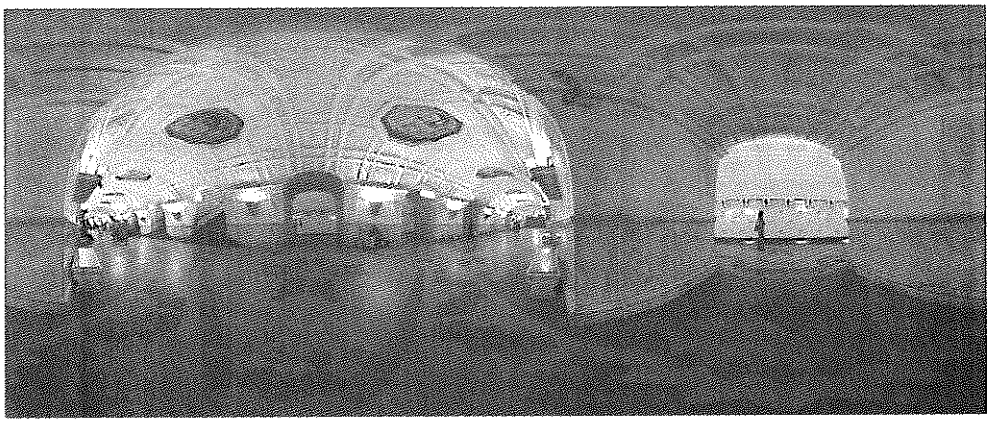


12. CONCLUSIONES

- El metro es una obra fundamental para Sevilla por razones ecológicas (mínima contaminación), de tráfico interior (Sevilla se ahoga) y para sus conexiones con el área metropolitana, de las que depende su desarrollo. En esta obra Sevilla se juega su prestigio y su futuro.
- Para ello es necesario ejecutar las 4 líneas del metro. Ya se ha adjudicado el proyecto de las líneas 2, 3 y 4.
- El triste desenlace del metro de los años 70 debe servirnos de experiencia para que no vuelva a ocurrir algo semejante con alguna de las líneas que se deben ejecutar, lo cual sería sencillamente un suicidio.
- Existe una responsabilidad compartida. Para los proyectistas y constructores que tienen que minimizar los daños a edificios. Para la prensa, que debe pensar que es el metro de todos y una obra difícil. Para las autoridades, que deben allegar los fondos para que se ejecuten las obras en un plazo razonable.
- El trazado de la Línea 1 tiene entre sus méritos el enlace con el área metropolitana, el aprovechamiento de buena parte del trazado del metro anterior y el evitar el casco histórico.

- La tuneladora escogida se ha usado en terrenos semejantes por ejemplo en el metro de Valencia, donde el asiento máximo en suelos con grava ha sido inferior a 5 mm, para un túnel de diámetro interior de 5,75 m. Parece que, pasado el período de aprendizaje, los asientos en Sevilla están siendo pequeños.
- En una obra difícil, como ésta, es fundamental una centralización y una respuesta rápida a los datos suministrados por la instrumentación (lo que está haciendo en Sevilla Sevicot), que pueden aconsejar examinar el funcionamiento de la tuneladora, el refuerzo de las pantallas de jet-grouting o inyecciones de compensación.
- El hecho de que el metro sea una obra muy beneficiosa para Sevilla no justifica que haya colectivos perjudicados, a los que se debe atender. Las obras de pantalla deben taparse cuanto antes, lo cual está en la esencia del método del metro de Milán, donde primero se utilizaron.
- En una obra difícil, como ésta, es fundamental una centralización y una respuesta rápida a los datos suministrados por la instrumentación, que pueden aconsejar examinar el funcionamiento de la tuneladora, el refuerzo de las pantallas de jet-grouting o inyecciones de compensación. Esta labor está siendo realizada por la empresa Sevicot.
- El hecho de que el metro sea una obra muy beneficiosa para Sevilla no justifica que haya colectivos perjudicados, a los que se debe atender. Las obras de pantalla deben taparse cuanto antes, lo cual está en la esencia del método del metro de Milán, donde primero se utilizaron.
- Como final de esta conferencia exponemos en la Figura 32 una bella fotografía de una estación del metro de Moscú.

FIGURA 32
ESTACIÓN DEL METRO DE MOSCÚ: ESTÁ SALPICADO DE RICOS MÁRMOLES Y LÁMPARAS, SU FASTUOSA DECORACIÓN, SUS PLACAS Y SUS MOSAICOS, SUS COLUMNAS Y SUS ESCULTURAS EVOCAN LOS GRANDES ACONTECIMIENTOS DE LA HISTORIA DE LA RUSIA ANTIGUA Y MODERNA



13. REFERENCIAS

CONSEJERÍA DE OBRAS PÚBLICAS Y TRANSPORTES DE LA JUNTA DE ANDALUCÍA. 2006: Metro de Sevilla. Página web www.metrodesevilla.net.

EPYPSA, 2006: Plan de Transporte Metropolitano del Área de Sevilla. Informe no publicado.

REIN, J.A. 1994: Infraestructura construida del metro de Sevilla. In: Justo, J.L. Pasado y Futuro del Metro de Sevilla. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla, pp 21-54.

SHIRLAW, J.C., ONG, J.C.W., ROSSER, H.B., TAN, N.H., OSBORNE, N.H. Y HESLOP, P.E. 2003: Local settlements and sinkholes due to EPB tunnelling. Proc. ICE, Londres, Geotechnical Engineering, 156: GE4: 193-211.

CONFERENCIAS

EL MODELO DE PSEUDOFASE Y SUS APLICACIONES

Por la Dra. Pilar López Cornejo,
del Departamento de Química Física de la Facultad
de Química de la Universidad de Sevilla.
Conferencia correspondiente al Ciclo sobre
"Reacciones en condiciones de geometría restringida",
pronunciada el 12 de marzo de 2007

Resumen

Se han interpretado diferentes resultados cinéticos obtenidos en condiciones de geometría restringida (disoluciones micelares, ciclodextrinas, dendrimeros, microemulsiones y ADN) tomando como base el modelo de pseudofase, modificándolo en algunos casos con el fin de tener en cuenta las características especificas del medio de reacción. La conclusión, así como el objetivo, de este trabajo es mostrar que el modelo de pseudofase es una poderosa herramienta para la interpretación de datos cinéticos en diferentes medios de reacción, siempre que las características de estos medios se incorporen al modelo.

Abstract

Different kinetic results obtained under restricted geometry conditions (micellar solutions, cyclodextrins, dendrimers, microemulsions and DNA) are interpreted by taking as a general basis the pseudophase model, modified in some cases in order to take into account the specificity of the reaction medium. The conclusion, as well as the focus, of this work is to show that the pseudophase model is a power tool for the interpretation of kinetic data in different reaction media, provided that the specificity of these media were incorporated into the model.

1. INTRODUCCIÓN

El título de esta conferencia es El Modelo de Pseudofase y sus Aplicaciones, aunque, quizás, debería de haber elegido un título más sugerente como puede ser el de *Las Mil y una Caras del Modelo de Pseudofase*. A continuación veremos el por qué de esto.

Hace ya tiempo que se viene mostrando un gran interés por el estudio de reacciones de transferencia electrónica en unas condiciones especiales llamadas *condiciones de geometría restringida* (Turro & Yekta, 1978; Cavasino, 1985; Weidemaier & Fayer, 1996; Barzykin & Tachiya, 1998). Estas condiciones *especiales* se caracterizan porque el movimiento de uno o de todos los reactivos que intervienen en el proceso de transferencia se encuentra restringido. Esto ocurre cuando los reactivos se localizan en una determinada zona del medio de reacción como puede ser la superficie de micelas, la cavidad de una ciclodextrina, la superficie del ADN, etc. El interés que presentan estos estudios se debe a diversas causas:

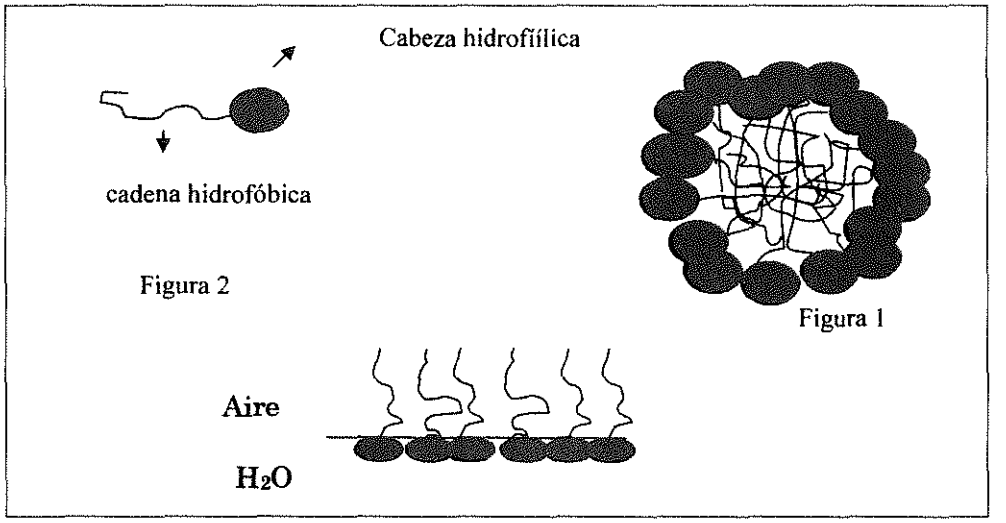
1) En relación con las cargas de los reactivos, su localización local puede aumentar o disminuir en relación a las concentraciones totales, produciendo esto un cambio en las velocidades de reacción.
2) Hablando de forma general, las propiedades locales de este tipo de medio de reacción (micelas, ADN, microemulsiones,...) son bastantes diferentes de las de un medio convencional como consecuencia del intenso campo eléctrico local que se origina en sus superficies. Estos campos afectan a todos los parámetros que modulan la velocidad de los procesos de transferencia electrónica como son, por ejemplo, la energía de reorganización del disolvente, el término preexponencial de la constante de velocidad, las funciones de correlación (correspondientes a la correlación de equilibrio), etc.

La forma de abordar este tipo de estudios ha sido muy diversa, dependiendo ésta del medio de reacción utilizado, del tipo de reacción estudiada, e incluso algunas veces de los autores que realizaron el estudio. Con este trabajo vamos a demostrar que se pueden discutir los resultados cinéticos obtenidos en diferentes medios de reacción bajo un mismo punto de partida, el llamado modelo de pseudofase.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El modelo de pseudofase fue propuesto por Menger y Portnoy (Menger & Portnoy, 1967) para explicar resultados cinéticos de diversos procesos en sistemas micelares. Un sistema micelar no es más que un medio formado por unos agregados llamados micelas (ver fig. 1). Las micelas son, a su vez, agregados formados por unas moléculas llamadas tensioactivos (fig. 2) que están constituidas por una cadena alquílica no polar, lineal o ramificada, y una cabeza polar, que puede ser aniónica, catiónica o neutra. Cuando en una disolución polar homogénea se añaden moléculas de tensioactivos, dadas sus características estructurales, éstas se localizan en la superficie de la disolución (fig. 3). Cuando a esta disolución se le añade más cantidad de tensioactivo, las moléculas de tensiactivos comenzarán a formar pequeños agregados de dímeros, trímeros,... Cuando la concentración de tensioactivos supera la llamada concentración micelar crítica (c.m.c.), se forman unos agregados mayores llamados micelas.

FIGURAS 1 Y 2



Según el modelo de pseudofase, una reacción puede tener lugar en una (o ambas) de las dos pseudofases presentes en una micela: la pseudofase acuosa y la pseudofase micelar. Esta doble posibilidad proviene de la distribución de los reactivos entre las dos pseudofases:

PSEUDOFASE ACUOSA	PSEUDOFASE MICELAR

Así, cuando se estudia un proceso de primer orden, A $\longrightarrow$ Productos, el reactivo A se puede localizar, en principio, en cualquiera de las dos pseudofases que constituyen el sistema. Existe, por lo tanto, la posibilidad de que la reacción pueda tener lugar en las dos pseudofases debido a la distribución del soluto entre ellas, como se indica en el siguiente esquema:

$$\begin{array}{ccc} A_w + T & \overset{K}{\rightleftharpoons} & A_m \\ \downarrow k_w & & \downarrow k_m \\ \text{Productos} & & \text{Productos} \end{array}$$

donde K es la constante de equilibrio correspondiente a la distribución del soluto, definida como:

$$K = \frac{[A_m]}{[A_w]\,[T]} \qquad (1)$$

T es la concentración del tensioactivo micelizado, es decir la concentración total de tensioactivo añadido al medio menos la correspondiente al valor de concentración micelar crítica (cmc). k_w y k_m se definen como la constantes de velocidad correspondientes a los procesos que tienen lugar en agua y en la pseudofase micelar, respectivamente.

Siguiendo este esquema cinético, se puede deducir la siguiente ecuación de la constante de velocidad observada:

$$k_{obs} = \frac{k_w + k_m K[T]}{1 + K\,[T]} \qquad (2)$$

Para un proceso de primer orden todos los parámetros que aparecen en la ecuación 2 están bien definidos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que tanto la ecuación 1 como la 2 están basadas en una hipótesis adicional: la concentración de reactivo A en la disolución debe ser muy baja para evitar la saturación de la pseudofase micelar. En cualquier caso, incluso si esto no se cumpliera, la ecuación lleva implícito el hecho de que la interacción sustrato-micela es de carácter no cooperativo, es decir, la presencia de un sustrato en una micela ni favorece ni desfavorece la unión de otra molécula de sustrato. Además, esta ecuación es válida siempre que los parámetros estructurales de las micelas, tales como forma, tamaño y estructura, no cambien cuando lo hace la concentración de micelas.

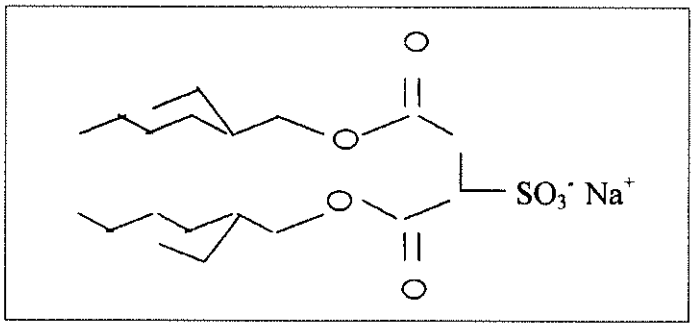
Cuando estas condiciones no se cumplen la ecuación 1 necesita modificaciones. Así, por ejemplo, cuando la concentración de sustrato es muy elevada es mejor definir la constante de equilibrio según una ecuación tipo Langmuir:

$$K = \frac{[A_m]}{[A_w]\,([T]-[A_m])} \qquad (3)$$

En el caso del estudio de una reacción de segundo orden, la ecuación 1 sólo puede usarse si se cumplen las condiciones de primer orden, es decir, cuando sólo uno de los reactivos interacciona con la micela, mientras que el otro se localiza en la pseudofase acuosa.

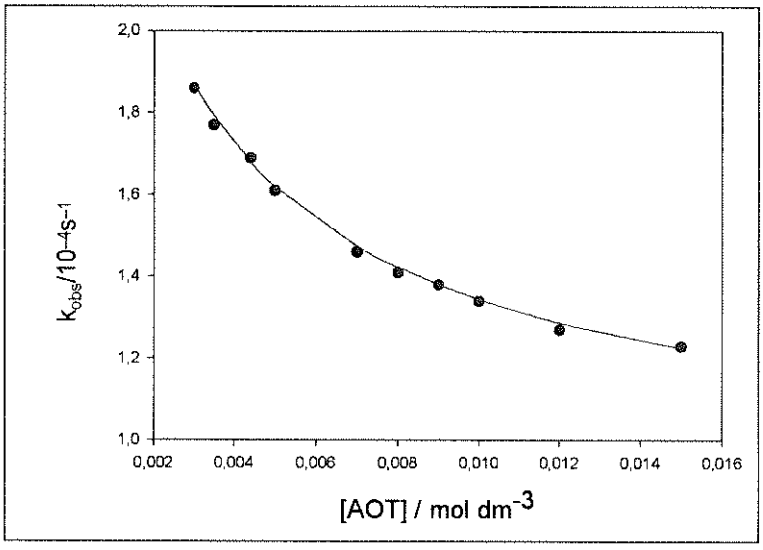
Un ejemplo que demuestra el buen funcionamiento del modelo de pseudofase en las condiciones anteriormente mencionadas se muestra a continuación. Se estudió el proceso de transferencia electrónica entre el complejo $Fe(bpy)_3^{2+}$ y $S_2O_8^{2-}$ (bpy: 2,2'-bipiridilo) en presencia de micelas de AOT (bis 2-etilhexilsulfosuccinato sódico) (F. Sánchez & al., 1997). El AOT es un tensioactivo aniónico que presenta una doble cadena hidrocarbonada (ver fig. 4).

FIGURA 4
BIS(2-ETILHEXIL)SULFOSUCCINATO SÓDICO



La reacción se estudió en condiciones de pseudoprimer orden, es decir, la concentración de una de los reactivos en exceso (el peroxodisulfato en este caso) respecto al otro (el complejo de hierro). Las experiencias mostraron una disminución de las constante de velocidad observada al aumentar la concentración de tensioactivo en el medio (ver fig. 5).

FIGURA 5
COMPORTAMIENTO CINÉTICO DEL PROCESO $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ EN MICELAS DE AOT



Teniendo en cuenta las características de los reactivos y de las micelas estudiadas, es lógico pensar que el complejo de hierro, cargado positivamente, interaccionará con las micelas, que tienen carga negativa. Por el contrario, el peroxodisulfato se encontrará localizado, principalmente, en la pseudofase acuosa. En estas condiciones, el modelo de

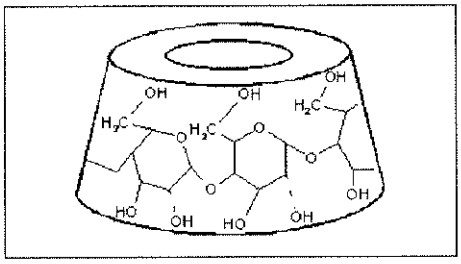
pseudofase en su modelo inicial (ecuación 1) puede usarse para explicar los resultados obtenidos. La línea en la figura 5 representa el ajuste obtenido haciendo uso de dicho modelo con unos parámetros de ajuste razonables: $k_w = 2.5x10^{-4}$ s^{-1}, $k_m = 9.3x10^{-5}$ s^{-1} y K=303 mol^{-1} dm^3.

Si comparamos el valor de la constante de velocidad kw con el valor obtenido experimentalmente en disolución acuosa ($2.02x10^{-3}$ s^{-1}) se muestra que el obtenido del ajuste experimental es más pequeño. Este hecho no significa que la ecuación de pseudofase funcione mal. La diferencia radica en el hecho de que la constante de velocidad kw, que aparece en la ecuación 1, representa realmente la contante de velocidad del proceso que tiene lugar en la pseudofase acuosa pero *en presencia de una concentración de monómeros de tensioactivos igual a la concentración micelar crítica.*

Si el modelo de pseudofase funciona bien con los sistemas micelares, debe de funcionar también bien si se aplica a otros sistemas microheterogéneos como pueden ser disoluciones de ciclodextrinas, dendrímeros, ADN o microemulsiones. Distintos procesos han sido estudiados en estos y otros muchos medios. Los resultados fueron explicados por sus autores haciendo uso de diversos modelos. Nosotros queremos encontrar un nexo de unión entre los distintos medios, es decir, queremos explicar el comportamiento cinético en los distintos sistemas partiendo de la misma base: el modelo de pseudofase. Por supuesto hay que modificar dicho modelo en base a las características particulares de cada medio. A continuación se exponen las modificaciones necesarias.

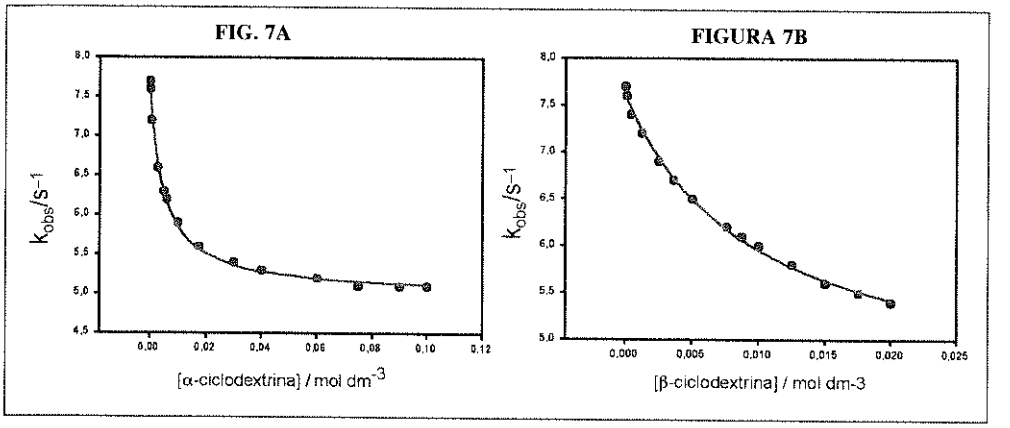
Así, comenzamos por el estudio en un medio restringido como son las disoluciones en presencia de ciclodextrinas (oligosacáridos cíclicos compuestos de 7, 8 ó 9 moléculas de glucopiranosa, llamadas α, β y γ-ccicIodextrinas- ver fig. 6).

FIGURA 6
ESTRUCTURA DE UNA CICLODEXTRINA



La reacción estudiada en este caso fue el proceso de transferencia electrónica entre $Ru(NH_3)5pz^{2+}$ y $S_2O_8^{2-}$ (López-Cornejo & al., 2002). La reacción se estudió en presencia de α y β-ciclodextrinas. Los resultados obtenidos fueron similares entre sí e incluso similar al obtenido en presencia de las micelas de AOT: una disminución de la constante de velocidad observada conforme aumenta la concentración del soporte, en este caso las diferentes ciclodextrinas, como se muestra en las figuras 7a y 7b.

FIGURA 7
COMPORTAMIENTO CINÉTICO DE LA REACCIÓN $Ru(NH_3)_5pz^{2+} + S_2O_8^{2-}$ EN DISOLUCIONES DE A-CICLODEXTRINA (FIG. 7A) y β-CICLODEXTRINA (FIG. 7B)



Comportamientos de este tipo pueden explicarse haciendo uso del modelo de pseudofase. Efectivamente, la ecuación 2 ajusta los valores experimentales observados. Las líneas que aparecen en las figs. 7a y 7b corresponden a los ajustes obtenidos con los siguientes valores de parámetros ajustables:

Ciclodextrina	$k_{w/s-1}$	$k_{CD/s-1}$	K/M^{-1}
alfa	7.7	5.0	227
beta	7.7	4.6	133

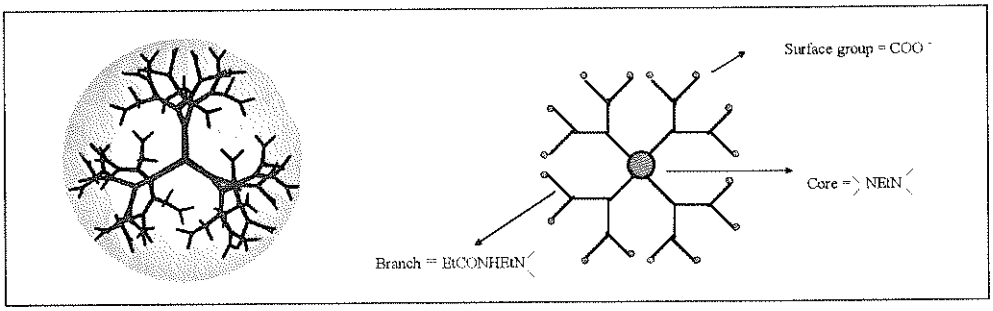
En este caso el valor correspondiente a k_w, la constante de velocidad del proceso que tiene lugar en la fase acuosa, es exactamente igual al valor obtenido en el estudio de este mismo proceso en agua pura. k_{CD} es la constante de velocidad del proceso que tiene lugar en presencia de ciclodextrina y K la constante de equilibrio correspondiente a la interacción de uno de los reactivos con la ciclodextrina. Dadas las características de los reactivos y del soporte, y en base a trabajos realizados por otros autores (ver, por ejemplo, Gilbert & al., 2000), es el ion peroxodisulfato el que interacciona con este medio.

Por supuesto hay que anotar que el modelo de psudofase, en su versión más sencilla, ajusta los valores experimentales obtenidos porque sólo uno de los reactivos interacciona con el soporte (la ciclodextrina en este caso).

El siguiente medio estudiado fue una disolución de dendrímeros. Los dendrímeros son macromoléculas construidas a partir de un núcleo inicial al que se unen covalentemente diversas capas en forma de ramas (llamadas generaciones) de forma radial, es decir, adquiriendo una estructura radial. En nuestro caso se estudió dendrímeros Starburst

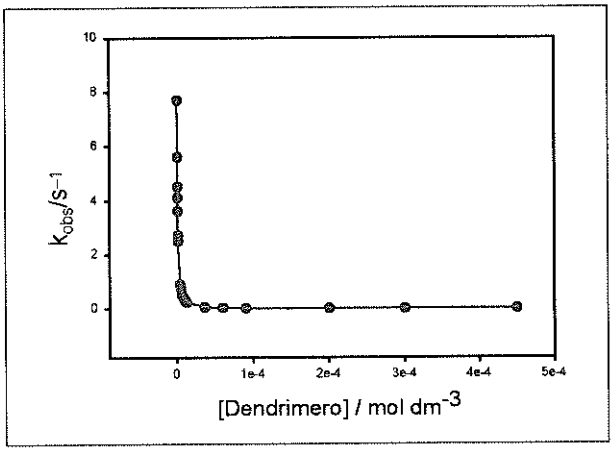
SB4.5G, dendrímeros cuyo interior esta formado por un núcleo de N2 y la superficie exterior la conforman unidades o grupos carboxilatos. En consecuencia, se trata de macroestructuras aniónicas (fig. 8).

FIGURA 8
ESTRUCTURAS TRIDIMENSIONAL Y BIDIMENSIONAL DE DENDRIMEROS STARBURST



En este sistema microheterogéneo se estudió la misma reacción anterior, es decir, el proceso de transferencia electrónica que tiene lugar entre $Ru(NH_3)_5pz^{2+}$ y $S_2O_8^{2-}$ (López-Cornejo & al., 2002). Se observó un comportamiento similar al obtenido en presencia de ciclodextrinas, una disminución de k_{obs} al aumentar la concentración de dendrímero. Aunque el comportamiento era similar, si parecía que el decaimiento obtenido en este nuevo sistema era mucho más acusado que el anterior (fig. 9). De hecho, se comprobó que el modelo de pseudofase en su forma más primitiva (ecuación 2) no ajustaba los resultados observados.

FIGURA 9
COMPORTAMIENTO CINÉTICO DE LA REACCIÓN $Ru(NH_3)_5pz^{2+} + S_2O_8^{2-}$ EN DISOLUCIONES DE DENDRÍMERO



Este nuevo comportamiento puede explicarse en base al carácter cooperativo o no cooperativo del sistema microheterogéneo utilizado. Un sistema presenta carácter no-cooperativo cuando la unión de un reactivo con el soporte, el dendrímero en el caso que nos ocupa, ni favorece ni perjudica la unión de un segundo reactivo (ver fig. 10). Recordemos que el modelo de pseudofase, en su versión más primitiva (ecuación 2) estaba deducido para sistemas en los que la interacción del reactivo con el soporte tenía carácter no-cooperativo. Por el contrario, la interacción tiene carácter anticooperativo cuando la unión de un reactivo con el soporte desfavorece la unión de una segunda molécula de reactivo con el sistema (fig. 11). Este efecto de cooperatividad es más acusado, como es lógico, a las concentraciones más bajas del sistema microheterogéneo. Por tanto, probablemente el hecho de que la ecuación 2 no explique el comportamiento cinético observado en presencia de dendrímeros puede ser debido a un efecto de cooperatividad. Este efecto puede cuantificarse considerando que la constante de equilibrio definida en la ecuación 1 no es una verdadera constante. Por el contrario, K dependerá de la concentración del soporte, es decir, el dendrímero. En principio no conocíamos dicha dependencia, por lo que, en una primera aproximación, usamos la dependencia más sencilla que puede tener lugar, esto es, una dependencia lineal del tipo:

$$K = a + b\,[D] \qquad (4)$$

donde [D] representa la concentración de dendrímero añadida al medio.

FIGURA 10
INTERACCIÓN DE CARÁCTER NO COOPERATIVO

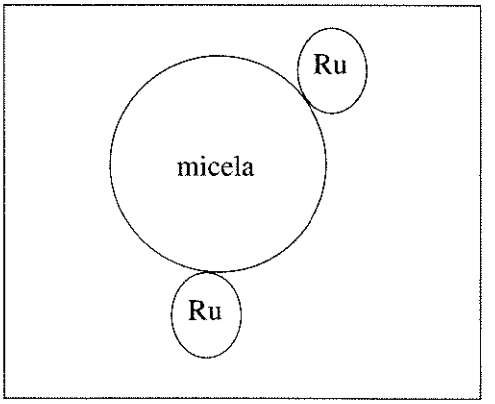
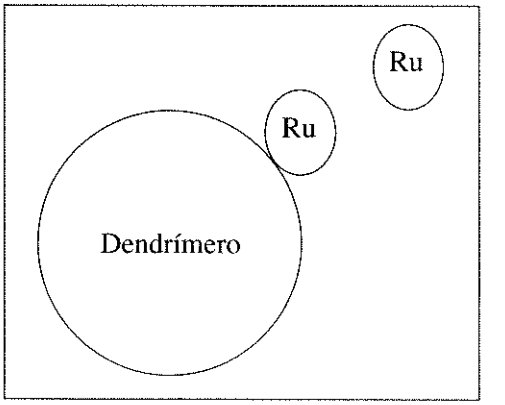


FIGURA 11
INTERACCIÓN DE CARÁCTER ANTICOOPERATIVO



Partiendo de esta dependencia que, como ya he mencionado es la más sencilla que podemos proponer, obtenemos una ecuación del modelo de pseudofase modificada, una nueva expresión que tiene en cuenta el hecho de que la constante de equilibrio no es una verdadera constante:

$$k_{obs} = \frac{k_w + k_D\,(a+b[D])\,[D]}{1 + (a+b[D])\,[D]} \qquad (5)$$

donde k_w y k_D representan las constantes de velocidad de los procesos que tienen lugar en la fase acuosa y en presencia del dendrímero, respectivamente.

Esta nueva ecuación modificada sí predice el comportamiento cinético observado. La línea continua de la figura 9 corresponde al ajuste obtenido haciendo uso de esta expresión. Los parámetros ajustables obtenidos fueron: $k_w = 7.7$ s–1, $k_D = 1.8\text{x}10^{-3}$ s^{-1}, $a = 2\text{x}10^{6}$ M^{-1}, $b = 3.8\text{x}10^{10}$ M^{-2}.

El valor de k_w de la tabla es el mismo que el obtenido experimentalmente en agua pura, es decir, una disolución acuosa en ausencia del sistema microheterogéneo, lo cual da fiabilidad al ajuste realizado.

El siguiente sistema estudiado fue una disolución de ADN (calf thymus). Se estudió la reacción $Ru(NH_3)_5pz^{2+} + S_2O_8^{2-}$ a distintas concentraciones de ADN (López-Cornejo & al., 2002). Los resultados mostraron un comportamiento cinético de la reacción muy similar al observado en presencia de dendrímeros, un decaimiento brusco de la constante de velocidad al aumentar la concentración de ADN y una posterior constancia de la misma a concentraciones mayores (ver fig. 12).

ESTRUCTURA DEL ADN

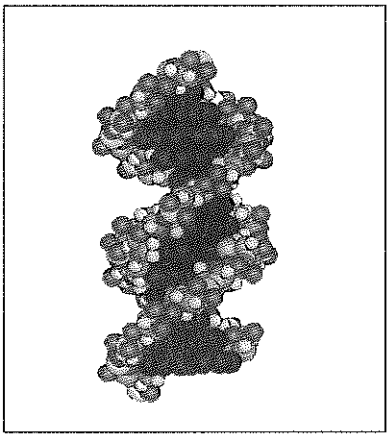
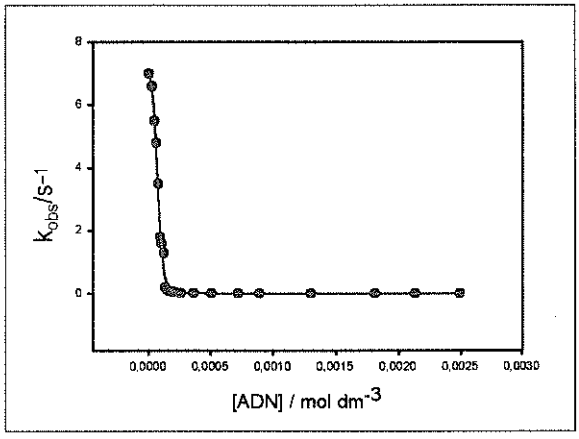


FIGURA 12



Teniendo en cuenta las características de los reactivos (carga y signo) y del medio utilizado (el ADN contiene grupos fosfatos cargados negativamente), parece lógico pensar que el compuesto de rutenio interaccionará con el ADN, en concreto con esos grupos fosfatos que contiene, mientras que el peroxodisulfato se mantendrá localizado principalmente en la disolución acuosa. Por tanto, tiene lugar una dependencia de la constante de equilibrio con la concentración del sistema soporte. Al igual que ocurría en el medio que contenía dendrímeros, no se conocía la dependencia de K con la

[ADN], por lo que se comenzó ajustando los datos teniendo en cuenta la dependencia de tipo lineal (K = a + b [ADN]). Introduciendo esta dependencia en la expresión del modelo de pseudofase se obtiene una ecuación, similar a la ecuación 5:

$$k_{obs} = \frac{k_w + k_{ADN}\,(a+b[ADN])\,[ADN]}{1 + (a+b[ADN])\,[ADN]} \qquad (6)$$

en la que los distintos parámetros que aparecen en esta expresión tienen el mismo significado que los que contienen los de la ecuación 5.

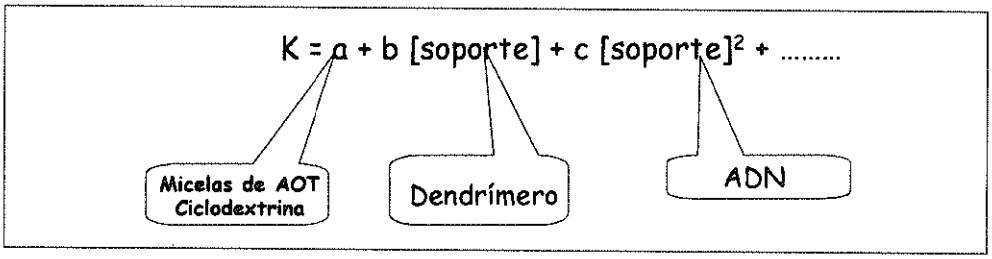
Sin embargo, al contrario de lo que ocurría en las disoluciones con dendrímeros, la ecuación 6 no es capaz de predecir el comportamiento cinético obtenido en disoluciones de ADN. Por consiguiente, la dependencia lineal de K con la [ADN] no es suficiente, habría que introducir una dependencia cuadrática, cúbica,... De hecho, el uso de una dependencia cuadrática incorporada al modelo de pseudofase (ecuación 7) explica bien el comportamiento cinético obtenido.

$$k_{obs} = \frac{k_w + k_{ADN}\,(a+b[ADN] + c[ADN]^2)\,[ADN]}{1 + (a+b[ADN] + c[ADN]^2)\,[ADN]} \qquad (7)$$

En consecuencia, la interacción del complejo de rutenio con el ADN, al igual que ocurría en presencia de dendrímero, tiene carácter anticooperativo.

Haciendo un breve resumen de lo expuesto hasta ahora, hemos visto como la ecuación del modelo de psedofase había que modificarla en función del carácter no cooperativo (en el caso de micelas de AOT y ciclodextrinas) o anticooperativo (para el caso de dendrímero y ADN) de la interacción de los reactivos con los distintos medios. Así, la cooperatividad se ha introducido en el modelo de pseudofase a partir de la dependencia de la constante de equilibrio con la concentración del soporte, es decir, del medio, como indica la siguiente figura:

FIGURA 13
EFECTO DE COOPERATIVIDAD EN LA INTERACCIÓN DE UN REACTIVO CON EL MEDIO



Sin embargo, cualquiera de estas dependencias polinómicas de K con la concentración del medio no tienen un verdadero significado físico. Así, dependencias polinómicas como las propuestas significan que la constante de equilibrio K aumenta hasta el

infinito conforme aumenta la concentración del soporte. Es de esperar que la constante de equilibrio K aumente al aumentar la concentración del sistema microheterogéneo hasta alcanzar un valor máximo, es decir, quizás una dependencia sigmoidal de K con la [medio] sea más precisa (hay que tener en cuenta que existen muchos procesos en la naturaleza que siguen un comportamiento de este tipo).

Nosotros hemos aplicado el funcionamiento de esta dependencia sigmoidal al estudio cinético realizado en presencia de ADN. Para este caso, la ecuación del modelo de pseudofase en su forma primitiva se convierte en:

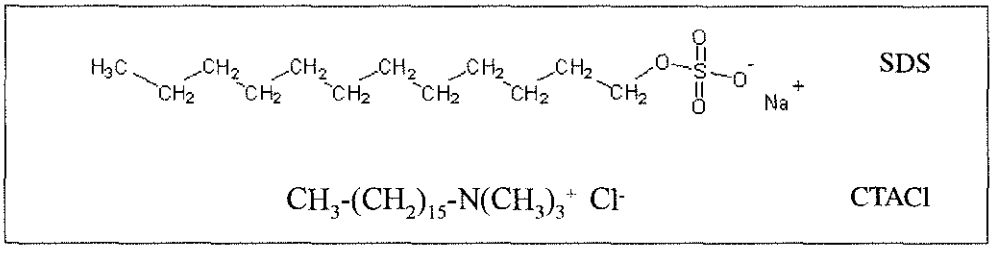
$$k_{obs} = \frac{k_w + k_m \left(\frac{K_{max}\, e^t}{1 + e^t} \right) [ADN]}{1 + \left(\frac{K_{max}\, e^t}{1 + e^t} \right) [ADN]} \quad ; t = \frac{[ADN] - h}{j} \qquad (8)$$

donde K_{max} es el valor máximo que llega a alcanzar la constante de equilibrio, h el valor de la concentración de ADN cuando $K = K_{max}/2$ y j es un parámetro ajustable.

Esta ecuación ajusta y, por lo tanto, predice perfectamente el comportamiento cinético observado. La línea de la figura 12 representa el ajuste obtenido mediante el uso de la ecuación 8.

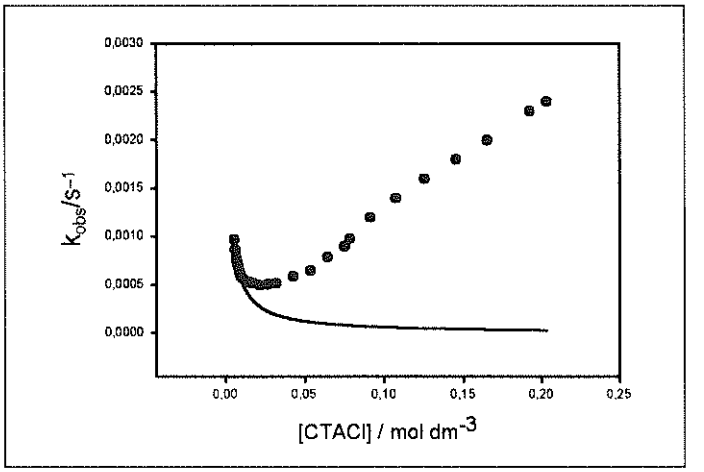
Posteriormente se estudió la reacción $Ru(NH_3)_5pz^{2+} + Co(C_2O_4)_3^{2-}$ en presencia de micelas de dodecilsulfato sódico (SDS) (de la Vega & al., 2000) y cloruro de cetiltrimetilamonio (CTACl) (de la Vega & al., 2004), y la reacción $Ru(NH_3)_5pz^{2+} + S_2O_8^{2-}$ en presencia de micelas de CTACl (López-Cornejo & al., 2002), ver fig. 14.

FIGURA 14
ESTRUCTURAS DE LOS TENSIOACTIVOS SDS Y CTACL.



En ambos casos se observaron comportamientos cinéticos diferentes a los obtenidos hasta el momento, una disminución de la constante de velocidad al aumentar la concentración de tensioactivo y un posterior aumento de dicha constate de velocidad a concentraciones de tensioactivo mayores (fig. 15).

FIGURA 15
COMPORTAMIENTO CINÉTICO DEL PROCESO $Ru(NH_3)_5pz^{2+} + S_2O_8^{2-}$ EN MICELAS DE CTACL



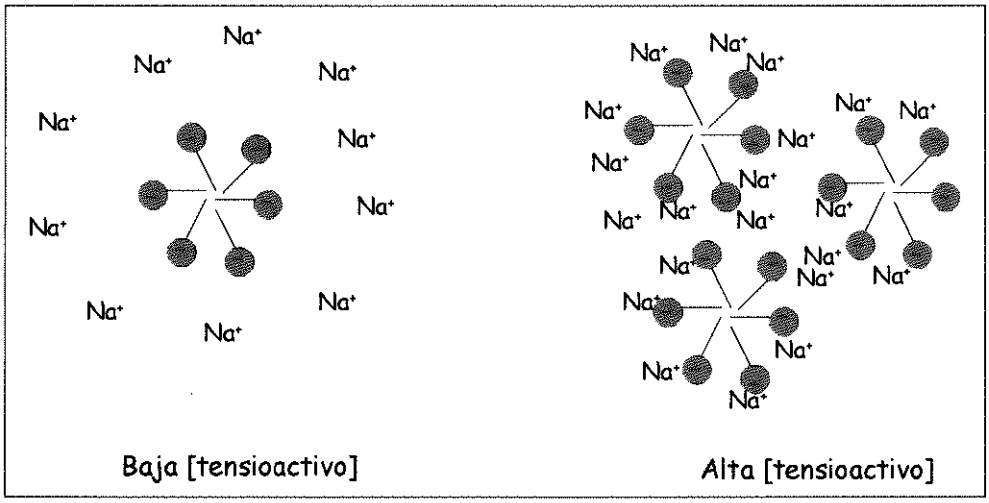
El modelo de pseudofase en su versión primitiva (ecuación 2) no explica el nuevo comportamiento obtenido, ya que éste predice una constancia de k_{obs} a las concentraciones más altas de tensioactivo (ver línea en fig. 15). Tampoco el comportamiento es debido a una dependencia de K con la concentración de tensioactivo, es decir, un carácter cooperativo de la interacción de alguno de los reactivos con las micelas porque los efectos de cooperatividad son más marcados a las concentraciones más bajas del sistema microheterogéneo.

Sin embargo hay que tener en cuenta el siguiente hecho: a bajas concentraciones de tensioactivo el grado de disociación de los contraiones del mismo con la micela permanece constante. En este rango de concentraciones la constante de equilibrio K también permanece constante. Por el contrario, a altas concentraciones de tensioactivo tiene lugar una condensación de los contraiones en la superficie de las micelas, lo que produce un descenso del potencial superficial de éstas (ver figura 16). Esto provoca una disminución de la constante de equilibrio K con la concentración micelas debido a que disminuye la carga de éstas y, por lo tanto, la atracción electrostática con los reactivos (el rutenio para el caso de las micelas de SDS y el peroxodisulfato para el caso de las micelas de CTACl) (figura 16).

En este caso, la constante de equilibrio sufrirá una variación debido a un cambio en la contribución electrostática de la energía libre ΔG. Así, ΔG contiene una contribución electrostática y otra no electrostática:

$$\Delta G = - R\ T\ Ln\ K = \Delta G_{nel} + \Delta G_{el} \qquad (9)$$

FIGURA 16
CONDENSACIÓN DE LOS CONTRAIONES DE LAS MICELAS A ALTAS CONCENTRACIONES DE TANSIOACTIVO



La primera, ΔG_{el}, depende del potencial en la superficie de las micelas, Ψ, mientras que la segunda no. Esta dependencia puede cuantificarse de la siguiente forma:

$$\Delta G_{el} = z\,\alpha\,F\,\Psi \tag{10}$$

donde z representa la carga del reactivo que interacciona con las micelas, F es la constante de Faraday y α es un parámetro que tiene en cuenta la localización del reactivo en la interfase de la micela.

Introduciendo esta dependencia de K con Ψ en la ecuación primitiva del modelo de pseudofase resulta la siguiente expresión:

$$k_{obs} = \frac{k_w + k_m K_o e^{-\frac{z\alpha F\Psi}{RT}}[M]}{1 + K_o e^{-\frac{z\alpha F\Psi}{RT}}[M]} \tag{11}$$

Esta nueva versión modificada del modelo de pseudofase es capaz de predecir el comportamiento cinético observado como se demuestra en la figura 17.

Los valores de potencial superficial utilizados en los ajustes fueron unos medidos (López-Cornejo & al.) y otros tomados de la bibliografía (Bernas & al., 1986).

Por último, se estudió como sistema microheterogéneo microemulsiones de bis(2-etilhexil)sulfosuccinato sódico (AOT). Las microemulsiones son sistemas micelares, cuya estructura esférica consta de moléculas de tensioactivo orientadas con las cabezas polares mirando hacia un interior hidrofílico que suele contener agua (F. Sánchez & al.,

1997) u otro disolvente polar (López-Cornejo & Costa, 1998), y las colas hifrobóbicas de tensioactivo se encuentran orientadas hacia el disolvente orgánico que las envuelve (fig. 18).

FIGURA 17
COMPORTAMIENTO CINÉTICO OBSERVADO EN MICELAS DE CTACL. LA LÍNEA REPRESENTA EL AJUSTE OBTENIDO HACIENDO USO DE LA ECUACIÓN 11

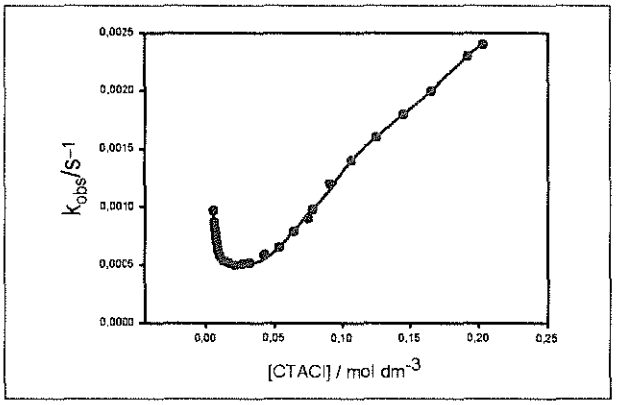
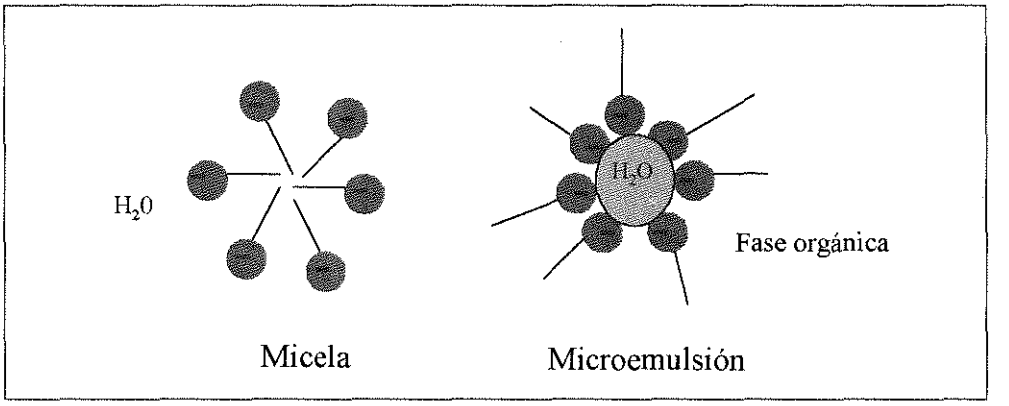


FIGURA 18
COMPARACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE UNA MICELA Y UNA MICROEMULSIÓN



En primer lugar estudiamos la reacción $Ru(NH_3)_5pz^{2+} + S_2O_8^{2-}$ en presencia de microemulsiones de AOT (López-Cornejo & al., 2002). El comportamiento cinético observado es el que se presenta a continuación, un aumento de k_{obs} conforme aumenta 1/W, es decir, conforme disminuye la cantidad de agua en el interior acuoso a concentración de tensioactico constante (W es un parámetro característico de este tipo de sistema que representa la relación molar $[H_2O]$/[tensioactivo]).

FIGURA 19

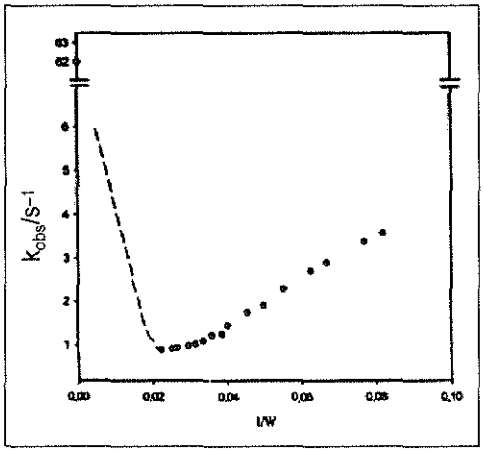
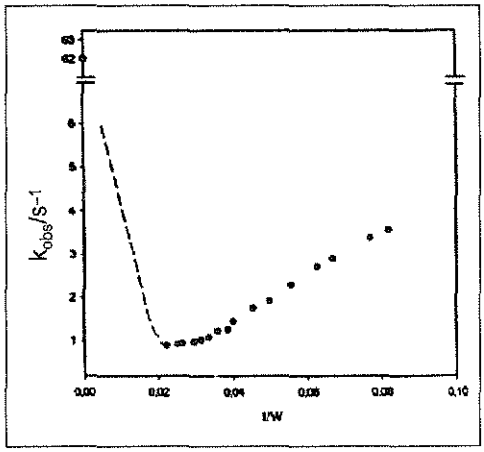


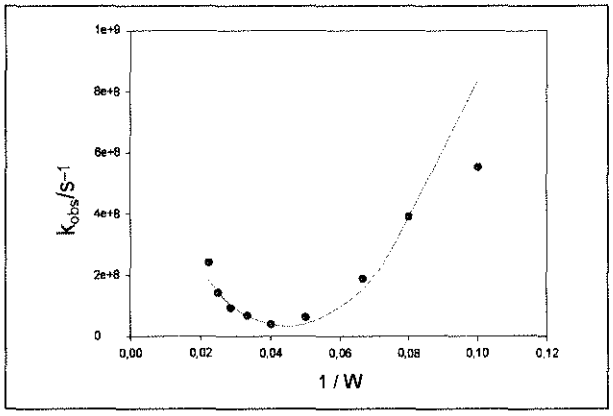
FIGURA 20



Teniendo en cuenta la tendencia de los puntos experimentales, así como el valor del punto del agua, parece lógico pensar que a valores mayores de W, se observaría el comportamiento representado en la fig. 20 con líneas. Es decir, el comportamiento observado podría parecerse al obtenido para esta misma reacción en presencia de micelas de SDS o CTACl. Por tanto, los sistemas microemulsivos se comportan como los micelares.

Este hecho se ha comprobado recientemente cuando se ha estudiado el proceso $*Ru(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$ (T. Lopes, Tesis Doctoral) también en microemulsiones de AOT. El comportamiento obtenido es el que se muestra en la figura 20, donde se observa ese aumento de la constante de velocidad kobs cuando aumenta la relación molar W.

FIGURA 21
COMPORTAMIENTO CINÉTICO OBSERVADO EN MICROEMULSIONES DE AOT DEL PROCESO $*Ru(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$. LA LÍNEA CORRESPONDE AL AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES HACIENDO USO DE LA ECUACIÓN 14



Para explicar estos comportamientos se dedujo, en base al modelo de pseudofase, una ecuación adaptada a las características de las microemulsiones (López-Cornejo & al., 2002). El punto de partida fue suponer que todo el tensioactivo y las moléculas de agua estaban incorporadas a la microemulsión. Otra suposición importante que se realizó durante el desarrollo matemático fue que los sitios de enlace de la microemulsion eran iguales al número de moles de tensioactivo en la gota. En base a todo esto y definiéndose una constante de equilibrio, según una isoterma de Langmuir, para el equilibrio microheterogéneo

$$A_w + \text{Sitio} \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} \text{A/Sitio}$$

en función de la fracción de sitios ocupados en la interfase de la microemulsión θ

$$K = \frac{\theta}{[S_w]\,(1-\theta)} \tag{12}$$

se obtuvo la siguiente ecuación:

$$k_{obs} = \frac{k_w + k_s K}{1 + K\,\beta'\left(\frac{1}{W}\right)} \tag{13}$$

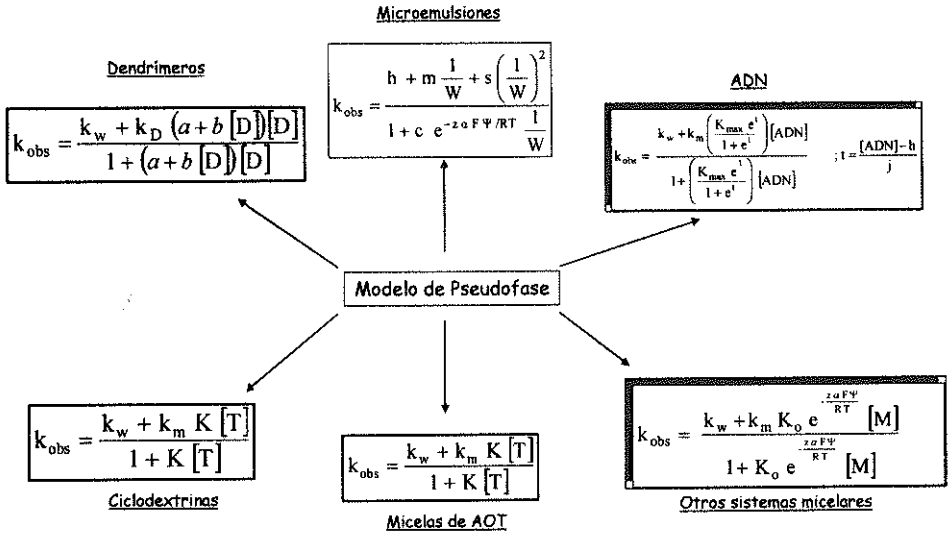
donde k_w y k_s representan las constantes de velocidad de los procesos que tienen lugar en la pseudofases acuosa y micelar respectivamente. β' es un parámetro constante.

Hay que tener en cuenta que al variar W varía la fuerza iónica del medio. Por tanto, hay que tener en cuenta la influencia de dicha fuerza iónica sobre la constante de velocidad k_w e incluso sobre k_s. Además, al variar W también varía el potencial en la superficie de la microemulsión, al igual que ocurría en el caso de las micelas. Considerando todas estas dependencias en la ecuación 13, resulta una expresión para la constante de velocidad observada (ecuación 14) que predice el comportamiento cinético observado en las dos reacciones estudiadas (ver, como ejemplo, fig. 21).

$$k_{obs} = \frac{k_w^o\,(1 + m\,\frac{1}{W}) + b\;e^{-z\delta F\Psi/RT}}{1 + c\;e^{-z\alpha F\Psi/RT}\,\frac{1}{W}} \tag{14}$$

Por tanto, tomando como base el modelo de pseudofase, hemos sido capaces de explicar los comportamientos cinéticos obtenidos en diferentes sistemas microheterogéneos. Por supuesto hemos tenido que modificar la ecuación de dicho modelo en su versión primitiva, adaptándola a cada sistema en particular, considerando

las características particulares de cada uno de ellos. En el siguiente esquema se recoge las diversas versiones del modelo de pseudofase obtenidas según el medio



Todo esto nos demuestra que no hace falta usar diferentes modelos para tratar los distintos medios microheterogéneos como hacen muchos investigadores sin explicación alguna. Es suficiente usar el mismo modelo, adaptándolo bien a cada sistema en particular, alcanzando, como decía al principio del trabajo, Las Mil y una Caras del Modelo de Pseudofase.

Agradecimientos

No puedo terminar este trabajo sin agradecer a la Real Academia Sevillana de Ciencias la oportunidad que me brindó para dar esta conferencia, Además, quiero aprovechar la ocasión para agradecerle a D. Francisco Sánchez Burgos todo lo bueno que me ha enseñado durante el tiempo que he trabajado en su grupo de investigación.

3. BIBLIOGRAFÍA

BARZIKYN, A.V., & M. TACHIYA (1998). Unified treatment of luminescence quenching kinetics in micelles with quencher migration on the basis of a generalized Smoluchowsky approach. *J. Phys. Chem.* B 102: 1296-1300.

BERNAS, A., D. GRAND, S. HAUTECLOQUE & C. GIANNOTTI (1986). Interfacial electrical potential in micelles: its influence on N,N,N´,N´-tetramethylbenzidine cation decay. *J. Phys. Chem.* 90: 6189-6194.

CAVASINO, F.P. (1985). Equilibrium and kinetic studies of the electrón-transfer reactions involving ferrocene and cobalt(III) complexes in micellar solutions. *J. Phys. Chem.* 89: 3578-3582.

GILBERT, B.C., J.R.L. SMITH, P. TAYLOR, S. WARD & A.C. WHITWOOD (2000). Free-radical reactions of carbohydrate moieties in macromolecular structures. EPR evidence for the importance of steric and stereoelectronic effects and for the influence of inclusion in cyclodextrins. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2:2001-2007.

LÓPEZ-CORNEJO, P., P. PÉREZ, F. GARCÍA, R. DE LA VEGA & F. SÁNCHEZ (2002). Use of the pseudofase model in the interpretation of reactivity Ander restricted geometry conditions. An application to the study of the $Ru(NH_3)_5pz^{2+} + S_2O_8^{2-}$ electron-transfer reaction in different microheterogeneous systems. *J. Am. Chem. Soc.* 124: 5154-5164.

LÓPEZ-CORNEJO, P. & S. M.B. COSTA (1998). Luminiscence of zinc tetraphenylporphyrin in ethylene glycol-in-oil microemulsions. *Langmuir* 14:2042-2049.

MENGER, F.M., & C.E. PORTNOY (1967). Chemistry of reactions proceeding inside molecular aggregates. *J. Am. Chem Soc.* 89: 4698-4703.

SÁNCHEZ, F., M.L. MOYÁ, R. JIMÉNEZ, C. GÓMEZ-HERRERA, M.C. CARMONA & P. LÓPEZ-CORNEJO (1997). Effect of surfactant addition on the kinetics of the reaction $Fe(bpy)_3^{2+} + S_2O_8^{2-}$. *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 93: 2181-2184.

SÁNCHEZ, F., M.L. MOYÁ, A. RODRÍGUEZ,R. JIMÉNEZ, C. GÓMEZ-HERRERA, C. YANÉS & P. LÓPEZ-CORNEJO (1997). Micellar , microemulsion and salt kinetic effects upon the reaction $Fe(CN)_2(bpy)_2 + S_2O_8^{2-}$. *Langmuir* 13: 3084-3089.

TURRO, N., & A. YERTA (1978). Luminiscence probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles. *J. Am. Chem. Soc.* 100: 5951-5952.

DE LA VEGA, R., P. LÓPEZ-CORNEJO, P. PÉREZ-TEJEDA, A. SÁNCHEZ, R. PRADO, M. LÓPEZ & F. SÁNCHEZ (2000). Influence of the micellar electric field on electron transfer processes (II): A study of the $Ru(NH_3)_5^{2+} + Co(C_2O_4)_3^{3-}$ reaction in SDS micellar solution containing NaCl. Langmuir 16: 7986-7990.

DE LA VEGA, R., P. PÉREZ-TEJEDA, P. LÓPEZ-CORNEJO & F. SÁNCHEZ (2004). Kinetic study of the oxidation of $[Ru(NH_3)_5pz]^{2+}$ by $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ in aot-oil-water microemulsions and in CTACl micellar solutions. *Langmuir* 20: 1558-1563.

WEIDEMAIER, K. & M.D. FAYER (1996). Role of difusión in photoinduced electron transfer on a micelle surface. Theorical and Monte Carlo investigations. *J. Phys. Chem.* 100:3767-3774.

CATÁLISIS EN MEDIOS MICROHETEROGÉNEOS

Por la Dra. Emilia Iglesias Martínez
del Departamento de Química Física e
Ingenieria Química de la Facultad de Ciencias
de la Universidad de La Coruña.
Conferencia correspondiente al Ciclo sobre
"Reacciones en condiciones de geometría restringida",
pronunciada el 12 de marzo de 2007

Abstract

The work of many researches over the last forty years led to the definition of a new field of Chemistry, which Jean M, Lehn (Nobel Prize in Chemistry 1987) has proposed calling "Supramolecular Chemistry" to refer to the complex entities formed by the association of two or more chemical species held together by non covalent intermolecular forces. The introduction of this contribution is a short review of concepts and new possibilities of this new field of chemistry, whereas in the section of results we report some applications of the supramolecular chemistry to mechanistic studies in catalysis and/or inhibition of reactions that involve nitrosocompounds. We refer mainly to studies in aqueous micellar medium and in aqueous cyclodextrin solutions, as representative examples of flexible and rigid supramolecular entities, respectively.

Resumen

Las investigaciones de numerosos científicos realizadas durante los últimos cuarenta años han dado lugar a la aparición de un nuevo campo de la Química, al que Jean M. Lehn (Premio Nóbel de Química en 1987) ha dado el nombre de "Química Supramolecular" para referirse a las especies que se forman en la asociación de dos o más moléculas mediante fuerzas intermoleculares no-covalentes. La introducción de esta contribución recoge una reducida revisión de los conceptos y nuevas posibilidades de este nuevo campo de la Química, mientras que en la sección de resultados se exponen algunas de las aplicaciones de la química supramolecular a estudios de catálisis y/o inhibición en reacciones de formación y descomposición de nitrosocompuestos. Principalmente se presentan resultados de estudios realizados en medios acuosos micelares y en disoluciones acuosas de ciclodextrinas, como ejemplos representativos de especies supramoleculares flexibles y rígidas, respectivamente.

1. INTRODUCCIÓN

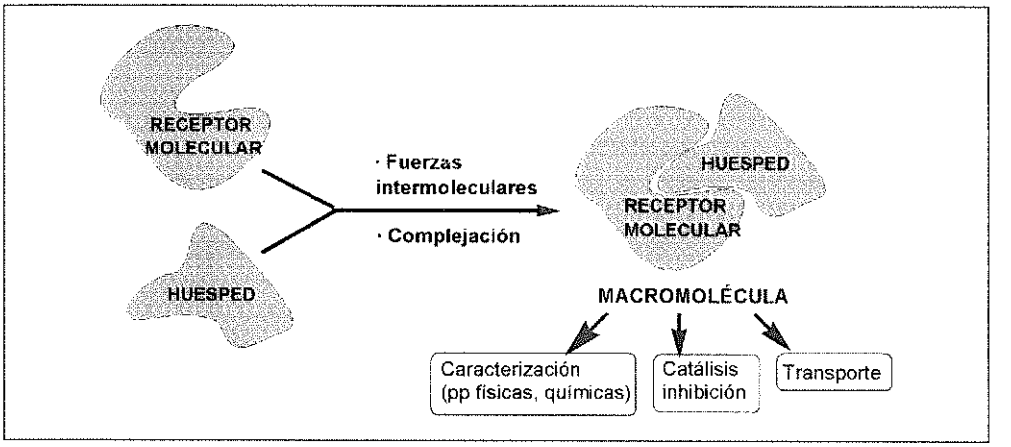
Tres conceptos históricos, surgidos de forma independiente y desarrollados siguiendo diferentes vías, han desembocado, al cabo de los años, en un nuevo y versátil campo del conocimiento científico ampliamente interdisciplinario, al que, en 1987 el premio Nobel, Jean-Marie Lehn (Izatt, 2007; Sherman 2007; Lehn 2007) ha denominado *"Química Supramolecular"* para referirse con ello a la *química de los agregados moleculares y las interacciones intermoleculares*. Estos tres conceptos que tratan de la formación de entidades supramoleculares o complejos receptor·sustrato, (R·S) son introducidos independientemente por:

1. Paul Ehrlich, 1906: "las moléculas no reaccionan si no se asocian/juntan"; bajo este principio Ehrlich introduce el concepto de receptor biológico.
2. Emil Fischer, 1894: "la asociación receptor·sustrato debe ser selectiva"; en sus estudios con enzimas, describe esta selectividad como llave-cerradura que implica una complementariedad en la forma geométrica y tamaño entre R·S: surge el concepto de reconocimiento molecular.
3. Alfred Werner, 1893: "la asociación selectiva ha de llevar implícita una atracción / afinidad mutua entre receptor y sustrato", es la conclusión más general de la química de la coordinación que Werner había desarrollado.

Las *estructuras supramoleculares* se forman por agregación de moléculas discretas (o entidades químicas de composición, estructura y configuración bien definidas), siendo dos las principales fuerzas motrices del proceso: *las interacciones intermoleculares* (atracciones electrostáticas, enlace-H, fuerzas de van der Waals) y el denominado *efecto hidrofóbico*, cuyo término describe la exclusión por disolventes polares, fundamentalmente H_2O, de partículas/ moléculas de tamaño considerable –en relación con el tamaño de las moléculas de H_2O– o de aquéllas otras débilmente solvatadas. Otra manera de obtener estructuras supramoleculares es mediante la síntesis de moléculas de tamaño nanométrico de estructura controlada, diseñada y con determinadas propiedades hidrofóbicas. La fig. 1 representa estas diferencias de forma esquemática.

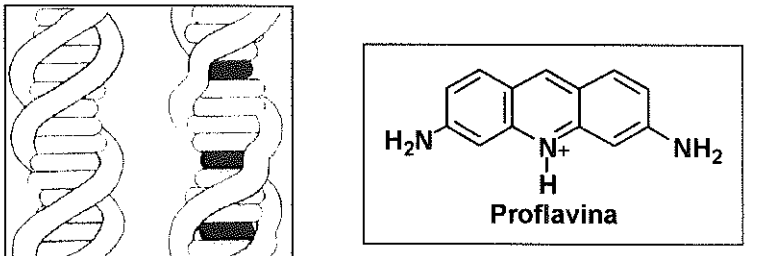
Química molecular:	**Química Supramolecular:**
• Naturaleza química	• Grado de Ordenación
• Forma molecular	• Interacciones entre subunidades
• Propiedades redox	• Simetría de la estructura supramolecular
• Polarizabilidad	**Propiedades Supramoleculares:**
• Polaridad	• Reconocimiento molecular
• Magnetismo	• Auto-agregación
• MOMO-LUMO	• Autoorganización
	• Complementriedad (cinética y termodinámica)

FIGURA 1
GENERACIÓN DE ESTRUCTURAS SUPRAMOLECULARES A PARTIR DE LA INTERACCIÓN ENTRE MOLÉCULAS. DIFERENCIAS Y SEMEJANZAS ENTRE QUÍMICA MOLECULAR Y SUPRAMOLECULAR



La Química Supramolecular (o química no-covalente) es la base de muchos procesos biológicos altamente específicos (Hamilton & MacGillivray, 2004; Vögtle, 1991), tales como la asociación de sustratos específicos por enzimas (reconocimiento molecular) u otros receptores moleculares (tal es el caso de los intercaladores moleculares derivados de acridina y fenantridina entre la estructura de ADN por sus conocidas propiedades contra el cáncer, denominados fármacos anticancerígenos de tercera generación, fig. 2; la formación de complejos de proteínas, procesos de neurotransmisión y el reconocimiento celular en procesos inmunológicos. Los sistemas biológicos son sistemas supramoleculares por excelencia y el objetivo último de la química supramolecular es la modelización, la mimetización de procesos biológicos (Steed&Atwood, 2000).

FIGURA 2
MODELO DE ACCIÓN DE LOS INTERCALARES MOLECULARES EN ADN Y EJEMPLOS DE ESTRUCTURAS

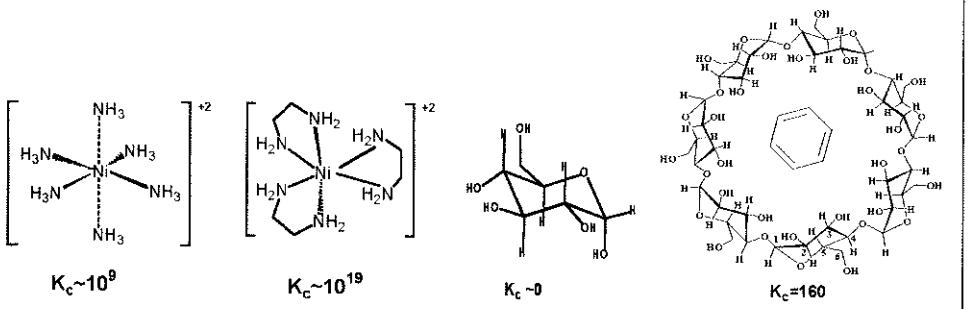


Los receptores pueden ser moléculas grandes (tales como éteres corona, clatratos, siderófilos, ...), macromoléculas (por ejemplo, ciclodextrinas, ácidos biliares, dendrímeros, .., o incluso ADN) o agregados nanométricos de moléculas de tamaño medio (por ejemplo, micelas) (Bunton, 1991: 13). Los éteres corona son receptores típicos muy eficaces de cationes, mientras que el diseño de receptores de aniones reviste mayores complicaciones como consecuencia del mayor tamaño de los aniones en comparación con los cationes, aunque las energías libres de hidratación sigan la tendencia contraria. Por su parte, las ciclodextrinas son receptores comunes de muchas moléculas orgánicas de tamaño adecuado a la cavidad de las mismas y ofrecen una efectividad exclusiva para la modelización de la estructura y/o acción de enzimas naturales, siendo capaces de dar lugar a transformaciones de alta actividad y selectividad. La especial arquitectura en el diseño de los dendrímeros da lugar a comportamientos de asociación R·S muy interesantes que pueden ir desde el aislamiento del huésped (el core del receptor se construye a partir del huésped) hasta su inclusión en confinamientos determinados. Por último, las estructuras micelares generadas por la autoagregación de moléculas de surfactantes o tensioactivos, conducen a una gran variedad de partículas de tamaño nanométrico y de forma y naturaleza variadas según el tensioactivo de partida. La tabla 1 recoge algunos ejemplos de receptores (de moléculas e iones: ionófilos) y las principales interacciones que estabilizan el complejo.

TABLA 1
CLASIFICACIÓN DE RECEPTORES Y PRINCIPALES INTERACCIONES RECEPTOR-SUSTRATO

RECEPTOR (HOST)		SUSTRATO(GUEST)	INTERACCIONES	Ejemplo
RECEPTOR MOLECULAR	agregados micelares	Ion	Ion-ion	H^+/HDS
			Ion dipolo	H^+/C_nE_m
		Molécula orgánica	Dipolo-dipolo	BZA/SDS
			Efecto hidrofóbico/van der Waals	
	ciclodextrinas	Molécula orgánica	Efecto hidrofóbico/van der Waals	
	ácidos biliares	Molécula orgánica	Dipolo-dipolo/ efecto hidrofóbico	
	dendrímeros	Molécula orgánica	Dipolo-dipolo/ efecto hidrofóbico	
IONÓFILOS	éteres corona	Catión metálico	Ion-dipolo	K^+/18C6
	valinomicina	K^+	Ion-dipolo Ion-ion	Fe^{+3}/
	siderófilos	Fe^{+3}	Ion-dipolo	enterobactina

La razón primordial de la síntesis y/o estudio de receptores supramoleculares está en el efecto *suma* o incluso *multiplicación* en la influencia de muchos procesos de índole física o química, siendo frecuente la observación de comportamientos sinérgicos sorprendentes. Como ejemplos sencillos podríamos citar (a)la diferente actividad del NH_3 y etilendiamina como agentes quelantes o (b)la diferencia en la formación de complejos por monómeros de glucosa o una ciclodextrina.



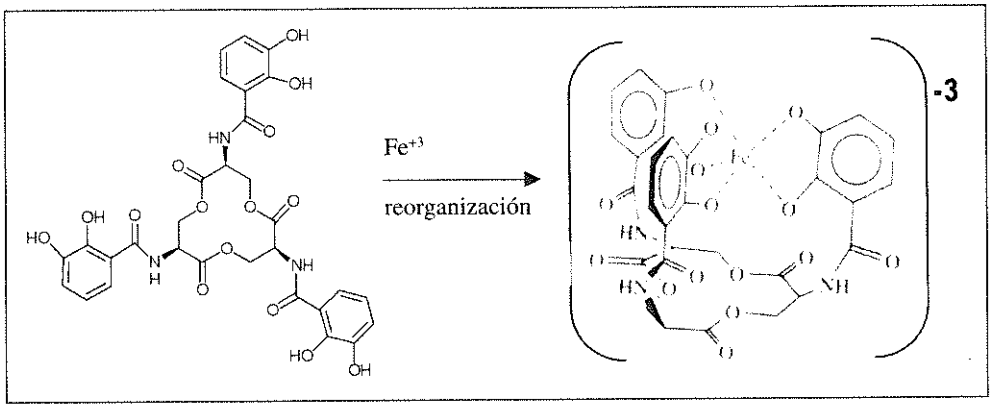
(a) coordinación de Ni^{+2} (b) asociación / inclusión de benceno

Para observar asociación molecular, el receptor ha de ofrecer centros o sitios de asociación que presenten el carácter electrónico adecuado (polaridad, capacidad para dar y/o recibir enlaces-H, polarizabilidad, ...) para complementar con aquél/aquéllos del sustrato. Un receptor se dice complementario si cumple este criterio. Sin embargo, es muy frecuente que para que el receptor alcance el grado de complementariedad necesario, tenga que sufrir un *cambio conformacional* importante previo a la asociación con el sustrato. Cuando el cambio no es significativo, se dice un *receptor preorganizado*). Obviamente la reorganización del receptor, proceso energéticamente desfavorable, es clave en el cómputo de la energía libre del proceso de complejación del sustrato (ΔG_c), que, si no consideramos la contribución energética de la solvatación/desolvatación, se podría separar en dos etapas: activación por preorganización y la atracción entre los centros complementarios del receptor y sustrato, de principal componente entálpica, etc. (1).

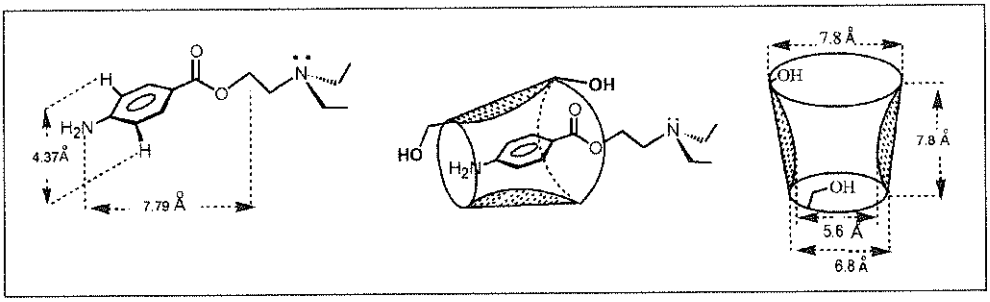
$$\Delta G_{complex} = \Delta G_{asociación} - \Delta G_{reorg} \qquad (1)$$

Si bien la atracción R·S determina la estabilidad del complejo, la preorganización del receptor influye en la cinética del proceso de asociación, de forma que, receptores rígidamente preorganizados no complementarios con el sustrato dan lugar a procesos de asociación de cinética lenta; mientras que, por el contrario, aquéllos receptores capaces de reorganizarse con rapidez o que ya poseen una conformación complementaria, inducirán procesos de complejación de cinética rápida. Ejemplo de cinética lenta, pero de complejos altamente estables, se encuentra la complejación de Fe^{+3} por el siclerófilo enterobactina, Esquema 1, (los siderofófilos son ligandos del Fe^{+3} o Fe^{+2} producidos por microorganismos –por ej. *Escherichia coli*– en condiciones de deficiencia de hierro); ejemplos de cinética rápida y complejos moderadamente estables, son frecuentes en la complejación de muchas moléculas orgánicas –como por ejemplo del anestésico local novocaina– por ß-ciclodextrina en medio acuoso, Esquema 2.

ESQUEMA 1
COMPLEJOS FE^{+3}-ENTEROBACTINA, IMPORTANTE REORGANIZACIÓN DEL RECEPTOR, CINÉTICA LENTA, ALTA ESTABILIDAD: K~10^{52}



ESQUEMA 2
COMPLEJOS NOVOCAINA·ß-CICLODEXTRINA, REORGANIZACIÓN DEL RECEPTOR NO SIGNIFICATIVA, CINÉTICA DE COMPLEJACIÓN RÁPIDA, ESTABILIDAD MODERADA: K~103



Los complejos de inclusión corresponden a aquella clase de complejos moleculares en los cuales una macromolécula o un agregado de moléculas *"acepta"* a otras moléculas mediante interacciones intermoleculares no-covalentes (Atwood et all., 1984). Según la disposición espacial –la conformación– de ambas especies en el complejo, esta "aceptación/asociación" puede resultar una estructura R·S:

- Encapsulada { total, anidada, colgada }
- Adherida a la superficie.
- En forma de sándwich
- Envuelta por el receptor (secuestrada)

En disolución, la formación de los complejos R·S se describe por un proceso de equilibrio entre un sustrato (S) y el receptor, por ejemplo, una molécula de ciclodextrina CD, como el representado en la ec. (2) para la situación de la formación de un complejo con estequiometría 1:1 (si bien estequiometrías 1:2 , 2:1, 2:2, o 1:3 guest:host , se han observado en algún estudio) en la cual K_c representa la constante de estabilidad del complejo de inclusión. La inclusión en la cavidad de la CD realizada en disolución acuosa, conlleva esencialmente la sustitución de las moléculas de agua que llenan la cavidad por una molécula huésped o S menos polar.

$$CD + S \underset{k_d}{\overset{k_i}{\rightleftharpoons}} CD{\cdot}S \qquad K_c = k_i/k_d \tag{2}$$

Diversas técnicas se pueden utilizar en el seguimiento de la formación de estos complejos, cuyo proceso conlleva cambios en el espectro de absorción electrónica (o de emisión de fluorescencia) del sustrato, cambios en el espectro de RMN del sustrato o, por ejemplo, variación en las señales de los protones internos de la cavidad de la CD, así como variación en la reactividad del sustrato encapsulado. Estos cambios y otros se utilizan en la determinación cuantitativa de K_c. Esta constante determina la afinidad de una molécula huésped o S por un receptor particular. En términos termodinámicos la selectividad de un receptor entre dos sustratos vendrá dada por la relación entre sus respectivas constantes de estabilidad.

Resumiendo lo anterior, se podría decir que las vías fundamentales para la obtención de estructuras supramoleculares son (i)por autoagregación de subunidades (por ejemplo, monómeros de un surfactante o tensioactivo) en el seno del medio dispersante, para generar estructuras superiores, que pueden ser micelas, monocapas, vesículas, liposomas, ...; la forma geométrica de la estructura final dependerá de la estructura molecular del tensioactivo (de cadena simple, doble, dos cadenas con espaciador, ..) y del medio dispersante y las condiciones experimentales (temperatura, sales, ...); o (ii) por síntesis de macromoléculas de diseño adecuado que actúan de receptores de otros sustratos que presenten complementariedad (similar polaridad, capacidad enlaces-H, carácter electrónico, ..) con los sitios/centros de asociación de la macromolécula.

En general, las estructuras supramoleculares que tienen su origen en la autoagregación se caracterizan por crear microentornos de polaridad, hidrofobicidad diferente; no poseen cavidades intramoleculares de tamaño definido, por lo que, no dan lugar a selectividad geométrica, y con frecuencia, la presencia de estas estructuras modifica las propiedades espectroscópicas o ácido-base de muchos sustratos con los que se da una interacción favorable, aumentan la solubilidad de sustratos hidrofóbicos o modelizan la reactividad de otros muchos reactivos (Iglesias, 2004).

Por su parte, las estructuras supramoleculaes derivadas de macromoléculas, se caracterizan por poseer una cavidad intramolecular definida, que predetermina unos requisitos de forma, tamaño y polaridad para la interacción favorable con un determinado sustrato. Es por ello, que la selectividad del receptor por un determinado huésped

es mayor, dando lugar a los llamados *complejos de inclusión* con diferente grado de encapsulamiento y diferente estequiometría otras veces, cuyo reconocimiento se hace posible a través de cambios en la solubilidad, movilidad, propiedades espectroscópicas y, por supuesto, en la reactividad.

2. *RESULTADOS*

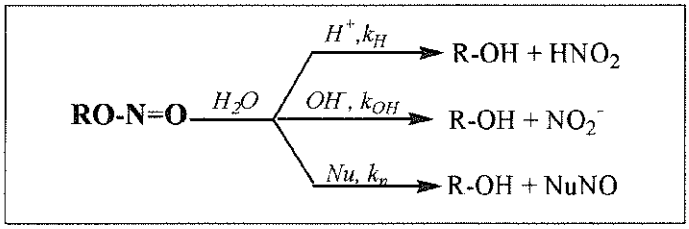
Reacciones de Nitrosación. Las reacciones de nitrosación pueden tener lugar en medio acuoso ácido o básico (Williams, 2004). En el primer caso, el agente o agentes promotores de la reacción se generan in situ a partir de la sal estable nitrito de sodio, ec. (3).

$$HNO_2 + H^+ + X^- \overset{K_{XNO}}{\rightleftharpoons} XNO + H_2O \qquad X^- = H_2O, Cl^-, Br^-, SCN^-, \ldots \qquad (3)$$

En medio básico, el ion nitrito no es un agente nitrosante; sin embargo, existen otros nitroso-compuestos capaces de transferir el grupo NO. Los más estudiados son, sin duda, los nitritos de alquilo (RONO) (Iglesias & Casado, 2002) que se obtienen en la nitrosación de alcoholes, la N-nitroso-*p*-toluenosulfonamida (MNTS) o complejos de nitrosilo de metales de transición, como por ejemplo el ion nitroprusiato, $[Fe(CN)_5NO]^{-2}$.

Los nitritos de alquilo transfieren el grupo NO en medio acuoso. El proceso presenta catálisis ácida (hidrólisis ácida), básica (hidrólisis básica) y por determinados nucleófilos (reacciones de transnitrosación), entre los que destacamos las aminas, el anión del malononitrilo, o aniones blandos de la escala de Pearson. Los tres procesos, recogidos en el esquema 3, presentan ecuaciones cinéticas simples, por lo que son excelentes modelos para abordar el comportamiento de estructuras supramoleculares complejas.

ESQUEMA 3
PRINCIPALES ETAPAS DE DESCOMPOSICIÓN DE NITRITOS DE ALQUILO EN AGUA



Reactividad en micelas. Analizaremos el ejemplo de la hidrólisis ácida de los nitritos de alquilo (Iglesias et all. 1993). La reacción transcurre a través de un mecanismo simple de reacción bimolecular concertada (Iglesias et al. 1992) Para el análisis del

efecto de las disoluciones acuosas micelares, consideremos los resultados obtenidos en disoluciones acuosas de concentración variable de un surfactante catiónico, el bromuro de tetradeciltrimetilamonio TTABr, de uno no iónico, el polioxietileno n-cetil eter CmEn y de un surfactante aniónico, el dodecil sulfato de sodio SDS. En las figs. 3 y 4 se presentan resultados típicos.

FIGURA 3
VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE PSEUDO-PRIMER ORDEN, k_o, CON LA CONCENTRACIÓN DE (a)TTABr EN LA HIDRÓLISIS ÁCIDA DE (▼)NITRITO DE N-PROPILO, (•)NITRITO DE 1-FENIL-ETILO Y (▲)NITRITO DE N-HEXILO; (b)POLIOXIETILENO-9-DECIL-ETER, $C_{12}E_9$ (•) Y POLIOXIETILENO-20-CETILETER, $C_{16}E_{20}$ (▲) EN LA HIDRÓLISIS DEL NITRITO DE 1-FENIL-ETILO, OBTENIDA A 25 °C Y 0.013 M DE HCl

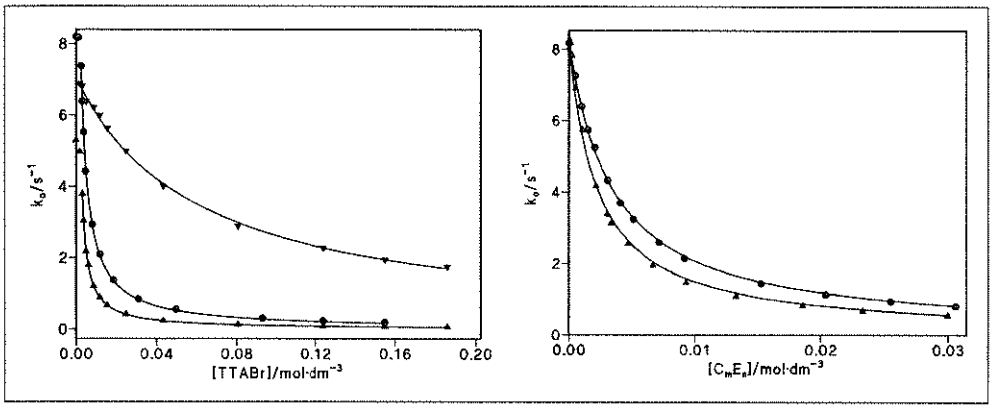
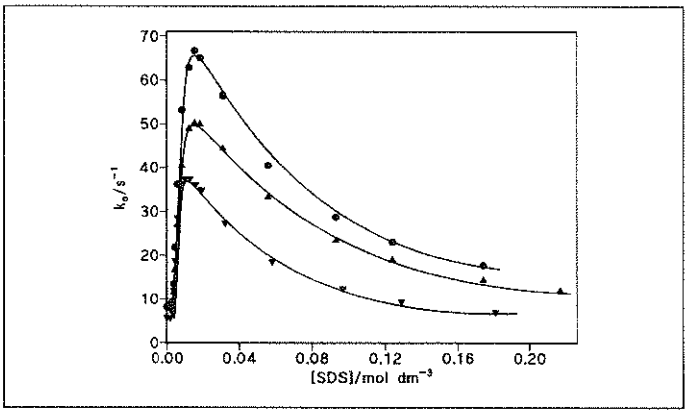


FIGURA 4
INFLUENCIA DE LA [SDS] EN LA HIDRÓLISIS ÁCIDA DE (•)NITRITO DE 1-FENIL-ETILO, (▲)NITRITO DE CICLOHEXILO Y (▼)NITRITO DE N-HEXILO A 25 °C Y 0.013 M DE HCl

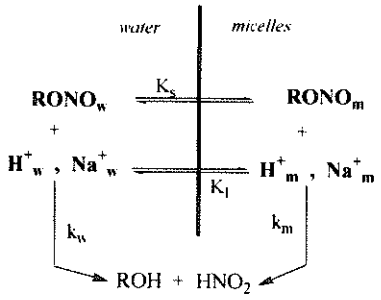


Al tratarse de micelas no-reactivas, los efectos cinéticos pueden ser de dos tipos. (i)efecto del medio, el microentorno micelar tiene caracteristicas diferentes del medio acuoso, es menos polar, y (ii)efecto de la concentración, cuando los dos reactivos (en el caso que nos ocupa, el RONO y H^+) se encuentran en microentornos diferentes (diferente hidrofobicidad) o se concentran en el pequeño volumen de la micela. Como norma general de comportamiento, se establece que las micelas catiónicas inhiben la reacción entre un sustrato, S, hidrofóbico y un cation, H^+ en este caso, como consecuencia de la separación entre los dos reactivos, pues las repulsiones electrostáticas impiden que el catión se concentre en la interfase micelar; el mismo tipo de comportamiento se observa con micelas no-iónicas, cuya interfase micelar –poco polar– excluye la presencia tanto de cationes como de aniones; por el contrario, las atracciones electrostáticas entre la superficie de carga negativa de una micela aniónica y los cationes reactivos de una reacción –H^+ en nuestro ejemplo- produce un aumento considerable en la concentración de ambos reactivos, y la velocidad de la reacción aumenta proporcional a la hidrofobicidad de S. No obstante, si los contraiones del surfactante son no-reactivos (por ej. Na^+ en una reacción de hidrólisis ácida) la competición entre Na^+ y H^+ por la superficie de la micela, disminuye la concentración de iones reactivos en la micela al aumentar la concentración de surfactante, a lo que se añade la dilución del S en la pseudofase micelar al aumentar el número de micelas. La consecuencia de estos procesos son las curvas de campana que recoge la fig. 4.

El tratamiento cuantitativo se lleva a cabo por aplicación del modelo simple de la pseudofase (SPM) o del modelo de la pseudofase con intercambio iónico (SPIE). El modelo de la pseudofase simple considera la distribución de los sustratos hidrofóbicos entre las pseudofases acuosa y micelar con diferentes constantes de reacción en ambas pseudofases. Para el sistema que venimos considerando, en presencia de micelas catiónicas y no-iónicas, dado que la $[H^+]$ en al pseudofase micelar es despreciable, solamente liene lugar la reacción en la pseudofase acuosa, obteniéndose a partir del esquema 4, la ec. (4) que ajusta perfectamente los datos de la fig. 3. En presencia de micelas aniónicas de SDS, es necesario introducir el equilibrio de intercambio iónico, K_I, entre los iones reactivos, H^+, y los contraiones del surfactante, Na^+. Además, dado que la $[H^+]$ en la interfase micelar no es despreciable, principalmente a bajas concentraciones de surfactante (en cuya situación $[H^+]>>[Na^+]$), es necesario introducir la etapa de reacción en la pseudofase micelar, k_m. El tratamiento cuantitativo conduce a la ec. (5).

Reactividad en ciclodextrinas. El efecto de las disoluciones acuosas de ciclodextrinas en las reacciones orgánicas puede clasificarse de dos tipos: catálisis no-covalente y catálisis covalente (Iglesias, 2006; 1). El esquema general de reacción se recoge en el Esquema 5, en el que S representa el reactivo orgánico, K_c la correspondiente constante de estabilidad de los complejos de inclusión S·CD, k_u la constante cinética de la reacción no catalizada y k_c la constante de reacción catalizada. Esta última se aproxima a cero en aquellos procesos de catálisis no covalente y es mayor que k_u en procesos considerados de catálisis covalente.

ESQUEMA 4
ETAPAS DE LA HIDRÓLISIS ÁCIDA EN MICELAS



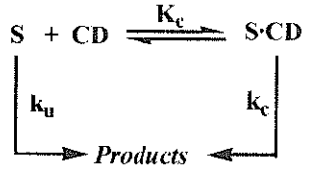
$$k_o = \frac{k_w [H^+]}{1 + K_s [Dn]} \quad (4)$$

$$k_o = \frac{k_w [H^+] + (k_m K_S - k_w) m_H [Dn]}{1 + K_s [D_n]} \quad (5)$$

$$m_H = \frac{[H^+]}{[Dn]} \quad \text{con } [Dn] = [surfac] - cmc$$

En el primer grupo se encuadran aquellas reacciones en las que el sustrato orgánico no forma enlaces covalentes con la ciclodextrina. La cavidad de la CD ofrece un nuevo microentorno para el reactivo hidrofóbico que además ha de ofrecer complementariedad geométrica (tamaño y forma) a la cavidad del host. La conclusión general se traduce en que, para reacciones unimoleculares, se observará catálisis no-covalente cuando la reacción transcurra a mayor velocidad en medios de menor polaridad; por el contrario, en reacciones bimoleculares, siempre se observará una inhibición al añadir ciclodextrinas al medio de reacción, pues el reactivo encapsulado en la cavidad de la ciclodextrina está protegido del ataque del otro.

ESQUEMA 5
MECANISMO DE REACCIÓN EN PRESENCIA DE CDS



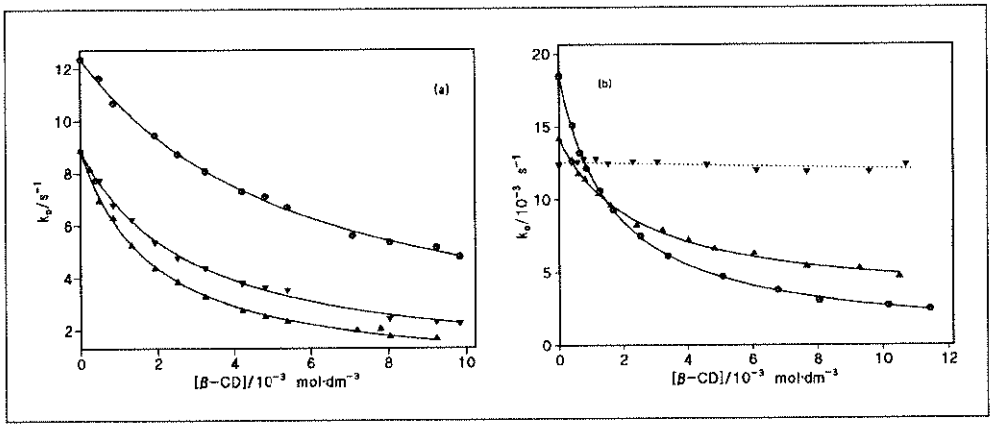
$$k_0 = \frac{k_u + K_c k_c [CD]}{1 + K_c [CD]}$$

Este tipo de efecto es el que se observa en la hidrólisis ácida de nitritos de alquilo, que son sustratos hidrofóbicos que forman complejos de inclusión no reactivos con las ciclodextrinas, por lo que se observará una inhibición de magnitud dependiente de la estructura molecular del nitrito de alquilo y de la conformación que adopte el complejo de inclusión (Iglesias, 1998). La fig. 5 muestra resultados obtenidos de la influencia de CDs en la hidrólisis ácida de nitritos de alquilo de estructura variable. Cómo podemos observar, el efecto de las CDs en esta reacción bimolecular es una inhibición cuya magnitud depende del valor de la constante de estabilidad del complejo, pero también

de la estructura molecular de S. Con relación a este último aspecto, queremos destacar los resultados obtenidos con el 2-etoxietilnitrito que, a pesar de formar complejos de inclusión, no se observa efecto de la ciclodextrina en la velocidad de hidrólisis.

En el segundo grupo de catálisis covalente se incluye la hidrólisis alcalina de nitritos de alquilo. El sustrato, S, forma complejos de inclusión con la CD por medio de verdaderos enlaces covalentes. En este caso, la reacción transcurre a través de un mecanismo del tipo Michaelis-Menten, y el efecto catalítico observado se dice que simula la "catálisis enzimática". En medio alcalino, el grupo –OH secundario de la ciclodextrina se ioniza ($pK_a \sim 12$); por lo que, este ion alcóxido, un nucleófilo de menor dureza que el OH^-, puede reaccionar con el sustrato complejado si la conformación es favorable.

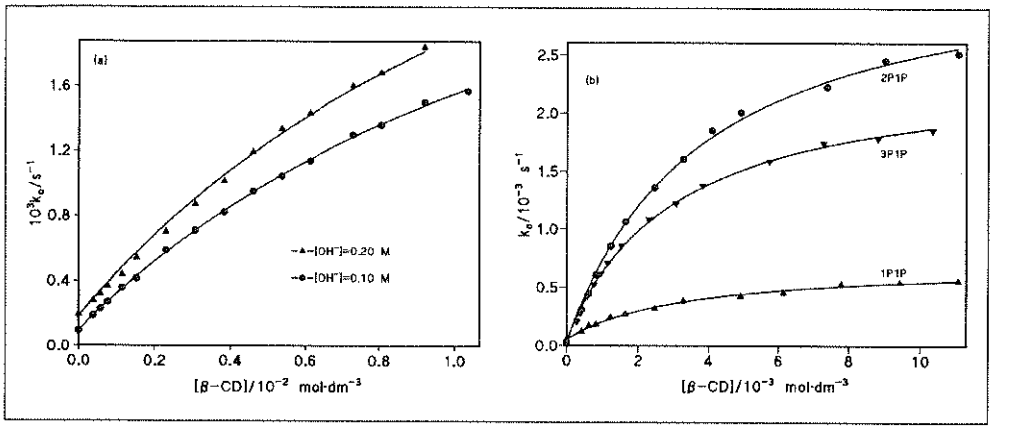
FIGURA 5
VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE PSEUDO-PRIMER ORDEN, k_ψ, OBTENIDA EN LA HIDRÓLISIS ÁCIDA DE NITRITOS DE ALQUILO EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ß-CICLODEXTRINA PARA (A)25 °C Y DISOLUCIONES ACUOSAS DE HCL (0.014M) DE (•)*t*-BUTIL NITRITO, (▼)1-FENILETIL NITRITO Y (▲)CICLOHEXIL NITRITO; (B)25 °C Y DISOLUCIONES ACUOSAS DE ACÉTICO-ACETATO 0.020 M pH 4.9 DE (▼)2-ETOXIETIL NITRITO, (▲)3-FENIL,1-PROPIL NITRITO Y (•)2-FENIL,2-PROPIL NITRITO



La hidrólisis básica de nitritos de alquilo es un proceso lento, a diferencia de lo observado con sus homólogos los ésteres carboxílicos. La presencia de ß-ciclodextrina produce un aumento muy acusado en la velocidad de la hidrólisis alcalina de nitritos de alquilo. La magnitud del efecto depende, no sólo del carácter hidrofóbico del nitrito de alquilo, sino de la estructura molecular del mismo. La fig. 6 muestra resultados típicos.

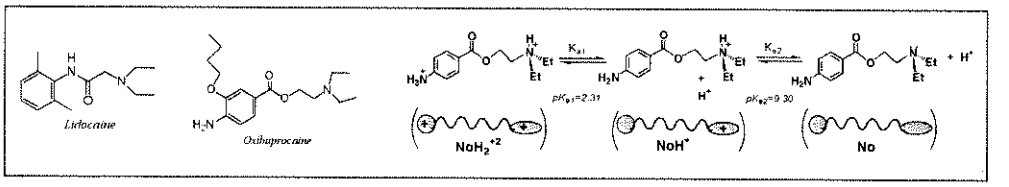
Los compuestos orgánicos utilizados como anestésicos locales poseen estructuras del tipo que se recoge en el esquema 7. Su acción está relacionada con su capacidad para bloquear los canales de Na^+ de las membranas biológicas, impidiendo, así, la transmisión de estímulos. Presentan la característica de reunir en la misma molécula un grupo amino primario (o secundario), y otro terciario enlazados por medio de,

FIGURA 6
VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE PSEUDO-PRIMER ORDEN OBTENIDA EN LA HIDRÓLISIS ALCALINA DE NITRITOS DE ALQUILO EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ß-CICLODEXTRINA; (A)2-ETOXIETIL NITRITO A DIFERENTES [OH-] Y (B)IDÉNTICAS CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA (•)2-FENIL,1-PROPIL NITRITO, ( )3-FENIL,1-PROPIL NITRITO Y ( )1-FENIL,1-PROPIL NITRITO



al menos, un anillo aromático y un grupo éster o amido. Las condiciones ácidas del medio de disolución modifican la naturaleza eléctrica de la molécula: neutra, cation, dication, lo cual repercute de manera decisiva en las interacciones con el disolvente modulando su carácter hidrofóbico/hidrofílico, cuyo parámetro resulta determinante en la formación de complejos de inclusión con ciclodextrinas. Así, sin variar la estructura del sustrato huésped, se hace posible el análisis de las interacciones intermoleculares en un amplio espectro. Por otra parte, el grupo amino primario (o secundario) es un grupo nitrosable en medio ácido. Las posibilidades mecanicistas de las reacciones de nitrosación, en el ámbito científico del avance del conocimiento, son extraordinarias por la cantidad de conceptos que se pueden analizar. Del mismo modo, el grupo éster sufre hidrólisis en medios alcalinos, lo que hace posible el estudio de la estabilidad del complejo en estas condiciones, en las que, por ejemplo, las ciclodextrinas son receptores con carga negativa.

ESQUEMA 7
ESTRUCTURAS MOLECULARES DE LIDOCAINA, OXIBUPROCAINA Y EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE DE LA NOVOCAINA



La especial naturaleza de estas moléculas hace posible el estudio de los procesos de asociación a ciclodextrinas por medio de diferentes técnicas. En la investigación reciente (Iglesias 2006) con novocaína hemos empleado la fluorescencia estática en todo el intervalo de acidez analizado; la conductividad eléctrica en medio neutro en ausencia de otros aditivos al medio; la espectroscopia UV-Vis se ha aplicado en medio ácido fuerte; en medio ácido moderado (disoluciones reguladoras de ácido acético-acetato) se ha estudiado la complejación a través de la cinética de nitrosación del grupo amino primario, mientras que, en medio alcalino, se ha realizado el estudio cinético de la reacción de hidrólisis del grupo éster. La metodología que se ha aplicado en el análisis cuantitativo de los resultados depende de cada situación experimental. No obstante, los resultados obtenidos son independientes de la técnica utilizada y del método de análisis. La conclusiones fundamentales de este estudio se pueden resumir diciendo que únicamente la forma neutra y la forma catiónica (grupo amino terciario protonado) forman complejos de inclusión con la β-CD y que la mayor estabilidad de los complejos de inclusión se observa cuando receptor y sustrato ("host" y "guest") son moléculas neutras, en otras palabras, cuando las interacciones de ambas moléculas con el disolvente –agua– son menos importantes.

3. CONCLUSIONES

A lo largo de esta contribución se ha pretendido dar una idea de la Química Supramoleclar y su aplicación en catálisis química. La presentación de algunos ejemplos concretos nos permite concluir que los medios microheterógeneos, formados por disoluciones acuosas de entidades supramoleculares, como micelas, ciclodextrinas, micelas inversas, dendrímeros,..., ofrecen novedosas posibilidades en el estudio mecanicista de reacciones de interés. Los estudios cinéticos en estos medios hacen posible la modulación de la velocidad de las reacciones, que siguiendo diferentes situaciones, se puedan considerar mecanismos de catálisis covalente, efectos del disolvente por alteración del microentorno de los reactivos, o efectos conformacionales y/o estéricos que catalizan o inhiben reacciones intra- o intermoleculares cuando los centros reactivos de dos sustratos se fuerzan a permanecer juntos en el interior de la entidad supramolecular o, por el contrario, se mantienen separados anulando su interacción. La aplicación de los medios microheterogéneos en estudios de reactividad amplia las posibilidades de análisis mecanicista, del estudio de reacciones entre sustratos de muy diferente naturaleza químico-física y, en definitiva, se presenta como una poderosa herramienta para una ampliación del conocimiento en numerosos conceptos químico-físicos.

Agradecimientos

Quiero manifestar mi especial agradecimiento al Prof. F. Sánchez Burgos, de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla por haber hecho posible mi participación en la sesión "Los Martes de la Academia" que con tanto acierto organiza la Real Academia Sevillana de Ciencias. Se agradece también la ayuda económica recibida a lo largo de los años por el Ministerio de Educación y Ciencia (CTQ2005-07428) y Xunta de Galicia sin la que no sería posible la realización de esta investigación.

4. BIBLIOGRAFÍA

IZATT, R.M. (2007), Charles J. Pedersen: Innovator in macrocyclic chemistry and co-recipient of the 1987 Nobel Price in Chemistry", *Chem. Soc. Rev.* 36: 143-147.

SHERMAN J.C. (2007), Dohanld J. Cram. *Chem. Soc. Rev.* 36: 148-150.

LEHN, J.-M. (2007), From supramolecular chemistry towards constitucional dynamic chemistry and adaptive chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 36: 151-160.

HAMILTON, T.D.; MACGILLIVRAY, L.R. (2004), "Self-assembly in biochemistry". In Encyclopedia of supramolecular Chemistry. Steed, J. W. and Atwood, J. L. (Eds.). Marcel Dekker. New York, pgs. 1257-1262.

VÖGTLE, F. (1991). *Supramolecular Chemistry,* J. Wiley&Sons, Chichester, England.

BUNTON, C. A. (1991), *Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Systems,* M. Grätzel and L. Kalyanasundaram, Eds. New York: Dekker. p. 13.

STEED. J.W., ATWOOD. J.L. EDS. (2000), *Supramolecular Chemistry*, J. Wiley&Sons. Chicherter: UK.

ATWOOD. J.L.; DAVIES, J.E.D.; MACNICOL, D.D. Eds. (1984) *Inclusion Compounds*, vol. 3. Academic Press.

WILLIAMS, D.L.H. (2004) *Nitrosation reactions and the chemistry of nitric oxide*. Elsevier B. V., Amsterdam.

IGLESIAS, E. (2004), Application of organized microstructures to study keto-enol equilibrium of ß-dicarbonyl compounds, Curr. Org. Chem., 8, 1-24.

IGLESIAS, E.; CASADO, J. (2002), Mechanism of hydrolysis and nitrosation reactions of alkyl nitrites in various media, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 21(1), 37-78.

IGLESIAS, E.; GARCÍA-RÍO, L.; LEIS, J.R.; PEÑA, M.E. (1993), Rate of hydrolysis and transfer free energies of aliphatic alkyl nitrites at micellar interfaces. A kinetic study, *Langmuir, 9,* 1263-1268.

IGLESIAS, E.; GARCÍA-RÍO, L.; LEIS, J.R.; PEÑA, M.E: WILLIAMS, D.L.H. (1992) Evidence for concerted acid hydrolysis of alkyl nitrites *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2, 1673-1679.

IGLESIAS-MARTÍNEZ, E. (2006). Cyclodextrins in nitrosation chemistry. In *Advances in Chemistry Research.* Vo. 1, Gerard, F. L. Ed. Nova Science Publishers: New York. p. 1-44.

IGLESIAS, E. (1998) Cyclodextrins as enzyme models in nitrosation and in acid-base catalysed reactions of alkyl nitrites *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 13057-13069.

IGLESIAS, E. (2006), Inclusion complexation of novocaine by ß-cyclodextrin in aqueous solutions, *J. Org. Chem.*, 71, 4383-4392.

VIBRACIONES LOCALIZADAS NO LINEALES Y VELOCIDAD DE REACCIÓN EN LA MICA MOSCOVITA

Por el Dr. D. Juan Francisco Rodríguez Archilla,
Catedrático de la Universidad de Sevilla.
Conferencia correspondiente al Ciclo sobre
"Reacciones en condiciones de geometría restringida",
pronunciada el 13 de marzo de 2007

Resumen

Las transformaciones reconstructivas de algunos silicatos laminares como la mica moscovita tiene lugar a una temperatura mucho menor que la esperada. Nosotros proponemos una explicación basada en la existencia de vibraciones localizadas, llamadas breathers, en el plano de iones de potasio. Construimos un modelo para el que encontramos los parámetros relevantes mediante experimentación. A continuación, calculamos las frecuencias y energías de los breathers, realizamos simulaciones numéricas y modificamos la teoría existente para la estadística de breathers. Obtenemos un buen acuerdo entre la teoría modificada y las observaciones numéricas. El resultado es que hay un número de breathers con energía por encima de la energía de activación, que es lo suficientemente grande para explicar la velocidad de reacción experimental.

Reconstructive transformations of some layered silicates as mica muscovite take place at much lower temperatures than expected. We propose an explanation based on the existence of localized vibrations, called breathers, within the potassium layer. We construct the model and find the values of the relevant parameters through experimentation. Then, we calculate the frequencies and energies of the breathers, perform numerical simulation and modify the existing theory for breather statistics. We obtain good coherence between the modified theory and the numerical observations. The result is that there is a number of breathers with energy above the activation energy, which is large enough to explain the experimental reaction rate.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Transformaciones reconstructivas y breathers

Los silicatos laminares pueden experimentar transformaciones reconstructivas cuando se les introduce en una solución con iones pesados como, por ejemplo, el

lutecio. En la naturaleza se necesitan muchos años para que sucedan, pues debe romperse el enlace entre el silicio y el oxígeno que es extremadamente fuerte. En el laboratorio se pueden conseguir en días utilizando temperaturas más altas, del orden de 1000 C. Recientemente, se han obtenido a temperaturas mucho más bajas (300 C) (Alba & al., 2001; Becerro & al., 2003), que denominamos *Transformaciones Reconstructivas a Baja Temperatura* (TRBT). El ejemplo que vamos a estudiar con más detalle corresponde a la mica moscovita. Cuando la mica se mantiene en solución de lutecio durante tres días a 300 K, el 36 % de la misma se transforma en disilicato de lutecio. Las estructuras de ambos materiales se pueden ver en las figuras 1 y 2.

FIGURA 1
CELDA UNIDAD DE LA MICA MOSCOVITA. LOS CÍRCULOS REPRESENTAN LOS IONES DE POTASIO QUE FORMAN EL PLANO CATIÓNICO ENTRE CAPAS
(a = 5,19 A; b = 9,02 A; c = 20,0 A; ß = 95,7°)

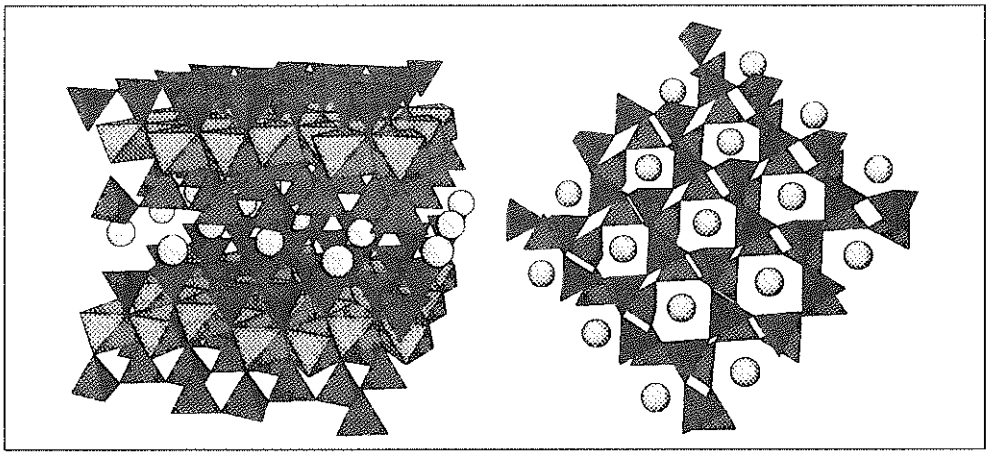
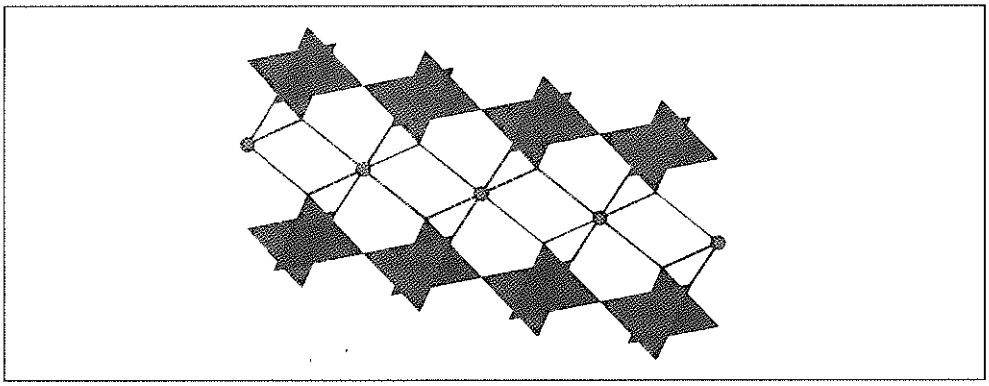


FIGURA 2
ESTRUCTURA DEL DISILICATO DE LUTECIO. LOS CÍRCULOS REPRESENTAN LOS IONES DE POTASIO



No se ha podido encontrar ninguna explicación para estos resultados hasta la propuesta en Archilla & al. (2006, 2008), consistente en que la existencia de vibraciones localizadas, llamadas *breathers* (MacKay & Aubry, 1994) es la responsable de las transformaciones reconstructivas a baja temperatura. Dicha tesis es la que exponemos en esta conferencia.

Previamente, en esta introducción revisaremos conceptos básicos sobre osciladores y fonones, para introducir adecuadamente el concepto de breather.

1.2. El oscilador no lineal aislado

El oscilador lineal es bien conocido, la energía potencial es de la forma armónica $V = 1/2\ \omega_o^2 x^2$, suponiendo masa unidad m=1, que da lugar a la ecuación dinámica $\ddot{x} = -\omega_o^2\ x$. Sus soluciones son de la forma $x = A\cos(\omega_o t + \phi_0)$ y su frecuencia de oscilación ω_o no depende de la amplitud de oscilación o de la energía.

El oscilador no lineal con la misma frecuencia de oscilaciones pequeñas ω_o corresponde a un potencial $V(x)$ con la misma curvatura $V''(x)$ en $x = 0$ que el oscilador lineal, siendo $\omega_o^2 = -V''(0)$. El oscilador no lineal puede ser *duro* si su frecuencia ω_b aumenta con la energía o *blando* si ω_b disminuye con la misma. Si el potencial es simétrico entonces el potencial duro $V(x)$ crece más deprisa que el potencial armónico y el blando lo hace más lentamente. Por ejemplo

$$V(x) = \frac{1}{2}\,\omega_o^2 x^2 + \frac{1}{4}\,x^4$$

es duro y

$$V(x) = \frac{1}{2}\,\omega_o^2 x^2 - \frac{1}{4}\,x^4$$

es blando. En la Figura 3 se puede ver tanto el potencial como la dependencia de la frecuencia con la energía. Si $V(x)$ es asimétrico entonces la propiedad de dureza o blandura es menos evidente por simple observación. Por ejemplo:

$$V(x) = \frac{1}{2}\,w_o^2 x^2 - \frac{1}{3}\,ax^3$$

es blando. Además la soluciones del oscilador no lineal ya no tendrán una sola frecuencia, sino la frecuencia lineal con todos sus múltiplos, aunque lógicamente con amplitud decreciente con el orden del múltiplo. Un potencial también puede ser mixto, por ejemplo, veremos que el potencial correspondiente a las vibraciones del potasio en la mica es de la forma $V(x) = D(1 - \exp(-bx^2)) + \gamma x^6$, blando para x pequeños y luego duro. En este caso la frecuencia disminuye inicialmente con la energía y después aumenta, como puede verse en la figura 4.

FIGURA 3
IZQUIERDA: POTENCIAL ARMÓNICO (LÍNEA CONTINUA), POTENCIAL BLANDO (PUNTOS) Y DURO (LÍNEA DISCONTINUA). DERECHA: DEPENDENCIA DE LA FRECUENCIA CON RESPECTO A LA ENERGÍA (IGUAL CÓDIGO)

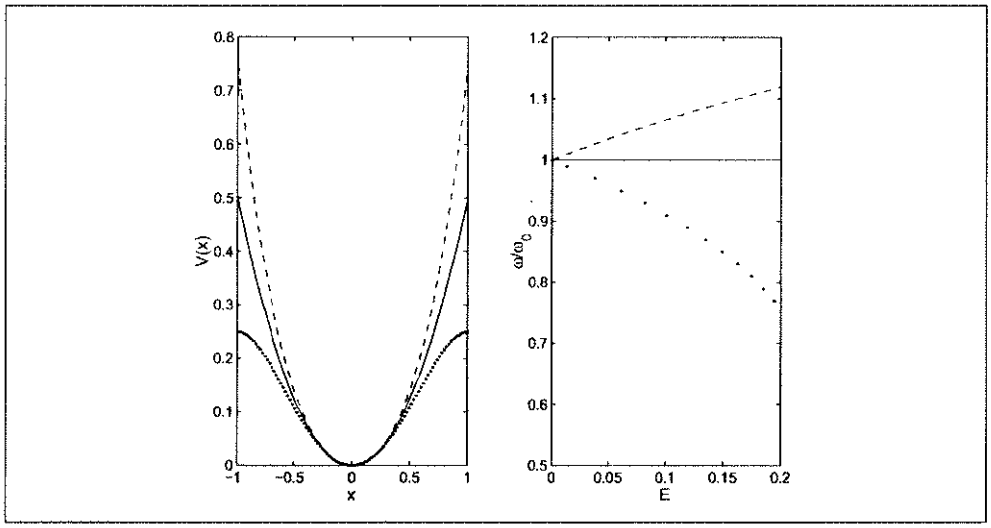
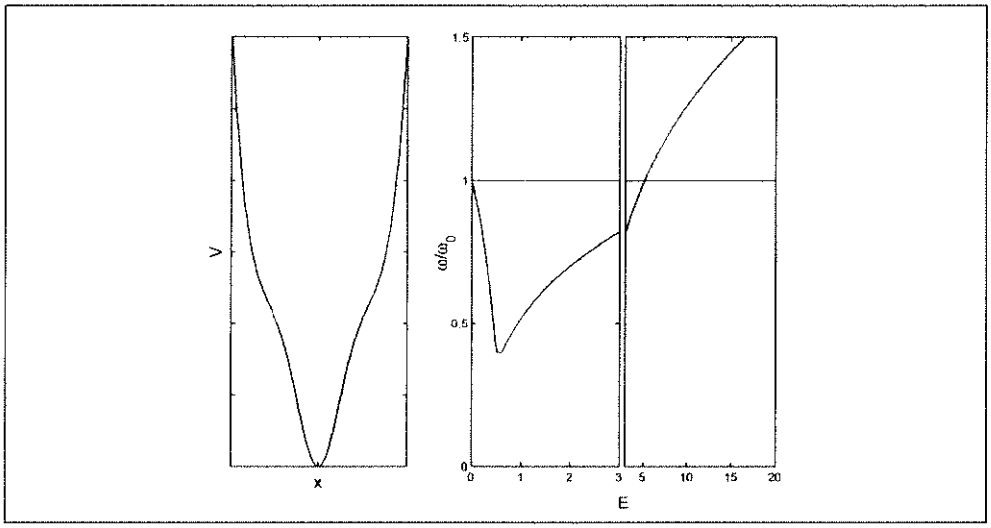


FIGURA 4
IZQUIERDA: POTENCIAL CORRESPONDIENTE A LAS VIBRACIONES DEL POTASIO EN LA MICA. DERECHA: DEPENDENCIA DE LA FRECUENCIA CON RESPECTO A LA ENERGÍA, NÓTESE EL CAMBIO DE ESCALA EN EL EJE *x*. UNIDADES ARBITRARIAS SALVO ω/ω_0



1.3. Redes de osciladores lineales: fonones

Supongamos una red de N osciladores acoplados en una dimensión, cuyas ecuaciones dinámicas son:

$$\ddot{u}_n + V'(u_n) + \varepsilon(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) = 0$$

El potencial $V(u_n)$ se denomina potencial local u *on-site*. Si está ausente, el sistema anterior de denomina de Fermi-Pasta-Ulam (FPU), si está presente, el sistema se denomina de Klein-Gordon (KG). Si $V(u_n)$ es armónico, es decir

$$V(u_n) = \frac{1}{2}\omega_o^2 u_n^2 \quad \text{y} \quad V'(u_n) = \omega_o^2 u_n ,$$

el sistema es lineal y sus soluciones son bien conocidas matemáticamente. Se denominan fonones y vienen dadas (con condiciones de contorno periódicas) por $u_n(t) = A\cos(w_q t + qn)$ siendo q el número de onda de valor $q = 2\pi m/N = 0,1...,N-1$. Las frecuencias correspondientes son $\omega_q^2 = w_o^2 + 4\varepsilon \text{sen}^2(q/2)$. En la Figura 5 se pueden ver dos fonones con distinto número de ondas.

Los fonones tienen dos propiedades importantes: a) Son extensos, es decir, todos los osciladores vibran con la misma amplitud A; b) Sus frecuencias forman una banda.

La banda de frecuencias de los fonones: a) Es cuasicontinua si el número de osciladores es grande; b) Está acotada por arriba, debido a que el sistema es discreto; c) Si el sistema es FPU, la frecuencia mínima es 0 y el espectro se denomina *acústico*; d) Si el sistema es de Klein-Gordon, la banda de frecuencias está acotada por abajo y el espectro se denomina *óptico*.

Si se consideran otras condiciones de contorno o si el sistema de osciladores tiene dos o más dimensiones, las soluciones son algo más complicadas pero las propiedades básicas de los fonones y de su banda de frecuencias siguen siendo las mismas.

Si se perturba uno o varios osciladores en una red lineal, la perturbación se extiende por toda la red y la energía inicial se distribuye entre los fonones.

1.4. Breathers

Si la red es no lineal, por ejemplo en el potencial local $V(u_n)$, siguen existiendo los fonones, pero solamente para pequeñas oscilaciones en que la aproximación lineal del potencial es válida. Si se introduce una perturbación localizada, por ejemplo, en un único oscilador, y ésta es lo suficientemente grande, parte de la energía se mantiene en forma de vibración localizada y parte es emitida en forma de fonones. Existen soluciones que no radian energía, que se pueden obtener perturbando adecuadamente una partícula y las vecinas próximas. Estas vibraciones son localizadas y las denominamos *breathers*. Las condiciones para su existencia son: a) Que el sistema sea no lineal; b) Que su

frecuencia y sus múltiplos no estén dentro de la banda de fonones, pues de lo contrario éstos serían excitados y se llevarían su energía.

La frecuencia de los breathers se encontrará por debajo de la banda de fonones si el potencial local es blando y por encima si este es duro. Si es mixto la situación es más compleja. En la figura 9 se puede observar la dependencia de la frecuencia con respecto a la energía para los breathers en la mica muscovita.

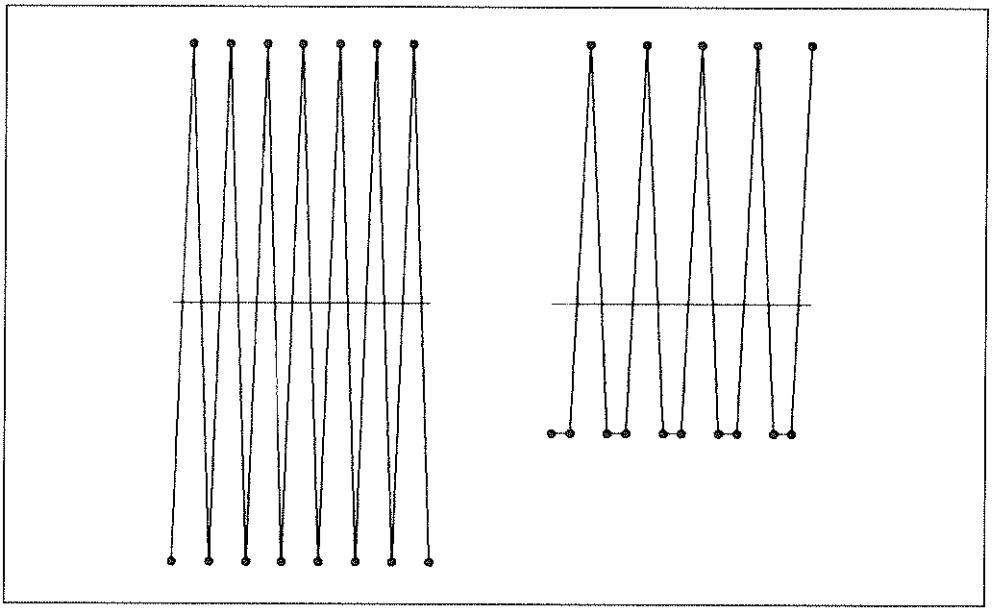
Se pueden obtener breathers móviles perturbando adecuadamente un breather estacionario. Sin embargo, los breather móviles radian continuamente y acaban desapareciendo o parándose, si bien su vida puede ser muy larga.

1.5. Teoría del estado de transición

La teoría del estado de transición establece que en una reacción química debe formarse un estado de transición con mayor energía que los reactivos para que pueda tener lugar la reacción (Moore, 1983). La energía de activación E_a es la altura de la barrera de energía que debe superarse. La velocidad de reacción es, por lo tanto, proporcional al número de modos de vibración o fonones con energía por encima de E_a. Este número es proporcional al factor de Boltzmann $\exp(-E_a/RT)$, es decir, a la fracción de fonones con energía por encima de E_a, dando lugar a la ley de Arrhenius:

$$k = A \exp(-E_a/RT), \tag{1}$$

FIGURA 5
EJEMPLOS DE FONONES EN UNA DIMENSIÓN



donde k es la constante de reacción y el factor pre-exponencial A se conoce como el factor de frecuencia.

Sin embargo, los breathers tienen una diferente estadística y, como veremos, pueden dar lugar a una violación aparente de la ley de Arrhenius.

1.6. Hipótesis de los breathers, objetivos y dificultades

La hipótesis que proponemos y que llamaremos la *hipótesis de los breathers* consiste en que la existencia de los breathers es la causa de la alta velocidad de reacción de algunas transformaciones reconstructivas o, lo que es equivalente, de la relativamente baja temperatura (del orden de 300 C en vez de 1000 C) a la que tiene lugar. Esto es debido a que tienen una estadística diferente a los fonones, por lo que aumenta considerablemente el número de modos de vibración que tienen energía por encima de la energía de activación. Además están localizados, por lo que pueden transferir más fácilmente energía a los enlaces que hay que romper.

Nuestros objetivos son: a) Calcular breathers en dos dimensiones en los planos de cationes de potasio en la mica moscovita; b) Obtener sus energías y ver si está es mayor que la energía de activación estimada; c) Ver si hay suficientes para producir un aumento en la velocidad de reacción del orden de la observada.

Las dificultades que se nos plantean son: a) Determinar el modo de vibración relevante; b) Construir el modelo; c) Obtener valores para los parámetros del modelo; d) Combinar las simulaciones numéricas y la teoría para el desarrollo de esta última; e) Estimar el aumento en la velocidad de reacción debido a la presencia de breathers.

2. MÉTODOS

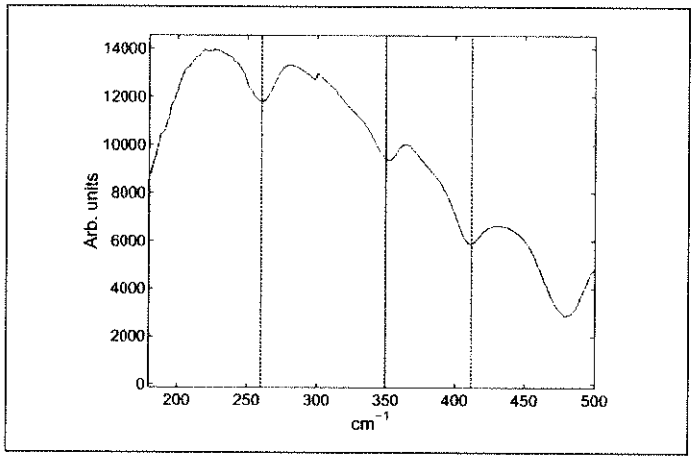
2.1. Modelo y parámetros

Hemos considerado vibraciones en la capa de cationes, donde los iones de potasio forman aproximadamente un red hexagonal (véase la Figura 1). Suponemos que las vibraciones son perpendiculares al plano de cationes. El modelo es clásico con Hamiltoniano:

$$H = \sum_{\vec{n}} \left(\frac{1}{2} m \dot{u}_{\vec{n}}^2 + V(u_{\vec{n}}) + \frac{1}{2} \kappa \sum_{\vec{n}' \in NN} (u_{\vec{n}} - u_{\vec{n}'})^2 \right), \tag{2}$$

donde m=39,1 amu es la masa de un cation de potasio, k es la constante elástica del enlace cation-cation, $V(u_{\vec{n}})$ es el potencial local debido a la interacción con los planos atómicos encima y debajo de la capa de cationes. Tomamos el valor de la constante elástica k como 10 ± 1 N/m según Lide (2007).

FIGURA 6
ESPECTRO DE INFRARROJO LEJANO PARA LAS MOSCOVITA



La frecuencia lineal del potencial local es conocida. En Diaz & al. (2000), se describe el espectro de infrarrojo de la mica moscovita desde 30 hasta 230 cm^{-1}. Una banda de 143 cm^{-1} se asigna a la vibración del K^+ perpendicular al plano de K^+, que corresponde por lo tanto a la frecuencia lineal del potencial. Para obtener más detalles del potencial no lineal

$$Vo = \frac{V''(0)}{m},$$

hemos realizado espectros de infrarrojo por encima de 200^{-1} cm en CNRS-LADIR[1]. Observamos bandas a 260, 350 and 420 cm^{-1} tal como se muestra en la figura 6 que asignamos, en principio, a transiciones de mayor orden de la misma vibración.

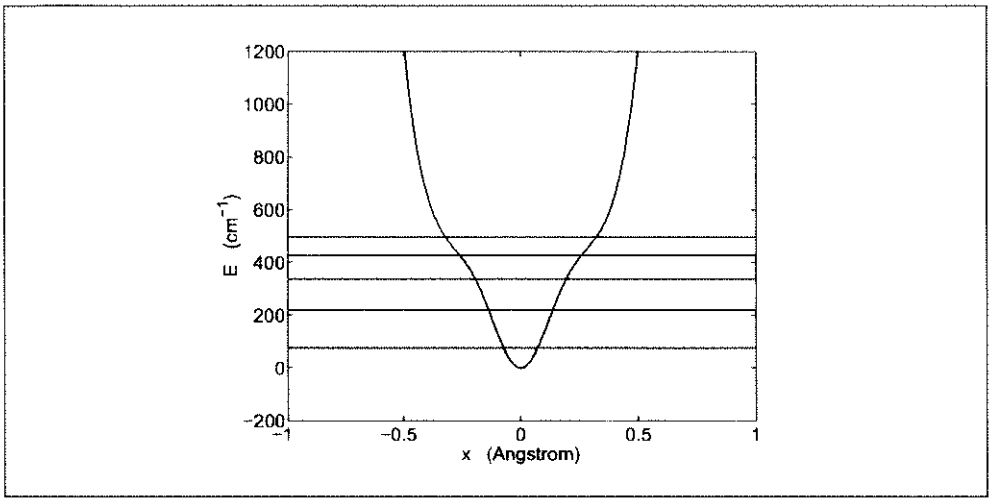
Hemos usado métodos numéricos para resolver la ecuación de Schrödinger para las vibraciones de los iones K^+, con un potencial que consiste en una combinación lineal de tres gaussianas y un polinomio de grado seis, con parámetros ajustables. De esta forma, es posible construir un potencial que se ajusta a las bandas observadas y a sus intensidades. Viene dado por:

$$V(u) = D(1-\exp(b^2u^2))+yu6, \qquad (3)$$

con D = 453,11 cm^{-1}, b^2 = 36,0023 $Å^{-2}$ y γ = 49884 $cm^{-1}Å^{-6}$. Para determinar el potencial, también se ha tenido en cuenta la limitaciones al desplazamiento que tiene el K^+ debido a la estructura de la mica moscovita. En la figura 7 se puede observar el potencial así como las bandas observadas y calculadas (indistinguibles en la escala de la figura).

1. Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité at CNRS-Thiais, Paris.

FIGURA 7
POTENCIAL LOCAL OBTENIDO PARA LAS VIBRACIONES DE LOS CATIONES DE POTASIO, OBTENIDO A PARTIR DE LAS BANDAS OBSERVADAS (LÍNEAS HORIZONTALES)



3. RESULTADOS

3.1. Breathers exactos en la mica moscovita

Con este modelo podemos obtener breathers con precisión de máquina, mediante el uso de métodos numéricos basados en el límite anticontinuo. Es decir, comenzando con un valor del parámetro de acoplo $k = 0$ y un único ion excitado, se puede obtener la solución exacta usando el método de Newton en el espacio de la frecuencia. Mediante métodos de continuación podemos obtener breathers para el valor físico de k. Llamaremos a estos breathers *breathers exactos*, para distinguirlos de los obtenidos en las simulaciones numéricas.

Debido a las características del potencial V, hay dos tipos de breathers, suaves y duros. Los perfiles de dos breathers blandos se muestran en la figura 8. Tanto los breathers duros como los blandos son simétricos y podemos calcular sus energías y frecuencias, que se muestran en la figura 9. La energía de activación que se estima para la transformación reconstructiva es de 100-200 KJ/mol o mayor (Putnis, 1992). Por lo tanto, puede verse que los breathers duros en este modelo tiene energía suficiente para pasar por encima de la barrera de energía de activación.

3.2. Breathers en simulaciones numéricas

Para obtener la estadística de los breathers numéricamente, en primer lugar, asignamos posiciones y velocidades al azar a un sistema de 50x50 iones con una

FIGURA 8
IZQUIERDA: DENSIDAD DE ENERGÍA PARA UN BREATHER CON FRECUENCIA $\nu_b = 0{,}97\ \nu_0$ Y ENERGÍA 25,6 kJ/mol. DERECHA: LO MISMO PARA UN BREATHER CON FRECUENCIA $\nu_b = 0{,}85\ \nu_0$ Y ENERGÍA 36,3 kJ/mol. NÓTESE QUE LA LOCALIZACIÓN ES MAYOR PARA FRECUENCIAS MÁS BAJAS. LAS UNIDADES EN LOS EJES *x* e *y* ESTÁN EN UNIDADES DE LA RED DE VALOR 5,2 Å, $\nu_0 = 167{,}5\ cm^{-1}$.

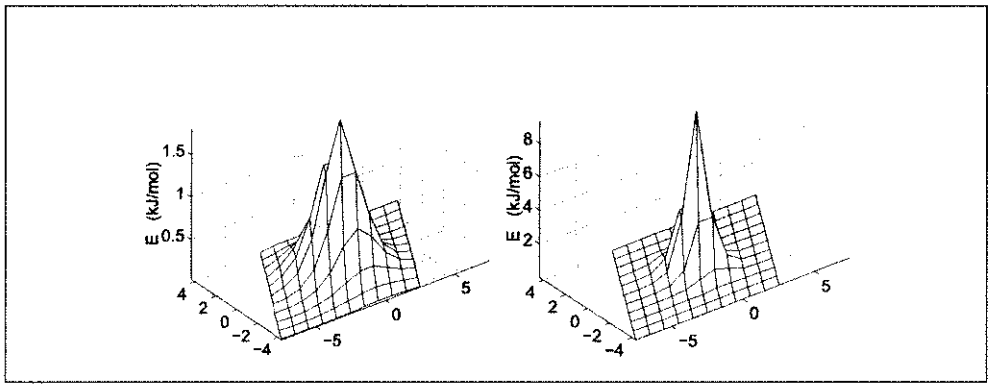
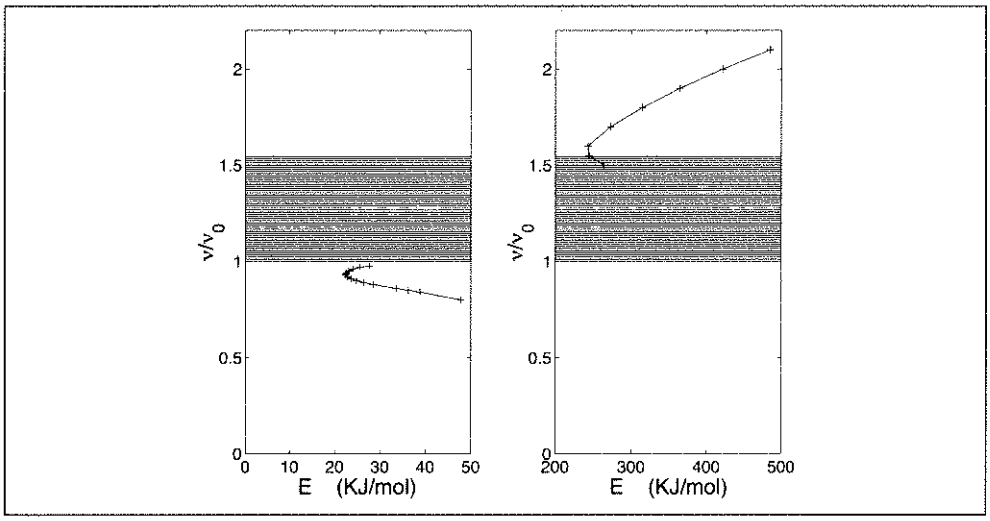


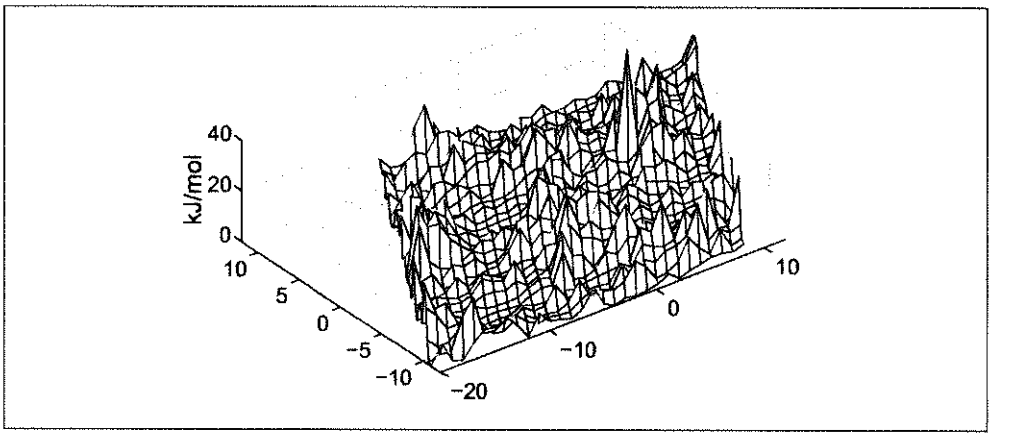
FIGURA 9
FRECUENCIA RELATIVA RESPECTO A LA ENERGÍA PARA LOS BREATHERS EN LA MICA MOSCOVITA, *BLANDOS* (IZQUIERDA) Y *DUROS* (DERECHA). NÓTESE LAS DIFERENTES ESCALAS DE ENERGÍA. TAMBIÉN SE MUESTRA LA BANDA DE FONONES. ν_0=167.5 cm^{-1} ~$5 \cdot 10^{12}$



energía dada. Después de un cierto tiempo de evolución el sistema está en equilibro térmico, pero es difícil distinguir a los breathers del mar de fonones que los rodean. En segundo lugar, enfriamos el sistema, provocando que los fonones desaparezcan pero los breathers permanecen. Repetimos el procedimiento varios cientos de veces, calculamos las energías de los breathers y obtenemos el número medio de breathers y

su distribución de energía. En la figura 10 se muestra un ejemplo de la distribución de densidad de energía después de alcanzado el equilibrio térmico. La figura 11 muestra el breather que resulta después del proceso de enfriamiento. Los breathers no pueden perder energía debido a que su frecuencia se encuentra fuera de la banda de fonones, por lo que no hay fonones que puedan transportarla. A partir de los datos numéricos podemos calcular, entre otras magnitudes, el número medio de breathers por sitio $\langle n_b \rangle$, que es del orden de 10^{-3}.

FIGURA 10
DENSIDAD DE ENERGÍA EN EL MODELO DE LA MOSCOVITA EN EQUILIBRIO TÉRMICO. LAS UNIDADES EN LOS EJES *x* E *y* ESTÁN EN UNIDADES DE LA RED



3.3. Estadística de breathers

Los breathers tienen un estadística diferente a la de los fonones, pues tienden a poblar en exceso las energía altas (Piazza & al., 2003). En esta referencia se desarrolla una teoría heurística para la estadística de los breathers, que se basa en las siguientes hipótesis:

- Los breathers en dos dimensiones tienen una energía mínima Δ. Esta propiedad es un hecho establecido probado en Flach & al. (1997).
- Los breathers se crean mediante un mecanismo de activación, por lo que la velocidad de creación es proporcional a $\exp(-E/RT)$.
- Los breathers grandes tienen vidas más largas que los pequeños, según ha sido observado en números experimentos numéricos. Se propone una velocidad de destrucción de la forma $1/(E-\Delta)^z$, donde z es un parámetro a determinar a partir de los datos numéricos.
- En el equilibro térmico, las velocidades de creación y destrucción de breathers son iguales para cada valor de la energía E. Es decir $\exp(-E/RT) = CP_b(E)$ /

$(E-\Delta)^z$, siendo C una constante independiente de la energía, y $P_b(E)dE$ la probabilidad de existencia (o fracción media) de breathers con energía entre E y $E + dE$.

A partir de estas hipótesis se obtienen los siguientes resultados:

La energía media por ion viene dada por:

$$<E> = \Delta + (z+1)K_B T \tag{4}$$

siendo k_B la constante de Boltzmann.

La densidad de probabilidad $P_b(E)$ resulta ser:

$$P_b(E) = \frac{\beta^{z+1}}{\Gamma(z+1)} (E-\Delta)^z \exp[-\beta(E-\Delta)], \tag{5}$$

con $\beta = 1/k_B T$.

La probabilidad acumulada $C_b(E)$, es decir, la probabilidad de que un breather tiene energía mayor que o igual a E, viene dada por:

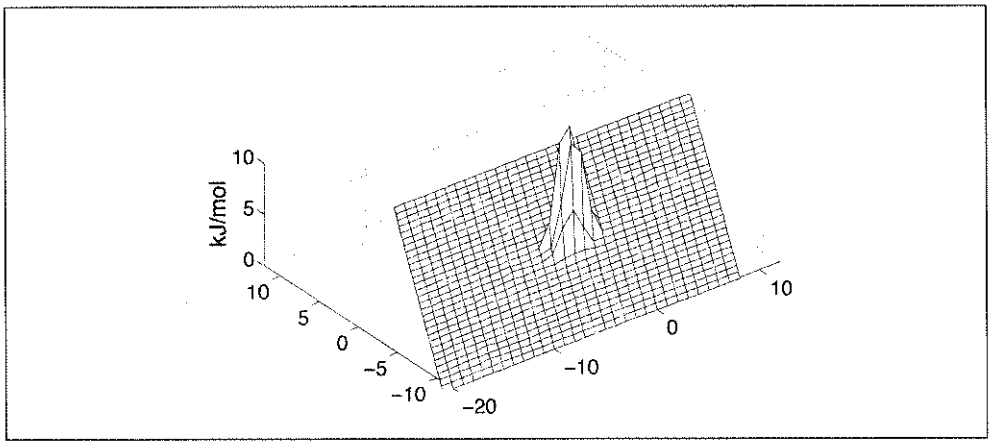
$$C_b(E) = \frac{\Gamma(z+1,\beta(E-\Delta))}{\Gamma(z+1)}, \tag{6}$$

donde $\Gamma(z+1,x) = \int_x^\infty y^z \exp(-y)dy$ es la primera función de Gamma incompleta.

Como ejemplo, la figura 12 muestra $P_b(E)$ y $C_b(E)$ para los breathers con Δ=20 kJ/ mol y z=2 y las magnitudes equivalentes para los fonones. Para energía altas, los valores mayores de $C_b(E)$ rápidamente compensan la cantidad menor de breathers que de fonones (del orden de 10^{-3}). Aunque la extrapolación de $C_b(E)$ para energía altas debe hacerse con cuidado y se hace necesaria una teoría más elaborada, permanece el hecho básico de que los breathers tienden a poblar estados con mayor energía que los fonones.

Sin embargo, la distribución de breathers obtenida numéricamente no se puede ajustar a la teoría con el único parámetro ajustable z. Esto resulta evidente a partir de las observación detallada de la figura 11. En ella se puede ver que el breather no es un breather simétrico sencillo, sino un breather múltiple, es decir, con varios iones que tienen energías similares. En otras simulaciones obtenemos diferentes tipos de multibreathers o bien breathers sencillos con diferentes simetrías o sin simetría. Es decir, hay un *zoo* de diferentes tipos de breathers, cada uno de los cuales está caracterizado por una energía mínima Δ diferente, distinto parámetro z y distinta probabilidad de existencia. Además, los diferentes tipos de breathers pueden tener también una energía máxima, debido a que se bifurcan en otros tipos o desaparecen en bifurcaciones de aniquilación. Así en la figura 9-izquierda (en el caso de los breathers duros del lado derecho, el camino no se ha continuado más, por lo que no conocemos la energía máxima). Igualmente, puede ocurrir que se vuelvan inestables, por lo que no pueden ser observados ni en las simulaciones numéricas ni en la naturaleza.

FIGURA 11
DENSIDAD DE ENERGÍA EN EL MODELO DE LA MICA MOSCOVITA DESPUÉS DEL ENFRIAMIENTO. SE PUEDE OBSERVAR UN MULTIBREATHER ASIMÉTRICO. LAS UNIDADES EN LOS EJES *X* E *Y* ESTÁN EN UNIDADES DE LA RED



3.4. Estadística de breathers modificada

En consecuencia, hemos modificado la teoría, añadiendo la hipótesis de que los breathers tienen una energía máxima . Las diferentes magnitudes se modifican de la siguiente forma:

La densidad de probabilidad:

$$P_b(E) = \frac{\beta^{z+1}(E-\Delta)^z \exp[-\beta(E-\Delta)]}{\gamma(z+1, \beta(E_M-\Delta))}, \tag{7}$$

donde $\gamma(z+1,x) = \int_0^x y^z \exp(-y)\, dy$ es la segunda función gamma incompleta.

La probabilidad acumulada:

$$C_b(E) = \frac{\gamma(z+1, \beta(E-\Delta))}{\gamma(z+1, \beta(E_M-\Delta))}. \tag{8}$$

Con estas modificaciones y usando seis diferentes tipos de breathers, cada uno con una diferente probabilidad de existencia P_i, podemos ajustar la densidad de probabilidad $P_b(E)$ y la probabilidad acumulada $C_b(E)$, tal como se muestra en las figuras 13 y 14, respectivamente. Esta restricción a sólo seis tipos de breathers es, ciertamente, una aproximación. Sin embargo, incluso con varios cientos de simulaciones no es posible obtener una buena definición de la función $P_b(E)$ numérica, y solamente una aproximación para energía por encima de 100 KJ/mol, debido a que la probabilidad de aparición de cada breather con una energía dada (o en un pequeño intervalo de energías) es extremadamente pequeña.

FIGURA 12
COMPARACIÓN DE LAS DENSIDADES DE PROBABILIDAD PARA LOS FONONE Y BREATHERS (IZQUIERDA) Y DE LAS PROBABILIDADES ACUMULADAS (DERECHA). LOS VALORES PARA LOS BREATHERS SE HAN OBTENIDO CON ζ=2 Y Δ=20 kJ/mol. LA TEMPERATURA ES APROXIMADAMENTE LA EXPERIMENTAL, T=600 K, POR LO QUE $k_B T \approx 5$ kJ/mol.

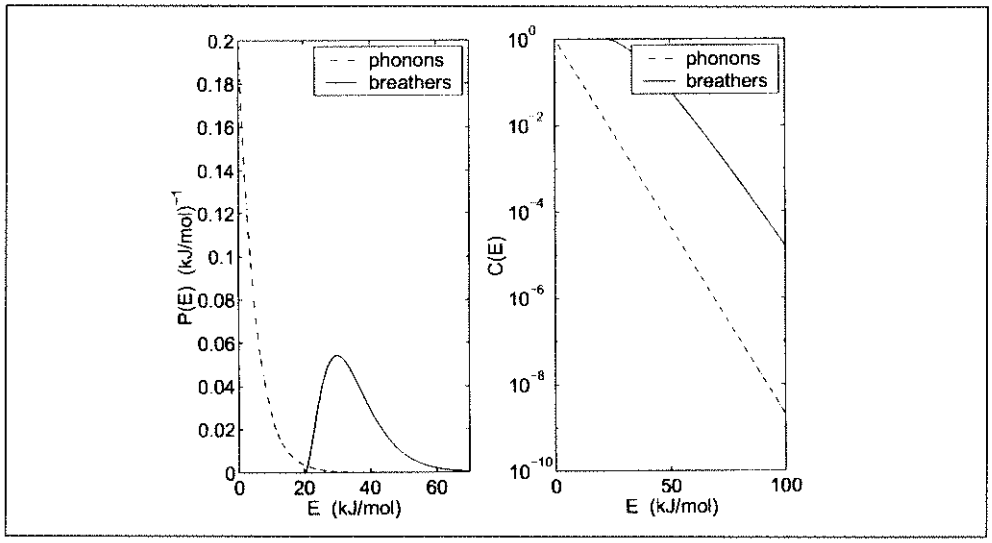


FIGURA 13
ESPECTRO DE ENERGÍA DE LOS BREATHERS, ES DECIR, DENSIDADES DE PROBABILIDAD DE EXISTENCIA DE LOS BREATHERS *P(E)* OBTENIDAS NUMÉRICAMENTE (LÍNEA CON PUNTOS) Y TEÓRICAMENTE (LÍNEA CONTÍNUA)

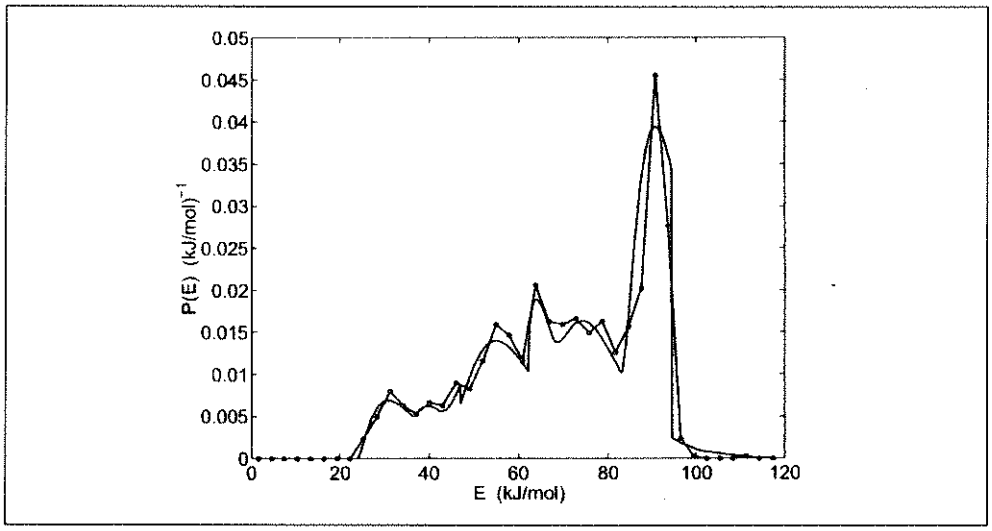
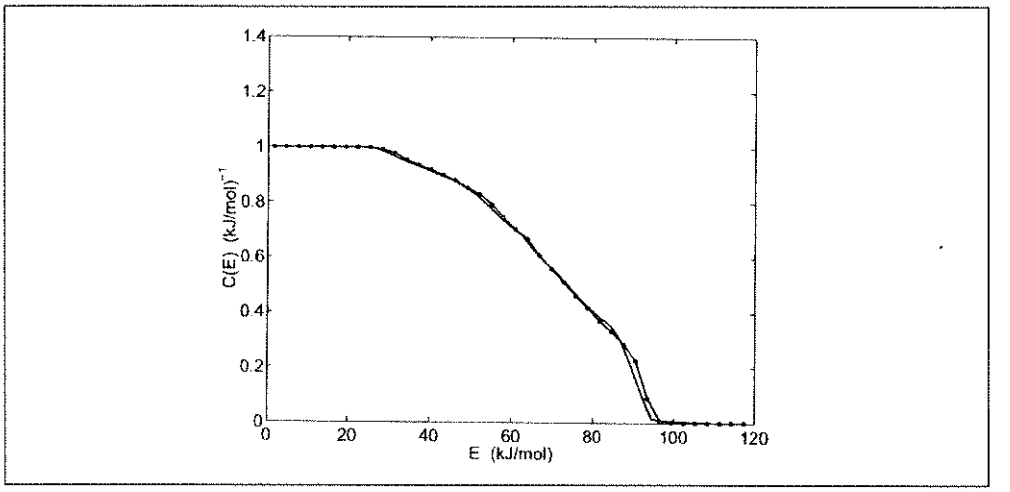


FIGURA 14
PROBABILIDADES ACUMULADAS $C_b(E)$ DE LOS BREATHERS OBTENIDAS NUMÉRICAMENTE (LÍNEA CON PUNTOS) Y TEÓRICAMENTE (LÍNEA CONTINUA). ESTA ÚLTIMA SE HA OBTENIDO CONSIDERANDO SEIS TIPOS DIFERENTES DE BREATHERS



3.5. Efecto en la velocidad de reacción

El número de breathers es mucho más pequeño que el de fonones. Hay aproximadamente un breather por cada mil fonones según las simulaciones numéricas. Sin embargo, solamente las excitaciones con energía por encima de la energía de activación, estimada en ~100-200 KJ/mol, pueden influir en la velocidad de reacción. El incremento de la velocidad de reacción con breathers debe ser aproximadamente igual al cociente entre el número de breathers y el de fonones, ambos con energías por encima de la de activación. Es decir, $<n_b>C_b(E) / C_{ph}(E)$. Este cociente es del orden de 10^4–10^5. Sabemos que en tres días de tiempo experimental se produce aproximadamente el 36% de la transformación. Sin breathers el tiempo sería 10^4–10^5 mayor, es decir de 80 a 800 años, y, por lo tanto, completamente inobservable, tal como sucede con las transformaciones reconstructivas de la mayoría de los silicatos. Más aún, el hecho de que los breathers estén fuertemente localizados aumente la probabilidad de que se transfiera energía de forma localizada a la red para romper un enlace, lo que aumentaría aún más la velocidad de reacción.

4. DISCUSIÓN

Los resultados anteriores no implican que pueda considerarse la hipótesis de los breathers como probada, debido, entre otras cosas, a que la teoría estadística es heurística y no está obtenida a partir de primeros principios. También necesitamos

una teoría que nos permita obtener las diferentes probabilidades de existencia para los diferentes tipos de breathers, y, por otro lado, obtenerlos numéricamente como breathers exactos. Tampoco conocemos como se transfiere la energía a la red para romper los enlaces ni como un modelo cuántico, que sería el más adecuado, modificaría nuestros resultados. Hay pues, mucho trabajo por delante antes de poder considerar probada nuestra hipótesis.

Sin embargo, hay varios hechos importantes que la apoyan: a) No hay, por el momento, ninguna otra explicación; b) Los breathers están fuertemente localizados y tienden a poblar estados de mayor energía que los fonones. c) Recientemente se ha observado que, bombardeando con radiación alfa un cristal de mica moscovita, se producen vibraciones localizadas que viajan distancias extremadamente largas siguiendo las direcciones de la red cristalina. Cuando estas vibraciones alcanzan la superficie del cristal producen la expulsión de un átomo, que es observable y permite, por lo tanto, su detección (Russell & Eilbeck, 2007). Este experimento refuerza nuestra hipótesis, por lo que podemos concluir que los breathers, al menos, son buenos candidatos para explicar las reacciones reconstructivas a baja temperatura.

Agradecimientos

El autor agradece al profesor J. Cuevas de la Universidad de Sevilla por las simulaciones numéricas efectuadas y las numerosas discusiones sobre el tema. A los profesores J.M. Trillo y M.D. Alba, del Centro de Materiales de Sevilla, por introducirnos en el problema, sugerir la explicación en términos de breathers, e igualmente por las numerosas discusiones. Al profesor R. Livi, de la Universidad de Florencia, que nos introdujo en la estadística de breathers y nos estimuló en esta investigación. Por último, pero no menos que a los demás, al profesor F. Fillaux, del CNRS francés, por los espectros efectuados en su laboratorio, e igualmente, por las estimulantes discusiones, a pesar, o a causa, de que fuese un escéptico respecto a nuestra teoría.

5. REFERENCIAS

M.D. ALBA, A.I. BECERRO, M.A. CASTRO, & A.C. PERDIGÓN. Hydrothermal reactivity of Lu-saturated smectites: Part I- a long-range order study. *Amer. Mineral.*, 86:115-123, 2001.

J.F.R. ARCHILLA, J. CUEVAS, M.D. ALBA, M. NARANJO, & J.M. TRILLO. Discrete breathers for understanding reconstructive mineral processes at low teperatures. *J. Phys. Chem. B*, 110(47):24112-24120, 2006.

J.F.R. ARCHILLA, J. CUEVAS, & F.R. ROMERO. Effect of breather existence on reconstructive transformations in mica muscovite. *AIP Conference Proceedings*, 982(1):788-791, 2008.

A.I. BECERRO, M. NARANJO, M.D. ALBA, & J.M. TRILLO. Structure-directing effect of phyllosilicates on the synthesis of y-$Y_2Si_2O_7$. phase transitions in $Y_2Si_2O_7$. *J. Mater. Chem.*, 131842, 2003.

M. DÍAZ, V.C. FARMER, & R. PROST. Characterization and assignment of far inframed absorption bands of K^+ in muscovite. *Clays Clay Miner.*, 48: 433-438, 2000.

S. FLACH, K. KLADKO, & R.S. MACKAY. Energy thresholds for discrete breathers in one-, two-, and three-dimensional lattices. *Phys. Rev. Lett.*, 78(7):1207-1210, 1997.

D.R. LIDE, editor. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 88th edition, 2007.

R.S. MACKAY. & S. AUBRY. Proof of existence of breathers for time-reversible or Hamiltonian networks of weakly coupled oscillators. *Nonlinearity*, 7: 1623-1643, 1994.

W.J. MOORE. *Basic Physical Chemistry*. Prentice-Hall, New Jersey, third edition, 1983. pages 528-594.

MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO: PAPEL DE LAS ENMIENDAS ORGÁNICAS

Por el Dr. Francisco Cabrera Capitán,
Profesor de Investigación del CSIC, Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS).
Conferencia correspondiente al Ciclo sobre "Componentes del suelo: estructuras y funciones en la agricultura y medio ambiente", pronunciada el 14 de mayo de 2007

1. INTRODUCCIÓN

El suelo es una mezcla de sólidos orgánicos e inorgánicos, de aire, de agua y de microorganismos. Estas cuatro fases están interrelacionadas entre sí, de forma que: 1) las reacciones entre los componentes de la fase sólida afectan a la composición del agua y del aire del suelo; 2) el aire y el agua del suelo meteorizan los componentes de la fase sólida; 3) los microorganismos del suelo catalizan muchas de las reacciones que tienen lugar en el suelo (Bohn et al. 1979).

La composición volumétrica de un suelo mineral de textura franca es: 50% de materiales sólidos y 50% de espacios libres (poros). Estos últimos están ocupados por aire y agua, en una proporción dependiente del grado de humedad. En condiciones óptimas para el crecimiento de las plantas, los poros están ocupados a partes iguales por aire y agua. La materia orgánica (MO) constituye el 5% del volumen de la fase sólida y está constituida por organismos (10%), raíces (10%) y humus (80%). A pesar de que la materia orgánica constituye sólo el 2-6% del peso de la fase sólida, tiene gran influencia en las propiedades del suelo: 1) propiedades físicas (formación de estructuras, retención de agua, etc.); 2) propiedades químicas (es la única fuente de N y la principal fuente de S y P); 3) propiedades biológicas (es la principal fuente de energía para los organismos del suelo responsables de la actividad bioquímica) (Brady y Weil, 2002).

La fase sólida orgánica está formada por: 1) tejidos animales y vegetales parcialmente descompuestos, que están sujetos a una continua descomposición, y 2) el humus, que es el producto más resistente de la descomposición de los tejidos o de los compuestos orgánicos sintetizados por los microorganismos. El humus tiene generalmente color negro o marrón oscuro, naturaleza coloidal y una capacidad de retención de agua y de nutrientes mucho mayor que los componentes sólidos inorgánicos del suelo. Su

presencia en el suelo aumenta, por tanto, la actividad química, bioquímica y biológica de los mismos (Brady y Weil 2002; Wild 1988).

La gran variedad de organismos vivos que existen en el suelo tiene una importancia singular. En el suelo conviven organismos de muchos tamaños; desde grandes roedores, lombrices, insectos, hasta bacterias, que determinan la actividad del mismo. Muchos de ellos se incluyen en la denominada materia orgánica del suelo, ya que cuando se lleva a cabo la determinación química o física de este parámetro, no pueden separarse de los restantes componentes sólidos inorgánicos.

El número y el peso de organismos existentes en el suelo es muy variable. Por ejemplo, en 1 g de suelo, hay entre 10^8 y 10^9 bacterias. En la capa arable (15 cm) de una ha de suelo pueden encontrarse: 400-5000 kg de bacterias, 400-5000 kg de actinomicetos, 1000-15000 kg de hongos, 10-500 kg de algas, 20-200 kg de protozoos, 10-150 kg de nematodos, 5-150 kg de ácaros, 5-150 kg de colémbolos, 100-1500 kg de lombrices y 10-100 kg de otros tipos de fauna (Brady y Weil 2002).

La cantidad de materia orgánica viva existente en los suelos (incluidas las raíces de la plantas) es suficiente para ejercer una profunda influencia en los cambios físicos y químicos que tienen lugar en el suelo. Virtualmente, todas las reacciones naturales que ocurren en el suelo tienen una naturaleza directa o indirectamente bioquímica.

La actividad de los organismos del suelo comprende, desde la desintegración de los residuos de plantas por los insectos y lombrices, hasta la completa descomposición de estos residuos por bacterias, hongos y actinomicetos. En estos procesos se libera CO_2 y nutrientes para las plantas (N, P, S) en forma mineral y se sintetiza humus. Los nutrientes son necesarios para el crecimiento de los propios organismos, por lo que son tomados y convertidos por ellos en formas orgánicas no-disponibles para las plantas. El proceso global que tiene lugar es un ciclo biológico, por el cual los residuos se incorporan al suelo, se desintegran y se descomponen, produciendo compuestos que pueden ser asimilados por las plantas, estimulando así la producción de biomasa y de humus en el suelo (Figura 1). El balance global anual del proceso se resume en un 70% pérdidas en forma de CO_2, permaneciendo en el suelo un 5% en forma de biomasa microbiana y un 25% en forma de humus (5% en forma de compuestos no-húmicos y 25% en forma de compuestos húmicos complejos).

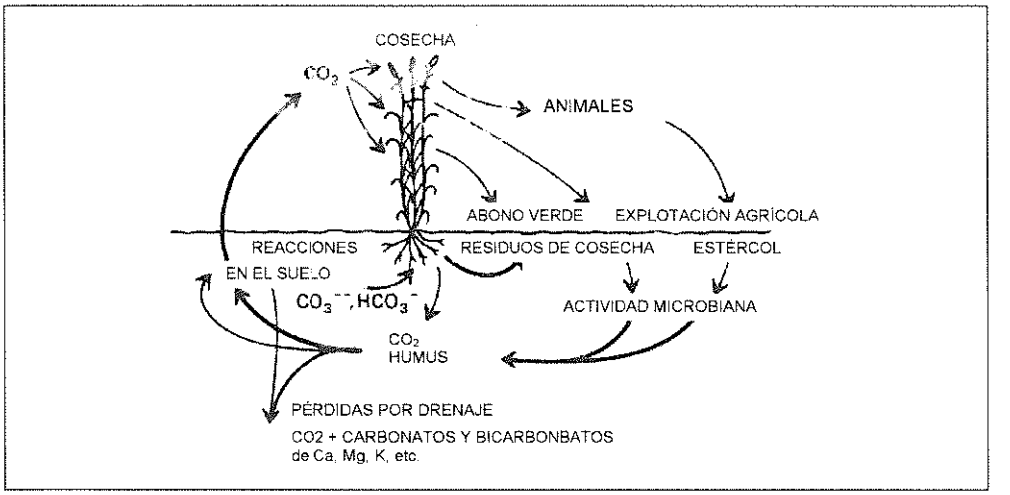
La síntesis de humus, es un proceso exclusivamente bioquímico que resulta de la actividad de los organismos del suelo (Brady y Weil 2002; Wild 1988).

2. DESCOMPOSICIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO

La materia orgánica del suelo es un componente dinámico que en parte se pierde por descomposición, pero puede ser repuesta mediante la aplicación de restos de plantas o de otros residuos orgánicos.

Generalmente, la concentración de MO de los suelos depende de las condiciones edafoclimáticas de los mismos. Cada suelo tiene un valor de equilibrio que es controlado principalmente por la textura, la temperatura y la posición geográfica

FIGURA 1
CICLO DEL C EN EL SUELO. ADAPTADA EN BRADY (1974)



(altitud y latitud). El contenido en arcilla es un factor del que depende la concentración de MO en los suelos: 1) al aumentar el contenido en arcilla disminuye la aireación; 2) proporciona innumerables puntos químicamente activos en los que la MO se protege del ataque microbiano; 3) proporciona electrolitos (Ca^{2+}) que precipitan las moléculas de MO, protegiéndola del ataque microbiano y de las pérdidas por lixiviación. En zonas templadas, disminuciones de 10° C en la temperatura anual, duplica o triplica el contenido medio de MO de los suelos con igual precipitación y evaporación. En zonas frías la MO aumenta al hacerlo la temperatura hasta los 25°C.

En condiciones naturales, la parte aérea y las raíces de las plantas constituyen una fuente anual de materia orgánica para los suelos, reponiéndose así la que se descompone a lo largo del año. En los suelos cultivados la MO disminuye, ya que una gran proporción de las plantas se retiran anualmente del suelo (cosechas), y parte de la que es repuesta se pierde por mineralización, que se acelera por el laboreo (Wallace 1994a). Las prácticas agrícolas tales como la aplicación intensiva de fertilizantes minerales y pesticidas, el laboreo frecuente e inapropiado y la reducción de la rotación de cultivos con tendencia al monocultivo, pretenden conseguir mayores cosechas sin tener en cuenta la conservación del suelo. La especialización de las explotaciones agrícolas ha conducido a la separación de la ganadería y la agricultura, por lo que la reposición de la MO del suelo mediante el estiércol, se ha visto muy mermada (European Commission 2001).

La disminución de la materia orgánica de los suelos es especialmente preocupante en el área mediterránea. Según el European Soil Bureau, el 75% de los suelos del sur de Europa tienen contenidos bajos (3,4%) o muy bajos (1,7%) de materia orgánica (suelos con menos de un 1,7% de materia orgánica se consideran en estado predesértico). Desgraciadamente, el problema no se restringe al área mediterránea. Según la European

Comission (2001), durante el período 1980-1995, el porcentaje de suelos de Inglaterra y Gales con menos del 3,6% aumentó del 35 al 42%. Asimismo, según ese Organismo, en los suelos de la región de Beauce, al sur de Paris, la materia orgánica se redujo a la mitad en 16 años.

La velocidad a la que se descompone la MO de los suelos depende de la composición de la misma. En la MO, pueden diferenciarse cinco fracciones distintas; dos de ellas formadas por materiales poco descompuestos (detritus) y las tres restantes formadas por materiales realmente incorporados al suelo (humus) (Wallace 1994a):

a) *Residuos sin metabolizar.* Están formados por paja, madera, tallos de plantas, así como por trozos de papel, carbón etc. Su tiempo medio de mineralización es de tres años y su razón C/N 150. La razón de esta lentitud en la mineralización reside en su naturaleza lignínica y su elevada relación C/N. En su descomposición se produce CO_2 y N, que es inmovilizado por los microorganismos, además de otros productos orgánicos que pasan a formar parte de la siguiente fracción con menor C/N.
b) *Residuos parcialmente metabolizados.* Están constituidos por hojas, corcho, flores, frutos, estiércol. Tiene una C/N 10-25 y se descomponen en ½ año con producción de CO_2, N mineral y otros productos con menor C/N.
c) *Fracción activa.* La constituyen cuerpos de microorganismos vivos o muertos y sus metabolitos. Es muy estable (tiempo medio de mineralización 1,5 años) y tiene una C/N 15-20. Produce o inmoviliza N en su mineralización.
d) *Fracción descomponible.* Es similar al compost, tiene una C/N 10-20 y se transforma en 2,5 años. Se descompone con el cultivo del suelo y su N es utilizado por la plantas. Actúa como cementante de las partículas de suelo.
e) *Fracción pasiva.* Es la fracción orgánica recalcitrante. Su tiempo de transformación es 1000 años y su C/N 7-9. Es la fracción que más contribuye a la cementación entre las partículas del suelo, mediante formación de puentes en los que interviene el Ca.

En condiciones naturales, los microorganismos del suelo mineralizan anualmente el 2% de la MO del mismo. Una ha de suelo (30 cm de espesor) pesa 4,5 x 10^6 kg. Si el suelo contiene un 3% de MO y un 0,17% de N, contendrá 135.000 kg de MO y 7.800 kg de N. Si en un año se mineraliza el 2% de la MO, se producirán 156 kg ha^{-1} de N mineral (NH_4^+, NO_3^-) que estarían disponibles para las plantas o podrían perderse por lixiviado. Este N se produce a expensas de 2.700 kg ha^{-1} de MO. En 50 años se perdería completamente la MO del suelo si no se repusiera de alguna forma (Wallace 1994a).

3. REPOSICIÓN DE LOS NIVELES DE MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO

Los niveles de MO de los suelos pueden restablecerse de distintas formas: 1) dejando en el suelo la mayor cantidad posible de los residuos de las cosechas y

reduciendo el laboreo (laboreo de conservación); 2) devolviendo el estiércol animal al suelo; 3) compensando el material removido por las cosechas mediante la aplicación de materiales orgánicos exógenos (lodos de depuradora, residuos sólidos urbanos, residuos de plantas, etc.) o practicando el abonado verde.

La aplicación a los suelos de materia orgánica exógena es una práctica tan antigua como la propia agricultura. En las antiguas civilizaciones de Grecia y Roma, la fertilidad de los suelos se consideraba más ligada a las propiedades físicas que a las químicas. Se creía que las plantas se nutrían preferentemente con materiales orgánicos derivados de la misma especie; por ejemplo, se añadían huesos de aceituna y alpechín a los olivos, o sarmientos a las vides. Estas creencias se mantuvieron hasta la Edad Media (Manlay et al. 2007). Desde muy antiguo se sabía que el estiércol, el compost, los animales muertos o parte de ellos, como la sangre, aumentaban la fertilidad de los suelos. Esta fue la base del antiguo dicho "corruption is the mother of vegetation" (la pudrición es la madre de la vegetación). De hecho, hasta finales del siglo XIX el estiércol era prácticamente el único abono que se aplicaba a los suelos. En los países asiáticos (China, Corea, Japón, etc.) la aplicación de abonos organógenos (aguas residuales y excreta) es tradición milenaria. En estos países, los excrementos humanos (night soil, eufemismo inglés para heces) son considerados un recurso natural en lugar de un residuo. Según se recoge en Jenkins (2005), a principios del siglo XX se podía observar que después de 4.000 años cultivando el suelo casi sin la aplicación de fertilizantes químicos, los agricultores asiáticos producían cosechas mayores que los occidentales, con la ventaja de que sus suelos no acusaban problemas de agotamiento ni erosión, en contraste con los de sus colegas occidentales.

Hasta finales del siglo XIX se creía que las plantas tomaban directamente el C del humus del suelo. Sin embargo, a medida que se fueron conociendo los principios de la nutrición de las plantas, para algunos científicos la materia orgánica del suelo fue perdiendo relevancia. Los entusiastas de la fertilización inorgánica pensaban que el estiércol era inútil para la producción de cosechas. Otros coetáneos, en cambio, consideraban que la materia orgánica del suelo era vital para el crecimiento de las plantas porque aumentaba la solubilización de los nutrientes minerales y por tanto su biodisponibilidad (Wild 1988; Manlay et al. 2007).

Hasta casi treinta años después de la segunda guerra mundial, siguió predominando la teoría mineralista del manejo del suelo para conseguir las máximas cosechas. Sin embargo, al mismo tiempo comienza la preocupación por la conservación del suelo. El suelo es un recurso no-renovable y la materia orgánica del mismo, es el componente vital en el equilibrio entre los procesos de degradación y las prácticas de conservación. La materia orgánica del suelo es un almacén de energía, carbono y nutrientes. Las cantidades almacenadas de energía, carbono y nutrientes son el resultado del equilibrio entre la descomposición y la síntesis bioquímica de la materia orgánica. Todos estos conceptos enlazan con el de sostenibilidad. Desarrollo sostenible es aquel que satisface las necesidades de la presente generación, sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades (Manlay et al. 2007). Para que un sistema agrícola sea sostenible debe evitarse la erosión, las pérdidas de nutrientes

y el agotamiento de la materia orgánica del suelo. La aplicación de materia orgánica exógena ofrece la mejor posibilidad para restaurar los suelos agrícolas erosionados y para recuperar los suelos marginales.

Según Wallace (1994b), existen dos razones para que la materia orgánica de los suelos deba restaurarse hasta sus valores originales. La primera es la mejora del suelo. No se conseguirá una agricultura sostenible hasta que se alcancen y mantengan los niveles más altos posibles de materia orgánica en el suelo. La segunda razón se funda, en que la restauración de los niveles de MO de los suelos podría ayudar a aliviar el problema del calentamiento global: cuando se pierde MO, el C pasa a la atmósfera en forma de CO_2; cuando se acumula MO en el suelo, el C queda fijado en forma de compuestos orgánicos más o menos estables (humus).

Habría también que añadir que cuando se restaura la MO del suelo mediante la aplicación de enmiendas, se contribuye a solucionar otro problema ambiental, no menos importante a corto plazo, como es la eliminación de residuos con alta carga orgánica que son muy contaminantes.

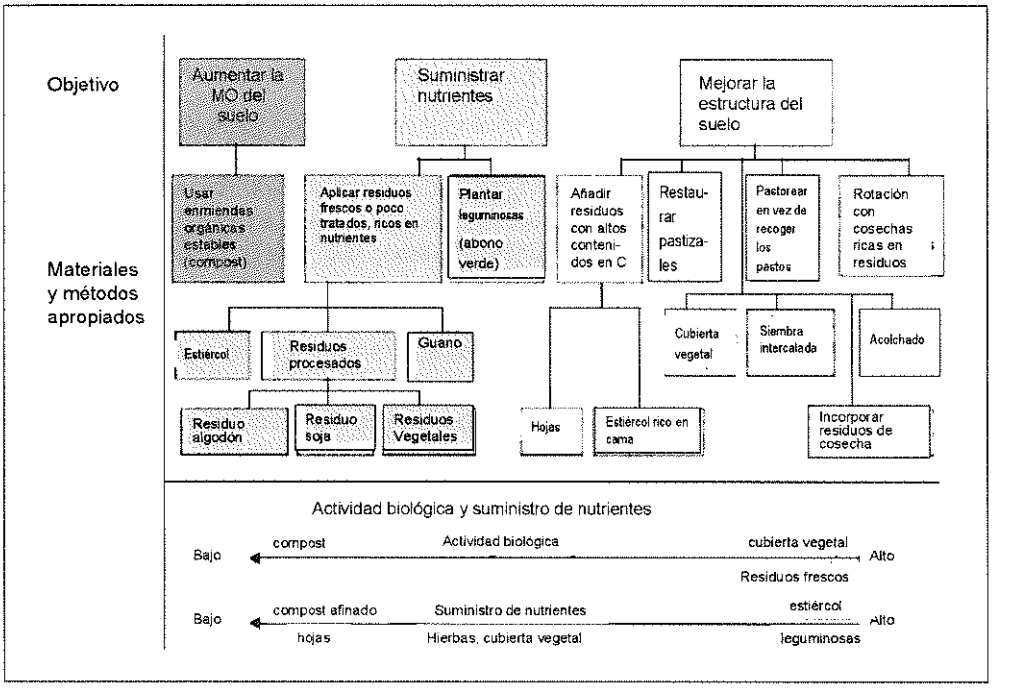
4. ENMIENDAS ORGÁNICAS

Cuando se trata de la aplicación de sustancias orgánicas a los suelos, hay que tener en cuenta tres términos distintos según el objetivo que se persiga: Fertilizantes orgánicos, enmiendas orgánicas y acondicionadores orgánicos. *Fertilizantes orgánicos* son productos derivados de sustancias orgánicas vegetales o animales que contienen materia orgánica y nutrientes. *Enmiendas orgánicas* son sustancias orgánicas que se aplican a los suelos con el principal objetivo de mejorar sus propiedades físicas, químicas y biológicas. *Acondicionadores orgánicos* son sustancias orgánicas que mejoran las propiedades físicas de los suelos. Los objetivos de estos tres productos solapan en muchos casos (Wallace y Terry 1998). Dependiendo del objetivo que se persiga, se puede elegir el tipo de producto orgánico a añadir, así como su manejo en el suelo (Figura 2) (Cooperband (2002).

La aplicación directa de sustancias orgánicas frescas al suelo puede causar problemas. Su fermentación, puede producir metabolitos fitotóxicos, aumentar la temperatura del suelo, disminuir la concentración de N mineral disponible y producir malos olores. Por estas razones, es aconsejable tratar los residuos orgánicos antes de añadirlos al suelo, mediante algún proceso de estabilización; el compostaje es uno de los más eficaces y utilizados. El compostaje es un proceso bio-oxidativo controlado por microorganismos, en el que se estabiliza la materia orgánica transformándose en una sustancia similar al humus del suelo, libre de compuestos fitotóxicos, así como de organismos fitopatógenos (Cooperband 2002; Zucconi y de Bertoldi 1987).

Por otra parte, la aplicación de residuos orgánicos (tratados o no) puede producir cambios indeseables en el pH del suelo, aumentar su salinidad e introducir elementos y compuestos orgánicos tóxicos en el suelo. Cuando la concentración de estas sustancias (contaminantes) excede la capacidad de destoxificación del suelo, aparece el fenómeno de contaminación (Tan 1994).

FIGURA 2
UTILIZACIÓN Y MANEJO DE DISTINTOS PRODUCTOS ORGÁNICOS SEGÚN EL OBJETIVO QUE SE PERSIGA: AUMENTO DE LA MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO, SUMINISTRO DE NUTRIENTES O MEJORA DE LA ESTRUCTURA DEL SUELO. ADAPTADA DE COOPERBAND (2002)



4.1. Recuperación natural asistida

Otro uso de las enmiendas orgánicas es la recuperación y rehabilitación de suelos degradados y contaminados.

En el suelo tienen lugar una serie de procesos físicos, químicos y biológicos (biodegradación, transformación química, estabilización, volatilización), que tienden a descomponer, inmovilizar o/y disminuir la toxicidad de los contaminantes. El resultado es lo que se denomina Recuperación Natural o Atenuación Natural. Cuando dichos procesos pueden acelerarse mediante la aplicación a los suelos de enmiendas, establecimiento de plantas, etc., aparece el concepto de Recuperación Natural Asistida (Adriano et al. 2004), cuyo objetivo final es la disminución de la concentración, de la movilidad o/y de la biodisponibilidad de los contaminantes.

Las enmiendas orgánicas y en especial los composts de RSU y de biosólidos están siendo muy utilizados en la Recuperación Natural Asistida (USEPA 1997; Scopper 1993; Compton et al. 2001). Esta técnica de rehabilitación, se considera blanda o de bajo impacto, ya que la incorporación de enmiendas y el establecimiento de plantas,

constituyen un enfoque más natural y respetuoso con el medio natural que otros métodos clásicos de recuperación basados en tratamientos físico-químicos (Vangronsveld y Cunningham 1998). A su vez, tienen la ventaja de ser menos costosas y mucho más apropiadas para aplicarlas a grandes extensiones de suelos contaminados (Schnoor 1997; USEPA 2000).

4.2. Tipo de enmiendas. Ejemplos

Existe un gran número de residuos orgánicos susceptibles de ser empleados como enmiendas: Residuos de cosecha, estiércoles, residuos sólidos urbanos (RSU; basuras), residuos de depuradora: aguas y lodos (biosólidos), residuos orgánicos industriales (mataderos, lácteas, almazaras, bodegas, azucareras, etc.), etc.

Estiércol: El estiércol es una mezcla de las camas de los animales con sus deyecciones, que ha sufrido fermentaciones más o menos avanzadas, primero en el establo y luego en el estercolero. La composición del estiércol es muy variable dependiendo del tipo de animal y de su alimentación, de las condiciones de manejo y almacenamiento. Se caracteriza por un alto contenido en humedad 60-85% y bajos contenidos en nutrientes (2-5% N, 0,5-2% P y 1-3% K, referidos a peso seco) en comparación con los fertilizantes inorgánicos.

Dos toneladas de un estiércol con un contenido medio de 0,5% N; 0,25% P_2O_5 y 0,5% K_2O, sería equivalente a 100 Kg de un fertilizante mineral 10-5-10 N-P-K, por lo que 25-30 Tm ha^{-1} serían más que suficientes para muchos cultivos. Sin embargo, hay que tener en cuenta la disponibilidad de los nutrientes: en general, se sabe que durante la primera cosecha puede aprovecharse el 50% del N y del K, y el 20% del P. Un problema que plantea la aplicación de estiércol es el desequilibrio del contenido en P respecto al de N, que puede resolverse aportando P en la dosis necesaria, bien al propio estiércol o directamente en el campo.

La aplicación de los estiércoles se puede hacer en fresco o después de dejarlos fermentar, lo que da lugar a un producto más fácilmente aplicable. También pueden someterse a tratamiento aeróbico o anaeróbico, o a co-compostaje mezclados con otros subproductos agrícolas.

Los beneficios totales de la aplicación de estiércol no suelen manifestarse sobre las cosechas durante el primer, segundo, o incluso tercer año después de la aplicación, ya que la MO del estiércol se descompone paulatinamente: el primer año puede mineralizarse el 60-90% del N, el segundo el 7-10%, el tercero 5-7%, etc. Con cada aplicación va quedando una fracción que se descompone muy lentamente en el suelo, y éste se va enriqueciendo en compuestos similares al humus, que terminan formando parte del humus.

Compost de residuos sólidos urbanos (RSU): Según la Ley 42/1975 de 19 de noviembre (BOE núm. 280, 1975) y su modificación en el Real Decreto Legislativo

1163/86 de 13 de junio (BOE núm. 149, 1986) "un residuo es todo material resultante de un proceso de fabricación, transformación, utilización, consumo o limpieza, cuando su poseedor o productor lo destina al abandono". Estos textos legales, no hacen una definición específica de residuo sólido urbano, pero establecen siete categorías de residuos que podrían considerarse dentro de este concepto. Estos son los generados por las actividades: a) domiciliarias; b) comerciales y de servicios; c) sanitarias en hospitales, clínicas y ambulatorios; d) limpieza viaria, zonas verdes y recreativas; e) abandono de animales muertos, muebles, enseres y vehículos; f) industriales, agrícolas, de construcción y obras menores de reparación domiciliaria; g) en general, todos aquellos residuos cuya recogida, transporte y almacenamiento o eliminación corresponda a los ayuntamientos (Madrid 1999).

La producción de RSU en España es del orden de 1 kg hab^{-1} $día^{-1}$ (15 x 10^6 Tm $año^{-1}$): En Andalucía la cifra por habitante es inferior (0,86 kg hab^{-1} $día^{-1}$) y el total anual es de 2,2 x 10^6 Tm $año^{-1}$ (Madrid 1999).

Los RSU están constituidos por una fracción fermentable (45%), una combustible (37%) constituida por restos de papel, cartón, plásticos, gomas, cuero, madera, etc., y otra inerte (18%) constituida por metales, vidrio, escorias, cenizas, etc. La única que tiene valor agronómico es la primera, por lo que para su aprovechamiento como enmienda debe separarse de las otras. La separación se puede hacer durante la recogida de la basura (recogida selectiva) o en la propia planta de compostaje, ya que los RSU suelen compostarse para mejorar su calidad. El compost resultante tiene una composición muy variable: MO (20-60%); N (0,4-1,8%); P (0,15-0,50%); K (0,25-1%); además de concentraciones variables de metales pesados y de otros elementos traza. Entre los problemas que puede presentar este tipo de residuos está la alta salinidad, así como la presencia de materiales inertes indeseables, semillas y patógenos, estos últimos fruto de la falta de madurez. La inmadurez provoca además malos olores, elevación de la temperatura del suelo, disminución del oxígeno en el suelo, bloqueo del N, etc. Muchos de estos problemas son fruto de una mala gestión en las plantas de compostaje: períodos de compostaje cortos, falta de afino, etc., como se ha podido comprobar durante los estudios llevados a cabo en la planta de Villarrasa en Huelva (Madrid 1999; Madrid et al. 2001).

Lodos de depuradoras (biosólidos): Como se ha comentado anteriormente, en los países asiáticos (China, India; Japón) durante siglos, se han estado vertiendo al suelo las heces. Esta práctica ayudó a mantener la fertilidad del suelo cerrando el ciclo de los nutrientes. En las casas de familias españolas (lo mismo que en las francesas, inglesas, etc.), el problema se resolvía arrojando desde las ventanas el contenido de las bacinillas (comúnmente llamadas hoy "escupideras"), aunque teniendo la precaución de advertir a los posibles transeúntes del peligro inminente, para lo cual exclamaban a viva voz: "¡Agua va...!".

Con el progreso se introduce el inodoro con cisterna en los cuartos de baño. Antes de existir el alcantarillado, en China y en muchos países occidentales, los residuos se recogían en fosas sépticas que periódicamente se vaciaban por las noches, de

lo que se encargaban los *night soil men*. Los "nutrientes" eran exportados de las explotaciones agrícolas a las ciudades y devueltos a las explotaciones agrícolas en los residuos municipales. El sistema era ideal porque resolvía dos problemas al mismo tiempo: el mantenimiento de la fertilidad del suelo y el tratamiento de una fuente de contaminación. En las grandes ciudades la recogida era un gran negocio; en 1908 en Shanghai el concesionario pagaba 31.000 $ oro por 78.000 Tm (Jenkins 2005).

Teniendo en cuenta que la excreta humana diaria es de unos 1100 g, en una ciudad media como Sevilla (800.000 habitantes) se podrían producir $2,1\times10^6$ kg de N, 0,66 $\times10^6$ kg de K y 0,26 $\times10^6$ kg de P. Con esa cantidad de N se podrían fertilizar 10.000 ha, a razón de unos 200 kg ha^{-1}.

En EE.UU. hay una corriente que promueve la utilización de los excretas humanos compostados o "humanure" (Jenkins 2005).

El siguiente paso, fue la conexión de los efluentes a las redes de alcantarillado y su vertido sin tratamiento al mar o a los ríos, lo que originó graves problemas de contaminación en éstos. Quizás el ejemplo paradigmático es el del río Támesis. En 1805 había en Londres sólo 150.000 fosas sépticas para una población un millón de habitantes, por lo que se hicieron multitud de conexiones ilegales a la red de alcantarillado. El Támesis, que hasta ese momento había estado relativamente limpio, permitiendo la pesca incluso de langostas y salmones, y era la principal fuente de agua para la población, comenzó a tener altos niveles de contaminación, causando malos olores y varios brotes de cólera. En 1858, el hedor era tal que era imposible abrir las ventanas del Parlamento y desarrollar las tareas propias de la institución, por lo que se tomaron medidas para recolectar las aguas residuales y verterlas aguas abajo de la ciudad, donde la contaminación se diluiría con la subida de la marea. Años más tarde se empezó a tratar químicamente el agua residual mediante precipitación, lo que dio lugar a una cantidad de lodos, que superaba incluso lo que las explotaciones agrícolas eran capaces de usar como fertilizante (Cooper 2001). Este problema fue común a otras muchas ciudades de Europa. Hasta 1998 la solución fue verter los lodos en alta mar; el nombre del barco británico en el que se transportaban era Gardylo, un anglicismo del francés "gardez l'eau", nuestro "¡Agua va...!" (Bouer 1993).

En la actualidad, en las plantas de depuración de aguas residuales, las aguas reciben tratamiento físico, químico y biológico. En la mayoría de los casos se tratan mediante digestión aerobia o anaerobia, produciéndose agua regenerada y lodo. Este lodo contiene 70-95% de agua y es difícil de deshidratar. Deshidratado contiene 50-60% de MO, 3-6% N, 1-4%, P, 0,2-1% K, además de Ca, Mg, Na; K, elementos traza y patógenos. La concentración de elementos traza depende de los tipos de vertido que llegan a las alcantarillas; en ciudades muy industriales en las que no hay separación de vertidos, el contenido en elementos traza, algunos de ellos tóxicos, es un factor limitante del uso de este producto como enmienda. Existe una legislación europea y nacional a este respecto, que considera el pH del suelo y limita las dosis máximas de lodo aplicable al suelo a las concentraciones de dichos elementos en el lodo y en el suelo. Otro problema hasta ahora poco estudiado, es el de la presencia de productos orgánicos potencialmente tóxicos. Se está trabajando para identificarlos tanto en los propios lodos como en los

suelos a los que fueron aplicados. El autor y los miembros del grupo de investigación AGR108, al que pertenece, han participado en el proyecto "Horizontal Standards on Organic Micro-pollutants for Implementation of EU Directives on Sludge, Soil and Treated Bio-waste" (SSP1-CT-2003-502411; octubre 2003 - marzo 2007) cuyo objetivo era la puesta a punto de métodos de muestreo de residuos (lodos de depuradora de aguas residuales, bioresiduos tratados, etc.) y suelos, de métodos de manejo de dichas muestras y de métodos de análisis de distintos compuestos orgánicos, para facilitar la regulación de las diversas aplicaciones y opciones de eliminación de dichos residuos contempladas en las directivas de la EU.

Una solución a los problemas de los lodos de depuradora es su co-compostaje con otros residuos como los restos de poda, lo que da lugar a un biosólido de calidad. El grupo de investigación AGR108 participó (2001-2003) en el proyecto LIFE demostrativo (LIFE00 ENV/E/000543) "Procesos de co-compostaje y aplicación de sus productos en paisajismo, reforestación, cultivos forestales y agrícolas en Andalucía", cuyo objetivo era el empleo de composts de calidad de biosólidos y de RSU, como enmienda orgánica en horticultura, paisajismo y reforestación, como abono orgánico en cultivos agrícolas y fotrestales, y como substrato en viveros forestales, ornamentales y agrícolas.

Los biosólidos se están empleando en la actualidad en programas de recuperación de suelos contaminados mediante la técnica de recuperación natural asistida (USEPA 1997; Scopper 1993; Compton et al. 2001; Pérez de Mora et al. 2006abc; Madejón & al. 2006).

Alpechín y alperujos: El alpechín es el efluente líquido que se produce en la obtención del aceite de oliva mediante el sistema de extracción en tres fases. Se caracteriza por su alta carga contaminante (DBO 53-100 g l^{-1}) lo que ha constituido hasta hace poco un grave problema medioambiental (Cabrera 1994, 1995). Su utilización directa como fertilizante, enmienda o acondionador del suelo ha sido una alternativa muy estudiada, por su alto contenido en MO y K (1,2-3,6 mg l^{-1}) a pesar de su bajo contenido en N (0,5-2 mg l^{-1}) y P (0,1-0,5 mg l^{-1}) (Cabrera et al, 1996; García Ortiz et al 1994). En la actualidad, en España, con la implantación del sistema de extracción de dos fases, se ha conseguido casi la total desaparición de los alpechines. Sin embargo, los problemas de los residuos de la industria del aceite de oliva no han desaparecido, sino que se han transferido al orujo, ahora denominado alperujo (Cabrera et al. 1997).

Mediante el compostaje de los residuos generados en la industria oleícola (alpechín, lodo de alpechín, orujillo, alperujo, etc) con otros residuos, generalmente de origen vegetal (paja de cereales y leguminosas, restos de poda, orujo de uva, etc.), se obtienen abonos orgánicos (composts), cuyas características dependen de las de los propios componentes y de las proporciones en que éstos entren a formar parte en las mezclas iniciales. Los composts resultantes tienen alta calidad, carecen de fitotoxicidad y están compuestos por materia orgánica bien humificada y nutrientes, principalmente nitrógeno orgánico y potasio, y cantidades insignificantes de elementos traza. Su mineralización en el suelo es lenta, dando lugar a un importante efecto residual. Aplicados como abono de fondo producen resultados agronómicos algo inferiores a los obtenidos con una

fertilización mineral equivalente, pero no alteran la composición mineral de las plantas. La aplicación de estos composts produce efectos positivos sobre las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo, entre los que cabe destacar el aumento del N fijado no-simbióticamente (Alburquerque et al. 2007; Cabrera et al. 1997; 2005; Cegarra et al. 1996: Tomati et al. 1995, 1996).

Vinaza de remolacha: Es el efluente resultante en la destilación de la melaza de remolacha para la obtención de alcohol. Se caracteriza por su alta carga orgánica (DBO 61-70 g l^{-1}). Su composición es muy variable y se caracteriza por su contenido en N y K, que en el caso de la vinazas concentradas es 2-3,5% N y 2-5% K. Su valor agronómico radica en su contenido en MO, N y K, por lo que se ha utilizado aplicándola directamente al suelo (López et al. 1993; Murillo et al., 1993, 1998). Su elevada salinidad (CE 1,4-3 g l^{-1}) y la dificultad que plantea a la hora de ser aplicada a los suelos, al tratarse de un líquido denso (1,3 g ml^{-1}), obligó a buscar otras alternativas al uso directo como fue el co-compostaje con otros subproductos agrícolas (Díaz et al. 2002ab, 2003; Madejón et al. 1995, 1996, 2001; Tejada et al. 2007).

5. SECUESTRO DE CARBONO EN EL SUELO

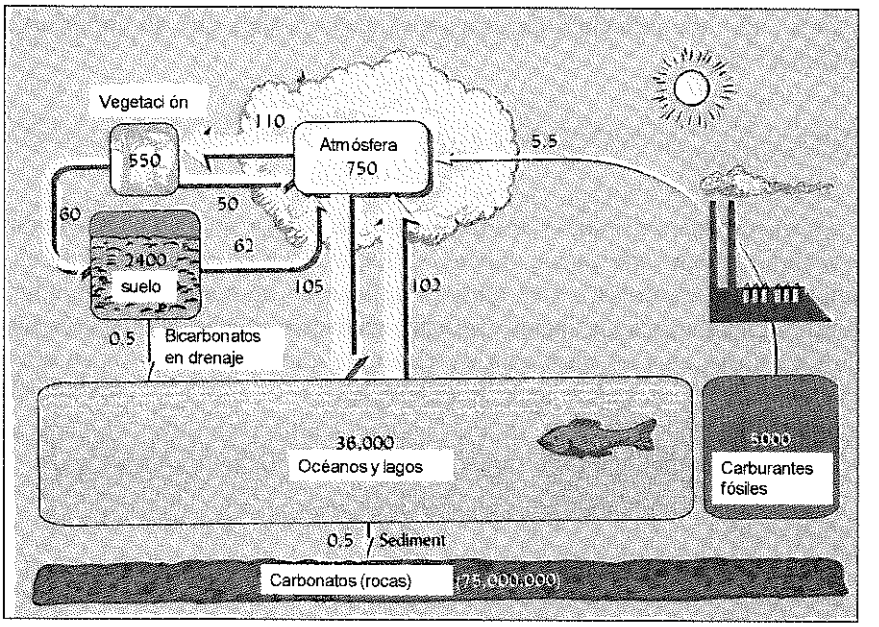
La segunda razón para restaurar la MO del suelo es su contribución a la disminución de los niveles de CO_2 en la atmósfera (Wallace 1994b). Como es sabido, en los últimos años la concentración de gases con efecto invernadero (CO_2, CH_4, N_2O) ha aumentado espectacularmente. En concreto, la concentración de CO_2 en la atmósfera ha aumentado desde 280 ppmv (partes por millón en volumen) en la época de la revolución industrial, a 370 ppmv en el año 2000. Como consecuencia de esto, la temperatura media global aumentó 0,6 °C en el siglo XX y si la situación no cambia, se espera que la subida, tomando como referencia 1990, será de 1,4-5,8 °C en 2010 (Janzen 2004).

Los suelos del mundo contienen aproximadamente 2400 Pg (2400×10^{12} kg) de C, de los que 1500-1600 Pg forman parte de la MO y el resto son carbonatos. La cantidad de C acumulada en el suelo, es 4 veces mayor que la contenida en la vegetación (540-610 Pg) y 2 veces mayor que la suma del C de la vegetación y la atmósfera (1200 Pg) (Brady y Weil 2002).

La actividad humana provoca un desequilibrio en el ciclo del C, debido a que la combustión de carburantes fósiles suministra 5,5 Pg anuales a la atmósfera y que del sistema suelo-planta, salen 62,5 Pg/año y entran 60 Pg/año. Como resultado, en la atmósfera se produce un aumento de 7,5 Pg/año. Parte de este CO2 extra (3 Pg/año) es absorbido por los océanos, por lo que el total que entra en la atmósfera es 219, 5 Pg/año y el que sale es 215 Pg/año. El resultado es un aumento anual de 4,5 Pg/año de C en la atmósfera, de los que parte se deben a pérdidas de MO de los suelos (Figura 3).

La aplicación de MO, así como todas las medidas que contribuyan a aumentar la ya existente en los suelos, podrían mitigar estas pérdidas (Lal 2004). Sin embargo, si se tiene en cuenta que la MO del suelo es un sistema dinámico, que está en continuo

FIGURA 3
CICLO GLOBAL DEL C. LAS CANTIDADES ESTÁN EXPRESADAS EN PETAGRAMOS (Pg = 10^{12} kg). ADPATADA DE BRADY Y WEIL (2002)



proceso de descomposición y mineralización (ya que sirve de "combustible" para los microorganismos del suelo y como fuente de nutrientes), y que sólo el 15-35% de la MO aplicada se convierte en MO estable, no parece tan claro el papel del suelo para mitigar eficazmente el problema del aumento del CO_2 en la atmósfera.

Según Janzen (2006), la MO del suelo puede compararse a un pantano que puede utilizarse para acumular agua (secuestro de C) y para producir energía (mineralización de la MO); la cantidad de agua en el pantano se controla por las cantidades de agua que entran y salen. El dilema entre el secuestro de C y su descomposición, se puede resolver: 1) aumentando los aportes de C; 2) optimizando la descomposición; 3) regulando los flujos de C.

Los suelos no tienen una capacidad ilimitada de acumular MO, y dado que el nivel natural de ésta depende de las condiciones edafoclimáticas, la posibilidad de secuestro de C es más alta en los suelos degradados, que contienen sólo una pequeña proporción de la MO que contenían originalmente en condiciones naturales. El potencial de secuestro de C en los suelos sigue este orden: suelos degradados > suelos cultivados > suelos de pastos > suelos de bosques y cultivos permanentes (Brady y Weill 2002; Lal 2004).

Según Brady y Weil (2002) y Lal (2004) el potencial global de secuestro de C en forma de materia orgánica del suelo es solamente de 0,9 ± 0,3 Pg C/año, por lo que en los próximos 50 años se secuestrarían 30 – 60 Pg C, lo que supone una reducción

del 15% de las emisiones de CO_2. El secuestro del C en el suelo, permite sólo ganar tiempo hasta que se implementen otras soluciones al problema de la energía (cambio de los carburantes fósiles por energías renovables, aumento de la eficiencia de los carburantes, etc.) que reduzcan las emisiones hasta niveles que no comprometan la estabilidad del clima.

6. CONCLUSIONES

La materia orgánica del suelo es un componente vital y dinámico, cuyo contenido puede disminuir, pero que puede reponerse hasta el valor característico del suelo, mediante distintas medidas, entre ellas la aplicación de enmiendas orgánicas. La aplicación de enmiendas a los suelos, que debe realizarse con las debidas precauciones, contribuye a solucionar el problema de la eliminación de residuos con alta carga orgánica, así como al secuestro de C, coadyuvando de esta forma a la disminución del CO_2 atmosférico.

Agradecimientos

El autor agradece a los miembros del grupo AGR108 su colaboración a través de las tesis y publicaciones que han servido para la redacción de este manuscrito y en especial a la Dra. Dña. Engracia Madejón Rodríguez y la Lda. Dña. Rosario Cordón Puerto por sus ideas para la redacción y corrección del mismo.

7. BIBLIOGRAFÍA

ADRIANO, D.C., WENZEL, W.W., VANGRONSVELD, J. & BOLAN, N.S. (2004). Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122, 121-142.

ALBURQUERQUE, A., GONZÁLVEZ, J., GARCÍA, D. & CEGARRA, J. (2007). Effects of a compost made from the solid by-product ("alperujo") of the two-phase centrifugation system for olive oil extraction and cotton gin waste on growth and nutrient content of ryegrass (Lolium perenne L.). *Bioresource Technology* 98: 940-945.

BOE nº 280 (1975) 21 de Noviembre de 1975.

BOE nº 149 (1986) 23 de Junio de 1986.

BOHN, H.L., MCNEAL, B.L. & O'CONNOR, G.A. (1979). *Soil Chemistry.* John Wiley & So. Inc. Nueva York.

BOUER, H. (1993). From sewage farm to zero discharge. *European Waste Pollution Control* 3: 9-16.

BRADY, N.C. (1974). *The nature and properties of soils.* MacMillan, Pub. Co., Nueva York.

BRADY, N.C. & WEIL, R.R. (2002). *The nature and properties of soils.* Prentice Hall. Upper Saddle River, New Jersey.

CABRERA, F. (1994). *Reutilización de residuos.* Olivicultura. Fundación La Caixa. Agro Latino S.L. Barcelona. pág. 121-127.

CABRERA, F. (1995). El alpechín: un problema mediterráneo. En M. Álvarez Cobelas y F. Cabrera Capitán (eds.). *La Calidad de las aguas continentales españolas. Estado actual de la investigación: 141-154*. Geoformas Ediciones. Logroño.

CABRERA, F., LÓPEZ. R., MARTÍNEZ-BORDIÚ, A., DUPUY DE LOME, E. & MURILLO, J.M. (1996) Land Treatment of Olive Oil Mill Wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation* 215-225.

CABRERA, F., LÓPEZ, R., MARTÍN OLMEDO, P. & MURILLO, J.M. (1997). Aprovechamiento agronómico de composts de alpechín. *Olivicultura* 88: 94-105.

CABRERA, F., MARTÍN OLMEDO, P., LÓPEZ, R. & MURILLO, J.M. (2005) Nitrogen mineralization in soils amended with composted mill sludge. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 71: 249-258.

CEGARRA, J., PAREDAS, C., ROIG, A., BERNAL, M.P. & GARCÍA, D. (1996). Use of olive mill wastewater compost for crop production. *International Biodeterioration and Biodegradation* 38: 193-203.

COMPTON, H., BROWN, S., HENRY, C. & SPRENGER, M. (2001). Use of Biosolids and Lime to Restore a Metal Affected Ecosystem in Leadville, *Proc. 6th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements;* Guelph'01.

COOPER, P.F. (2001). Historical aspects of wastewater treatment. En: P. Lens, G. Zeeman & G. Lettinga (eds.) *Descentralised Sanitation and Reuse: Concepts, Systems and Implementation:* 11-38. IWA Publishing, Londres, Reino Unido.

COOPERBAND, L. (2002). *Building Soil Organic Matter with Organic Amendments.A resource for urban and rural gardeners, small farmers, turfgrass managers and large-scale producers.* Center for Integrated Agricultural Systems. University of Wisconsin-Madison.

DÍAZ, M.J., MADEJÓN, E., ARIZA, J., LÓPEZ, R. & CABRERA, F. (2002a). Cocomposting of beet vinasse and grape marc in windrows and static pile systems. *Compost Science & Utilization* 10: 258-269.

DÍAZ, M.J., MADEJÓN, E., LÓPEZ F., LÓPEZ, R. & CABRERA, F. (2002b). Composting of vinasse and cotton gin waste by using two different systems. *Resources Conservation and Recycling* 34: 235-248.

DÍAZ, M.J., MADEJÓN, E., LÓPEZ, R. & CABRERA, F. (2003). Optimizing sugarbeet molasses distillery slops to olive mill husks ratio and incubation period for composting. *Journal of Environmental Engineering and Science* 2: 335-342.

EUROPEAN COMMISSION. (2001). *The soil protection communication*. DG ENV Draft October 2001. Directorate-General Environment. Directorate B. Environmental quality of Natural resources. ENV.B1. Water, the Marine and Soil.

GARCÍA ORTIZ A, FRÍAS RUIZ L. (1994). El alpechín y los orujos húmedos. Sus posibles usos. *Agricultura* 746: 815-819.

JANZEN, H.H. (2004). Carbon cycling in earth systems--a soil science perspective. *Agriculture, Ecosystems & Environment.* 104: 399-417.

JANZEN, H.H. (2006). The soil carbon dilemma: Shall we hoard it or use it? *Soil Biology and Biochemistry* 38: 419-424.

JENKINS, J. (2005). *The Humanure Handbook. A guide to composting human manure.* Joseph Jenkins, Inc. Grove City, PA, USA.

LAL, R. (2004). Soil carbon sequestration to mitigate climate change. *Geoderma* 123: 1-22.

LÓPEZ, R., Cabrera, F. & Murillo, J.M. (1993). Effect of beet vinasse on radish seeding emergency and fresh weight production. *Acta Horticulturae* 335: 115-119.

MADEJÓN, E., DÍAZ, M.J., LÓPEZ, R., MURILLO, J.M. & CABRERA, F. (1995). Corn Fertilization with 3 (Sugar-Beet) Vinasse Composts. *Fresenius Environmental Bulletin* 4: 232-237.

MADEJÓN, E, DÍAZ, M.J., LÓPEZ, R., LOZANO, C. & CABRERA, F. (1996). Cotton fertilization with composts of (sugarbeet) vinasse and agricultural residues. *Fertilizer Research* 43: 179-182.

MADEJÓN, E., LÓPEZ, R., MURILLO, J.M. & CABRERA, F. (2001). Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts: effect on crops and chemical properties of a Cambisol soil in the Guadalquivir river valley (SW Spain). *Agriculture Ecosystems & Environment* 84: 55-65.

MADEJÓN, E., PÉREZ DE MORA, A., FELIPE, E., BURGOS, P. & CABRERA, F. (2006). Soil amendments reduce trace element solubility in a contaminated soil and allow regrowth of natural vegetation. *Environmental Pollution* 139: 40-52.

MADRID, F. (1999). *Caracterización y utilización de los composts de residuos sólidos urbanos de la planta de Villarrasa.* Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.

MADRID, F., LÓPEZ, R., CABRERA, F. & MURILLO J.M. (2001). Caracterización de los composts de residuos sólidos urbanos de la planta de Villarrasa (Huelva). Invest. Agr. Prod. Prot. Veg. 16, 106-117.

MANLAY, R.J., FELLER, C. & SWIFT, M.J. (2007). Historical evolution of soil organic matter concepts and their relationships with the fertility and sustainability of cropping systems. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 119: 217-233.

MURILLO, J.M., CABRERA, F. & LÓPEZ, R. (1993). Effect of Beet Vinasse on Germination and Seedling Performance of Ryegrass (Lolium-Multiflorum Lam Cv Barwoltra). *Journal of the Science of Food and Agriculture* 61: 155-160.

MURILLO, J.M., CABRERA, F., LÓPEZ, R. & MARTÍN OLMEDO P. (1998). Sunflower response to the application of a concentrated beet vinasse. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 29: 643-655.

PÉREZ DE MORA, A., BURGOS, P., MADEJÓN, E., CABRERA, F., JAECKEL, P. & SCHLOTER, M. (2006a). Microbial community structure and function in a soil contaminated by heavy metals: effects of plant growth and different amendments. *Soil Biology & Biochemistry* 38: 327-341.

PÉREZ DE MORA, A., MADEJÓN, E., BURGOS, P. & CABRERA F. (2006b). Trace element availability and plant growth in a mine-spill contaminated soil under assisted natural remediation I. Soils. *The Science of the Total Environment* 363: 28-37.

PÉREZ DE MORA, A., MADEJÓN, E., BURGOS, P. & CABRERA F. (2006c). Trace element availability and plant growth in a mine spill-contaminated soil under assisted natural remediation II. Plants. *The Science of the Total Environment* 363: 38-45.

SCHNOOR, J.L. (1997). *Phytoremediation.* Technology Evaluation Report. GWRTAC Series TE-98-01. Pittsburgh, PA.

SOPPER W.E. (1993). *Municipal Sludge use for Land Reclamation.* Lewis Publishers, Ann Arbor, MI.

TAN, K.H. (1994). *Environmental Science.* Marcel Dekker, Inc. Nueva York.

TEJADA, M., MORENO, J.L., HERNÁNDEZ, M.T., GARCÍA, C. (2007). Application of two vinasse forms in soil restoration: Effects on soil properties in an arid environment in southern Spain. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 119: 289-298.

TOMATI, U., GALLI, E., PASETTI, L. & VOLTERRA, E. (1995). Bioremediation of olive-mill wastewaters by composting. *Waste Management and Research* 13: 509-518.

TOMATI, U., GALLI, E., FIORELLI, F. & PASETTI, L. (1996). Fertilizers from composting of olive-mill wastewater. *International Biodeterioration and Biodegradation* 38: 155-162.

USEPA. (1997). *Innovative uses of compost.* Bioremediation and Pollution Prevention. Solid Waste and Emergency Response (5306W), EPA530-F-042.

USEPA. (2000). *Introduction to phytoremediation.* EPA/600/H-99/107. National Risk Management Laboratory. Office of Research and Development. Cincinnati.

VANGRONSVELD, J.C.H.M. & CUNNINGHAM, S.D. (1998). Introduction to the concepts. En J. Vangronsveld and S. D. Cunningham (eds.) *Metal-contaminated soils: In situ Inactivation and phytorestoration:* 1-15. R.G. Landes Co. Georgetown, TX.

WALLACE, A. (1994a). Soil organic matter is essential to solving soil environmental problems. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 25: 15-28.

WALLACE, A. (1994b). Soil organic matter must be restored to near original levels. *Communications in Soil Science and Plant Analysis:* 25, 29-35.

WALLACE, A. & TERRY, R.E. (1998). Introduction: Soil Conditioners, soil quality and soil sustainability. En A. Wallace and R.E. Terry, *Handbook of Soil Conditioners.* Marcel Dekker, Inc. Nueva York.

WILD A. (1988). *Russell's Soil Conditios & Plant Growth.* Longman Scientific & Technical. Essex. Inaglaterra.

ZUCCONI, F., & DE BERTOLDI, M. (1987). Compost specifications for production and characterization of compost from municipal solid waste. En M. Bertoldi, M.P. Ferranti, P. L'Hermite & F. Zucconi (eds.) *Compost: Production, Quality and Use:* 30-50. Elsevier Applied Science, Londres, Reino Unido.

MINERALES DE LA ARCILLA DEL SUELO: SU PAPEL EN EL CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN DE SUELOS Y AGUAS POR PESTICIDAS

Por la Dra. María Jesús Sánchez-Martín,
Investigador Científico del CSIC,
IRNASA, Salamanca,
pronunciada el 15 de mayo de 2007

Resumen

Estudios realizados en los últimos años sobre monitorización de pesticidas en aguas superficiales y subterráneas de diferentes regiones agrícolas del mundo han indicado la presencia cada vez más frecuente de pesticidas utilizados en agricultura en concentraciones superiores a los límites permitidos para el agua de bebida. Estos hechos han originado gran preocupación ambiental y contrastan con el concepto erróneo que existía en principio de que los pesticidas aplicados al suelo se degradaban rápidamente en el mismo, o se volatilizaban a la atmósfera dando productos no tóxicos con lo cual la aplicación de estos compuestos se llevaba a cabo en grandes cantidades sin realizar ningún control de aguas o suelos próximos a las zonas de su aplicación. En consecuencia, aunque hasta ahora los estudios sobre comportamiento y transporte de los pesticidas en el suelo, especialmente la adsorción como proceso fundamental, han sido frecuentes sin embargo en la actualidad se están desarrollando investigaciones encaminadas a la prevención de la contaminación por estos compuestos. El desarrollo de métodos para la prevención de la contaminación tiene un gran interés considerando los problemas tecnológicos que implica la descontaminación de suelos y aguas contaminados. Los minerales de la arcilla son materiales naturales con una gran capacidad para adsorber compuestos orgánicos por distintos mecanismos. Estos minerales naturales o modificados con surfactantes catiónicos pueden usarse solos o mezclados con suelos y utilizarse como barreras para inmovilizar contaminantes orgánicos y/o pesticidas.

Abstract

Studies carried out in the last years about monitoring of pesticides in surface and ground water in different agricultural sites worldwide have indicated that pesticides are requently found at concentrations higher than the permitted limits for drinking

water. This situation has generated an important environmental concern. Furthermore, this contradict the erroneous concept about the pesticides applied in the soil, which are thought to be quickly degraaded in the soil or volatilised to the atmosphere giving non-toxic products. As a consequence, in the past the amounts of pesticides applied in the fields were greater without controlling the water or soil close to the fields of application. Although the studies about the fate and transport of pesticides, especially the adsorption as the main process, have been very frequent, however, at this moment research to prevent the contamination by these compounds is being carried out. The development of technologies to prevent the contamination has a great interest considering the technological problems involved in the remediation of contaminated soils and waters. The clay minerals are natural materials with a great capacity to adsorb organic compounds by different mechanism. These natural clay minerals or modified with cationic surfactants can be used alone or in mixtures with soils and could be used as barriers to immobilize organic contaminants and/or pesticides.

1. INTRODUCCIÓN

El suelo es uno de los recursos naturales más importantes que existen en la naturaleza. Es un sistema abierto, complejo, autoorganizativo, estructural y polifuncional. Se comporta como un filtro a través del cual se producen y regulan los flujos de materia y energía, pero como tal filtro es susceptible de contaminarse por los aportes humanos cada vez mayores debido al creciente desarrollo agrario e industrial. Sin embargo, el suelo tiene una capacidad de amortiguación de la contaminación al permitir algunos procesos tales como la adsorción y la degradación de los contaminantes que pueden actuar como amortiguadores de la contaminación. Esta capacidad de amortiguación del suelo es finita por lo que puede ser superada si la contaminación es muy elevada, y depende de los componentes del suelo, minerales de la arcilla y materia orgánica (MO) principalmente y de las características que afectan a estos procesos.

Una actividad relacionada con la Agricultura que puede dar lugar a problemas de contaminación del suelo y del agua es el uso de plaguicidas. El estudio de la dinámica de los plaguicidas en el suelo y el desarrollo de nuevas tecnologías para el control de la contaminación por el uso de estos compuestos o para la descontaminación de suelos contaminados son temas de gran actualidad en el mundo ya que como es bien sabido los plaguicida son utilizados hoy día en cantidades muy elevadas y sus residuos pueden llegar a contaminar el ambiente bien porque permanecen en el suelo durante más tiempo del esperado, o bien porque aparecen en zonas alejadas de las zonas de aplicación o porque contaminan las aguas subterráneas, los ríos o las aguas marinas.

La implicación de los minerales de la arcilla en el control de la contaminación de los suelos por pesticidas exige conocer las propiedades de los minerales de la arcilla y los procesos que rigen la dinámica de los pesticidas en el suelo como base para la posible aplicación de estos minerales, bien naturales o modificados, en tecnologías de prevención de la contaminación de suelos y aguas por estos compuestos.

2. MINERALES DE LA ARCILLA

El término arcilla, desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales "minerales de la arcilla", constituidos por filosilicatos en su mayor parte y por otras fases asociadas, como componentes minoritarios, constituidos por cuarzo, feldespatos, calcita, dolomita, óxidos e hidróxitos, etc., cuyas propiedades fisicoquímicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino (<2 μm). Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan.

Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales. Estos minerales están constituidos por láminas formadas a su vez por capas o estratos de dos tipos: a) Tetraédricas, formados por tetraedros de sílice unidos por las bases. Estos tetraedros poseen un átomo de Si en el centro y átomos de oxígeno o hidroxilo en los vértices. Se disponen en un enrejado hexagonal con las bases en un mismo plano y los vértices señalando todos en un mismo sentido, y b) Octaédricas, constituidas por octaedros con átomos de Al, Fe o Mg en el centro y oxígenos o hidroxilo en los vértices. Según el número de capas que forman su lámina característica, los silicatos laminares se clasifican en silicatos 1/1 (capa tetraédrica y capa octaédrica) (caolinita, haloisita) y silicatos 2/1 (dos capas tetraédricas y una octaédrica) (montmorillonita, vermiculita, ilita).

En algunos silicatos del tipo 2/1, las sustituciones isomórficas de Si por Al en la capa tetraédrica y de Al por Mg en la octaédrica originan la aparición de un exceso de carga negativa en las láminas que se compensa con la entrada de cationes externos o de cambio (Ca^{2+}, Na^{+}, Mg^{2+}), que actúan de puente entre las láminas.

También pertenecen a este grupo de minerales la sepiolita y la paligorskita, a pesar de presentar diferencias estructurales con el resto de los filosilicatos. A diferencia de los filosilicatos que son laminares, éstos tienen hábito fibroso, ya que la capa basal de oxígenos es contínua, pero los oxígenos apicales sufren una inversión periódica cada 8 posiciones octaédricas (sepiolita) o cada 5 posiciones (paligorskita). Esta inversión da lugar a la interrupción de la capa octaédrica que es dicontinua.

Las importantes aplicaciones medioambientales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades se deben principalmente a su elevada área superficial derivada de su extremadamente pequeño tamaño de partícula. A la vez presentan una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, y pueden adsorber en especial compuestos polares en el espacio interlaminar (esmectitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita). Esta interacción de las arcillas con su ambiente las hace ser importantes agentes de las interacciones que conciernen a la biosfera.

También la capacidad de intercambio catiónico derivada de las sustituciones isomórficas o de enlaces insaturados en los bordes y superficies externas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar es una propiedad importante. Estos cationes pueden ser

intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes con lo que llega a ser agentes químicos de transferencia o de transformación.

3. DINÁMICA DE PLAGUICIDAS EN SUELOS

Los pesticidas son compuestos químicos de estructuras muy variadas y complejas utilizados para el control de las plagas de los cultivos. Dentro de los plaguicidas orgánicos, se ha ido desarrollando una amplia gama de productos pertenecientes a diferentes grupos tales como derivados halogenados, compuestos organofosforados, derivados del ácido carbámico, tiocarbámico y ditiocarbámico, derivados de la urea y de la tiourea, compuestos heterocíclicos o compuestos con grupos funcionales correspondientes a distintos grupos de plaguicidas como las sulfonilureas. Cada grupo de pesticidas se caracteriza por la presencia de grupos químicos funcionales distintos que pueden dar lugar a interacciones distintas con las fases activas del suelo y en consecuencia a comportamientos distintos en las distintas fases del ambiente.

A pesar de las condiciones exigidas a estos compuestos para su aplicación en cuanto a su actividad, seguridad y persistencia algunos de los plaguicidas que se han utilizado o utilizan en la actualidad son muy estables y pueden dar lugar a contaminaciones del medio ambiente, al quedar sus residuos ampliamente distribuidos en cosechas, suelos, agua y aire y cerca de los lugares de su uso. Debido a esto, y teniendo en cuenta la toxicidad relativamente elevada de algunos de ellos, es de gran importancia el estudio de la persistencia e interacción de estos compuestos en el ambiente con el fin de conocer la variabilidad de su comportamiento en función de una serie de factores que lo regulan.

Cuando un plaguicida se aplica al campo se distribuye en las distintas fases del ambiente suelo, agua, aire, y seres vivos. La distribución tendrá lugar de forma que la concentración en cada una de estas fases sea función tanto de las propiedades químicas del compuesto como de la fase. El estudio de la interacción de los plaguicidas con la fase suelo tiene especial interés ya que la mayor parte de los mismos llega a ponerse en contacto con la superficie de éste ya sea directa o indirectamente. Es por consiguiente necesario conocer su evolución en este sistema donde se ven afectados por una serie de procesos tales como descomposición química, fotoquímica o microbiana, volatilización, movimiento o transporte y adsorción-desorción que condicionan su transporte y evolución y en consecuencia su persistencia (Shawhney & Brown, 1989; Cheng, 1990).

De todos los mecanismos implicados en la evolución de plaguicidas en el suelo la adsorción-desorción es el más importante por influir directa o indirectamente en la magnitud y efecto de otros. La adsorción puede disminuir el lavado, la volatilización e incluso la biodegradación por microorganismos ya que estos no pueden degradar el plaguicida si este es inaccesible. Otros procesos en cambio pueden verse facilitados por la adsorción tales como la degradación química catalizada por minerales de la arcilla o

el transporte cuando los plaguicidas adsorbidos por partículas coloidales (minerales de la arcilla y/o materia orgánica) son lixiviados o arrastrados en superficie.

El proceso de adsorción de plaguicidas por el suelo estará íntimamente relacionado con la superficie específica y con las propiedades físico-químicas de estas partículas y en consecuencia con el tamaño de las mismas. De ahí que la fracción coloidal sea la más activa en este proceso, o sea la que tendrá mayor facilidad para retener moléculas de plaguicidas. La fracción coloidal del suelo está constituida por una parte orgánica (MO) y una parte inorgánica (minerales de la arcilla). La adsorción de plaguicidas dependerá de las características de estos componentes de la fracción coloidal del suelo y de las propiedades de las moléculas de plaguicidas.

Las características del silicato que influyen en la fijación de moléculas orgánicas por los minerales de la arcilla son la naturaleza del silicato, especialmente la fuerza del enlace interlaminar entre láminas y cationes de cambio, la densidad de carga laminar, y la naturaleza de los cationes de cambio. Las propiedades de la molécula orgánica que influyen principalmente en la adsorción son su carácter químico, determinado fundamentalmente por el número, tipo y posición relativa de los grupos funcionales, su tamaño y estructura molecular, su momento dipolar y constante dieléctrica, su acidez o basicidad y su solubilidad en agua.

Los plaguicidas pueden ser retenidos por los componentes coloidales del suelo por varios mecanismos de interacción tales como: Cambio iónico, protonación, ión-dipolo o coordinación, enlace por transferencia de carga, fuerzas de Van de Waals, y enlace hidrofóbico.

Los estudios son componentes del suelo aislados (minerales de la arcilla y MO) permiten explicar porque los suelos adsorben los pesticidas y como los adsorben. Referente a la adsorción por minerales de la arcilla, los silicatos laminares son los que presentan mayor interés. Los cationes de cambio así como el agua de hidratación de los mismos pueden ser sustituidos en determinadas condiciones por moléculas orgánicas (polares, en general), dando lugar a la formación de complejos de adsorción. La formación de estos complejos de adsorción (silicato + molécula orgánica) modifica el espacio interlaminar del silicato, produciendo una expansión. Esta modificación del espaciado puede estudiarse mediante difracción en rayos X (Sánchez-Camazano & Sanchez-Martín, 1983). Por otra parte el estudio por espectroscopia infrarroja de las modificaciones de las frecuencias de las bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales de las moléculas de plaguicidas libres y en estado adsorbido permite determinar el mecanismo de interacción por el que estos compuestos son retenidos.

Sin embargo, además de conocer la adsorción por componentes aislados del suelo es necesario cuantificar la adsorción de plaguicidas por suelos de distinta composición y propiedades con el fin de poder establecer relaciones entre adsorción, estructura química del plaguicida y composición de los suelos. Para determinar de forma cuantitativa la adsorción de un plaguicida por un suelo es necesario la obtención de isotermas de adsorción. Estas isotermas se describen, en general, por la ecuación de adsorción de Freundlich, $Cs = K\ Ce^{1/n}$, que permite el cálculo de las constantes K y n características del proceso de adsorción. Los parámetros obtenidos son considerados

para la cuantificación de la movilidad, volatilización y persistencia de los pesticidas en el suelo o para la validación de modelos de simulación del transporte de pesticidas en suelos. Además mediante una aproximación estadística se pueden determinar las correlaciones entre las constantes de adsorción y las características del suelo y determinar los parámetros del suelo que son responsables de la adsorción de un pesticida con una estructura determinada.

En este sentido se encuentran en la bibliografía trabajos que muestran correlación entre la adsorción y la MO para algunos compuestos mientras que para otros se encuentra correlación con la arcilla. La correlación con una u otra variable depende de la estructura química del compuesto orgánico principalmente. En general, son frecuentes los trabajos en los que se encuentra correlación entre adsorción y MO, sin embargo estos resultados suelen obtenerse para contenidos en MO>2% (Calvet 1989). Cuando el contenido en MO de los suelos es <2% comienza a manifestarse la influencia de los constituyentes inorgánicos en la adsorción.

Teniendo en cuenta que la mayor parte de los suelos tienen un contenido en MO<2% mientras que el contenido en arcilla es de un orden de magnitud bastante más alto Mingelgrin & Gerstl (1983) concluyen que los minerales de la arcilla pueden influir fuertemente en la adsorción incluso aunque la afinidad de algunos compuestos no iónicos sea mayor por la MO que por la arcilla. De acuerdo con estos cabe señalar que el uso de los coeficientes K referidos al 100% de MO del suelo (coeficiente Kom=100K/%MO) frecuentemente considerados como un parámetro estándar para evaluar la adsorción de un pesticida por suelos en general solo tiene interés cuando se ha comprobado que este parámetro del suelo es el principal de la adsorción y la variabilidad de la materia orgánica de los suelos es grande.

Si los valores de Kom obtenidos son distintos cabe suponer que la MO de los suelos tiene distinta naturaleza y por lo tanto distinta respuesta a la adsorción o que otros parámetros del suelo, minerales de la arcilla por ejemplo, son también responsables de la adsorción. En este sentido Hermosín & Cornejo (1994) establecieron que el uso de un coeficiente de adsorción normalizado al contenido en arcilla Kclay podría ser más real en la modelización de la adsorción de plaguicidas por suelos con bajo contenido en MO y alto contenido en arcilla, así como con plaguicidas de carácter polar.

En consecuencia se pone de manifiesto el interés del conocimiento de la composición del suelo y en muchos casos de la mineralogía de la fracción arcilla del mismo para evaluar la influencia de estos componentes en la dinámica de los plaguicidas en el suelo así como la posible aparición de residuos no deseados, o el movimiento de estos compuestos a las aguas superficiales o subterráneas con los consiguientes problemas de contaminación ambiental.

4. CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN DE SUELOS POR PLAGUICIDAS

Las investigaciones desarrolladas desde el comienzo del uso de los plaguicidas para el mejor conocimiento de la influencia de las propiedades de los pesticidas y de

las características de los suelos en el lavado o movilización de los mismos han sido numerosas. Sin embargo parece que estos procesos no están totalmente controlados o existen factores no controlados ya que en las últimas décadas numerosos trabajos han puesto de manifiesto la presencia de pesticidas en aguas subterráneas en numerosos países (Estados Unidos, Europa y también en algunas zonas de España) (Hallberg, 1989; Helweg, 1994; Sánchez-Camazano et al., 2005), en algunos casos en concentraciones superiores a las permitidas para agua de bebida.

A pesar de los efectos negativos de los pesticidas desde el punto de vista ambiental parece que de momento son necesarios si se quiere seguir obteniendo cosechas estables y de alto rendimiento. En este sentido los ministros de Medio Ambiente de la UE han visto la necesidad de acordar recientemente normas para lograr la utilización sostenible de los pesticidas basándose en la detección de niveles por encima de los permitidos en el suelo y en el agua.

Está admitido que el uso de pesticidas origina dos tipos de contaminación. Contaminación difusa que implica contaminantes en concentraciones bajas sobre grandes superficies y contaminación puntual o accidental que se caracteriza por estar muy localizada en el espacio y en el tiempo con concentraciones elevadas. La contaminación del suelo debida al uso intensivo de pesticidas en agricultura es un ejemplo de contaminación difusa. La prevención de los efectos de este tipo de contaminación es difícil debido a su extensión, sin embargo mejorar las prácticas de manejo de esos compuestos podría reducirla. En este sentido la aplicación de plaguicidas en forma de formulaciones de acción sostenida que den lugar a una liberación lenta del compuesto a la solución del suelo podría reducir el riesgo de una pérdida rápida del compuesto aumentando de esta forma su eficacia y reduciendo el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas.

Por otra parte la contaminación puntual del suelo por pesticidas agrícolas derivada de causas como vertidos accidentales, lavado de maquinaria y utensilios de aplicación de pesticidas, vertederos incontrolados donde pueden abandonarse envases de pesticidas o suelos destinados a cultivos bajo cubierta donde se aplican grandes cantidades de pesticidas, podría ser controlada para prevenir la contaminación de aguas, sobre todo teniendo en cuenta que según estudios realizados (Jacobsen & al., 1999; Mason & al., 1999) puede ser una fuente más importante de las concentraciones elevadas de pesticidas encontrados en aguas subterráneas que la contaminación difusa.

Los minerales de la arcilla del suelo o minerales de la arcilla naturales modificados con surfactantes catiónicos podrían ser utilizados para estos fines, especialmente si se trata de pesticidas hidrofóbicos con solubilidad en agua de baja a moderada. Los minerales de la fracción arcilla son buenos absorbentes de compuestos polares, pero no de compuestos orgánicos hidrofóbicos. Los cationes de cambio de las arcillas en el suelo son cationes inorgánicos, fundamentalmente Na^+ y Ca^{2+}, que en medio acuoso se encuentran fuertemente hidratados y le confieren a la superficie de estos minerales un carácter hidrofílico y los pesticidas hidrofóbicos no pueden competir con el agua por los lugares de adsorción.

El reemplazamiento de los cationes inorgánicos cambiables fuertemente hidratados de los minerales de la arcilla naturales por cationes orgánicos, por ejemplo por surfactantes catiónicos, tales como las sales de amonio cuaternario del tipo $[(CH_3)_3NR]^+$ ó $[(CH_3)_2NRR']^+$ donde R y R' son cadenas alquílicas con número de átomos de C superior a 9, pueden cambiar la superficie de la arcilla de hidrofilica a hidrofóbica (organofílica) y como resultado las organoarcillas formadas pueden poseer una fuerte capacidad de adsorción de compuestos orgánicos no iónicos (Boyd & al., 1991). El incremento de la capacidad de adsorción de las arcillas modificadas es debido al incremento del contenido en carbono orgánico resultante de la adsorción del catión orgánico.

La utilización de formulaciones de liberación lenta o controlada basadas en la utilización de una organoarcilla preparada a partir de montmorillonita y hexadeciltrimetilamonio han demostrado un aumento de la eficacia de hexazinona y una disminución de su lixiviación en relación con la utilización del pesticida soportado en una formulación comercial (Celis & al., 2002, 2005).

Por otra parte la modificación de suelos y arcillas "in situ" mediante inyección de surfactantes orgánicos catiónicos o la utilización de estos materiales modificados "ex situ" con surfactantes catiónicos como zonas adsorbentes puede constituir una herramienta importante para una respuesta inmediata en la inmovilización rápida de pesticidas desde una fuente puntual de contaminación, impidiendo que la contaminación se extienda en el suelo y previniendo la contaminación de las aguas. Esta inmovilización puede permitir la degradación lenta de los pesticidas con el tiempo, o constituir un paso previo para que el contaminante quede concentrado en un área pequeña lo que es imprescindible para la aplicación del diseño de ingeniería ambiental adecuado, químico o biológico, para su detoxificación posterior, por ejemplo a través de bioremediación utilizando poblaciones microbianas nativas u organismos introducidos.

En este sentido investigaciones llevadas a cabo en nuestro grupo de investigación han puesto de manifiesto el incremento de adsorción de los pesticidas penconazol, lunoron, alacloro, atrazina y metalaxil de diferente carácter hidrofóbico por organoarcillas preparadas a partir de minerales de la arcilla de bajo coste laminares y no laminares y el surfactante cationico octadeciltrimetilamonio (ODTMA) (Sánchez-Martín et al., 2006). También se incrementó la capacidad de adsorción de los mismos pesticidas por organosuelos obtenidos a partir de la saturación de sus minerales de la arcilla con el surfactante catiónico ODTMA (Rodríguez-Cruz & al., 2006). Se utilizaron suelos con distinto contenido en arcilla y con distinta composición mineralógica de la fracción arcilla.

A partir de los resultados obtenidos se consideró de interés estudiar la posible utilización de organoarcillas adicionadas a suelos naturales como barreras para aumentar la adsorción de pesticidas de diferente carácter hidrofóbico, linuron, atrazina y metalaxyl, mediante experimentos en columnas de suelo (Rodríguez-Cruz & al., 2007a, b). El desarrollo experimental y algunos de los resultados en estas investigaciones se exponen a continuación.

5. MATERIAL Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

5.1. Materiales

Se utilizó para el estudio la fracción <2mm de un suelo arenoso (0-30 cm) (S-A). Sus características determinadas por los métodos habituales de análisis de suelos fueron: 0.85% de MO, 11.8% de arcilla, 13.6% de limo y 74.5% de arena siendo ilita y caolinita los minerales de la arcilla presentes en esta fracción del suelo. Los minerales de la arcilla utilizados para la preparación de las barreras fueron los minerales de bajo coste: Montmorillonita de Tidinit (M) (Marruecos), caolín de Cuenca (K) (España), y paligorskita de Bercimuel (P) (España). Estos minerales fueron saturados con ODTMA por tratamiento de las muestras con una solución de bromuro de ODTMA a 30°C conteniendo una cantidad de catión orgánico equivalente a 1.25 veces la capacidad de cambio (CEC) de cada una de las arcillas. Las suspensiones se agitaron durante 2 horas y posteriormente se centrifugaron y lavaron repetidamente con agua hasta que los líquidos de lavado no dieron reacción con $AgNO_3$ de iones Br- libre. El contenido de carbón orgánico (CO) de las muestras preparadas fue determinado en un analizador elemental de C Wösthoff Carmograph 12 H Omega (Bochum, Germany). Las características de las organoarcillas preparadas se incluyen en la Tabla 1.

Se utilizaron los pesticidas linuron, atrazina and metalaxil suministrados por Riëdel de Haën (Hannover, Germany) (pureza >98.5%). Estos compuestos son sólidos con solubilidad en agua y valor de los Kow de 81 µg/mL y 3.00 para linuron; de 30 µg/mL y 2.50 para atrazina, y de 8400 µg/mL y 1.75 para metalaxil. El surfactante catiónico bromuro de octadeciltrimetilamonio (ODTMA) fue suministrado por Sigma-Aldrich (Madrid, España).

TABLA 1
CARACTERÍSTICAS DE LAS ARCILLAS NATURALES Y DE LAS ORGANOARCILLAS ESTUDIADAS

Arcilla	CEC (cmol/kg)	CO (%)	MO (%)	Catión orgánico (cmol/kg)	d_{001} (Å)
Montmorillonita (M)	82	0.06	0.10	–	13.4
Caolinita (K)	6.1	0.10	0.17	–	7.16
Paligorskita (P)	27	0.46	0.79	–	10.6
ODTMA-M	–	20.1	25.2	79.5	22.0
ODTMA-K	–	2.06	2.55	5.99	7.16
ODTMA-P	–	7.25	8.99	31.7	10.6

5.2. Experimentos de lixiviación en columnas de suelo

Los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo en columnas de vidrio de 3 cm (d.i.) x 20 cm (longitud). Inicialmente se llevó a cabo el lavado de los pesticidas en columnas empaquetadas con 100 g de suelo natural. Cada columna fue saturada con agua y se dejó drenando durante 24 horas de forma que las condiciones de humedad fueron equivalentes a la capacidad de campo. El volumen de poro de las columnas fue estimado a partir de la diferencia de peso entre las columnas de suelo saturado de agua y las columnas de suelo seco. Después se añadió en la parte superior de las columnas 1 mL de solución de cada uno de los pesticides, linuron, atrazina o metalaxil de 1000 µg/mL disueltos en metanol. Los experimentos se llevaron a cabo por triplicado. A continuación las columnas se lavaron continuamente aplicando un volumen de agua de 500 mL (70 cm) con una bomba peristáltica bajo un régimen de flujo saturado. Se recogieron sucesivamente fracciones de lixiviado de 15 mL usando un colector de fracciones automático Gilson F203 (Gilson, Inc. Middleton, WI, USA) donde se midieron las concentraciones de los pesticidas lixiviados.

Posteriormente se realizó el lavado de los pesticidas en las columnas de suelo con las barreras de arcilla intercaladas de forma sucesiva. Las barreras se prepararon por intercalación en la parte superior de las columnas de una cantidad de organoarcilla que permita incrementar el contenido en MO del suelo pero manteniendo la conductividad hidráulica del suelo. De acuerdo con estas condiciones se utilizó una cantidad de 10 g de suelo natural con 20% de M-ODTMA, 50% de K-ODTMA ó 50% de P-ODTMA para preparar las diferentes barreras. Los contenidos en MO de estas barreras incrementaron el contenido en MO del suelo natural 9, 2.6 y 8 veces respectivamente. Después del experimento de lixiviación las columnas se cortaron en 3 segmentos y se procedió a la extracción en cada uno de ellos de la cantidad de pesticida residual mediante extracción de 5 g de suelo con 10 mL de metanol durante 24 horas a temperatura ambiente. Se determinó también el contenido en MO en cada uno de los segmentos viéndose únicamente un descenso del 5% en la MO después del lavado lo que indica que el ODTMA adsorbido por la organoarcilla permanecía estable después del proceso de lixiviación.

Las características de dispersión de las columnas fueron evaluadas mediante el transporte del ión conservativo cloruro que fue usado como un ión trazador.

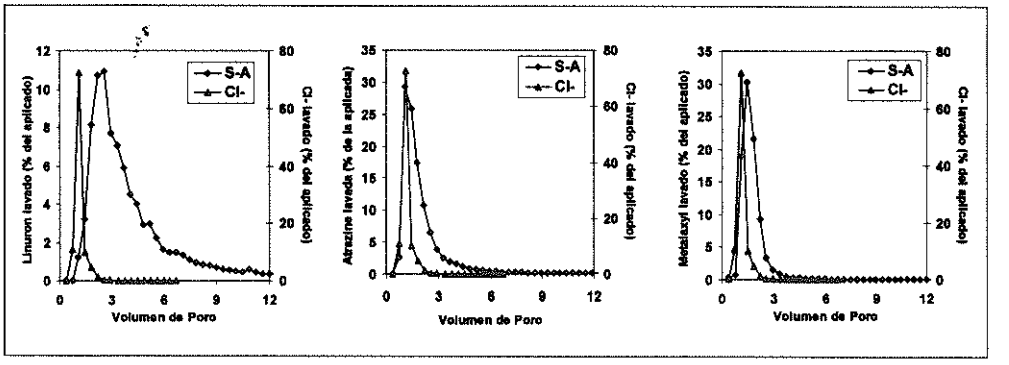
La determinación de los pesticidas en las fracciones lixiviadas se llevó a cabo por HPLC utilizando un cromatógrafo Waters (Waters Assoc., Mildford, MA) equipado con un detector de fotodiodos (DAD) modelo 996 y un detector de espectrometría de masas ZQ/MS. El software Empower se utilizó como sistema de adquisición y procesamiento de datos. Se utilizó una columna Waters Symmetry C18 (7.5x4.6 mm I.D., 3.5 µm) a temperatura ambiente y una fase móvil de 70/30 acetonitrilo/agua. La velocidad de flujo de la fase móvil fue 0.3 mL/min y el volumen de inyección fue de 10 µl. La detección por HPLC/DAD fue a 210 nm para linuron, 220 nm para atrazina y 194 nm para metalaxil y la detección por HPLC/MS para confirmar la identidad de estos compuestos fue llevado a cabo por monitorización del ión molecular positivo (m/z) 249.1 para linuron, 216.7 para atrazina y 280.3 para metalaxil.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se incluyen las curvas de lixiviación (BTC) de linuron, atrazina y metalaxil en las columnas de suelo no modificado. Esta figura incluye también las BTC del ión trazador Cl^-. en la columna de suelo. El ión Cl^- es un ión conservativo y no experimenta retención o degradación en el suelo, esto indica que su movimiento empieza alrededor de 0.5 PV y alcanza un máximo alrededor de 1 PV.

Las BTCs de atrazina y metalaxil en el suelo no modificado son muy similares e indican un rápido lavado de los pesticidas. El pico de máxima concentración se encuentra para un volumen de agua de 1.1 PV (atrazina) y de 1.5 PV (metalaxil). Además la forma simétrica de la curva, similar a la encontrada para el ión conservativo indica una débil interacción de ambos compuestos con el adsorbente. También la concentración máxima alcanzada fue casi idéntica para los dos pesticidas, representando 29,3% para atrazina y 30,2% para metalaxil de la cantidad de compuesto añadido inicialmente a las columnas. La BTC correspondiente a la lixiviación de linuron no fue completamente simétrica indicando una cierta interacción del pesticida con el suelo. El pico máximo de la curva aparecía a un volumen más alto de agua (2.5 PV) y la máxima concentración encontrada fue menor representando 10.9% de la cantidad inicialmente añadida. Las cantidades totales lixiviadas y las cantidades residuales en la columna después del lavado expresadas como porcentajes de las cantidades inicialmente adicionadas a la columna se incluyen en la Tabla 2.

FIGURA 1
CURVAS DE LIXIVIACIÓN DE LINURON, ATRAZINA Y METALAXIL EN COLUMNAS DE SUELO NO MODIFICADO



Las figuras 2-4 muestran las BTCs y curvas acumulativas de linuron, atrazina y metalaxil en las columnas del suelo natural con las barreras de organoarcillas intercaladas. Estas curvas indican en principio un comportamiento diferente de los pesticidas en el suelo natural y en el suelo con las barreras. También se observan diferencias en las BTCs correspondientes a la lixiviación de los diferentes pesticidas en todos los sistemas. Las BTCs de linuron en las columnas de suelo con las barreras

de organoarcilla muestran un gran descenso en la lixiviación del pesticida en todas las columnas. Las BTCs no muestran un pico máximo después de la adición del volumen de agua total (12-15 PV). La cantidad total de linuron lixiviado fue muy baja (Tabla 2) variando entre 0.11% y 3.75% cuando las barreras de P-ODTMA ó K-ODTMA fueron intercaladas. El porcentaje de linuron residual determinado en las columnas (86.2%-96.7%) indicó la retención casi completa de compuesto en el primer tramo de las columnas. Los resultados obtenidos muestran la inmovilización prácticamente total de linuron en la columna debido al incremento en la adsorción del pesticida por el suelo, por la presencia de materiales enriquecidos en MO derivada de ODTMA.

TABLA 2
CANTIDADES DE PESTICIDAS RETENIDOS Y LIXIVIADOS (% DEL APLICADO) EN LAS COLUMNAS DE SUELO NATURAL Y EN LAS COLUMNAS DE SUELO CON LAS BARRERAS DE ARCILLA-ODTMA INTERCALADAS

Pesticida	Suelo A	S-A + ODTMA-M	S-A + ODTMA-K	S-A + ODTMA-P
Linuron				
Total suelo	5.5±0.4	95.5±2.98	86.2±3.36	96.7±0.31
Total lixiviado	85.9±2.58	1.83±0.31	3.75±0.34	0.11±0.02
Concentración	10.9±0.66	–	–	–
pico máximo	(2.57VP)			
Atrazina				
Total suelo	1.08±0.06	2.26±0.11	0.47±0.25	3.18±1.14
Total lixiviado	109±6.85	101±8.49	108±6.55	88.1±2.16
Concentración	29.3±1.18	4.87±0.37	7.62±0.33	6.03±0.37
pico máximo	(1.1 VP)	(6.95 VP)	(3.61 VP)	(8.76 VP)
Metalaxyl				
Total suelo	4.37±1.25	15.4±3.72	1.36±0.51	1.72±0.35
Total lixiviado	88.7±15.3	80.8±2.16	101±0.95	97.4±3.51
Concentración	30.2±5.24	4.23±0.17	8.00±0.09	8.97±0.54
pico máximo	(1.5 VP)	(5.64 VP)	(1.75 VP)	(4.85)

[a] Error standard de tres replicados.

La intercalación de las barreras de organoarcillas en las columnas de suelo no dan lugar a la completa inmovilización de atrazina o metalaxil, pesticidas menos hidrofóbicos que el linuron. Sin embargo las curvas BTCs obtenidas indican una importante modificación en la cinética de lixiviación de estos pesticidas y un proceso de lavado mucho más lento que en el suelo natural. En general las BTCs de estos pesticidas no son simétricas, ellas presentan colas indicando un lavado continuo de estos compuestos correspondiente a cinéticas de adsorción-desorción del compuesto más lentas. Las BTCs de atrazina en las columnas con M-ODTMA, K-ODTMA y P-ODTMA muestran picos hacia la zona de 3.61-8.76 PV, y la máxima concentración

FIGURA 2
CURVAS DE LIXIVIACIÓN DE LINURON EN COLUMNAS DE SUELO CON BARRERAS DE ORGANOARCILLAS INTERCALADAS.

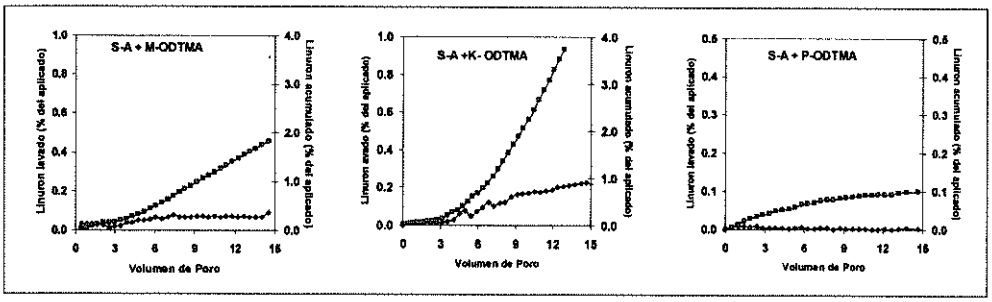


FIGURA 3
CURVAS DE LIXIVIACIÓN DE ATRAZINA EN COLUMNAS DE SUELO CON BARRERAS DE ORGANOARCILLAS INTERCALADAS

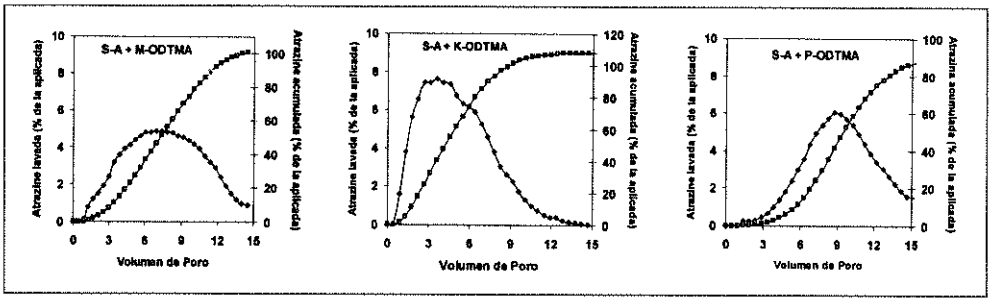
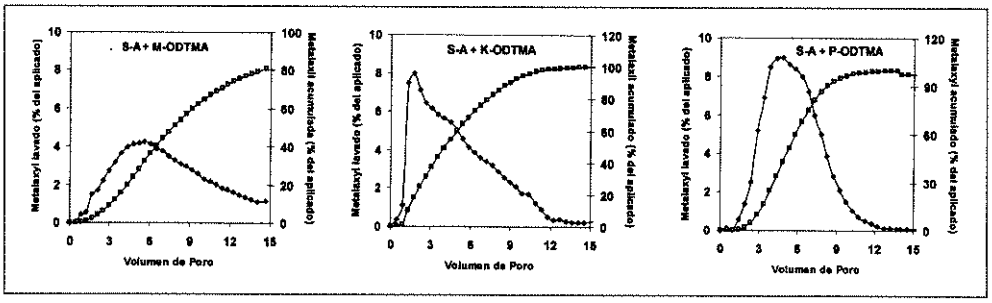


FIGURA 4
CURVAS DE LIXIVIACIÓN DE METALAXIL EN COLUMNAS DE SUELO CON BARRERAS DE ORGANOARCILLAS INTERCALADAS



alcanzada representa 4.87%, 7.62% y 6.03%, respectivamente de la cantidad inicialmente adicionada. Estos valores indican un descenso entre 4 y 5 veces de la concentración máxima obtenida en el suelo natural.

Las BTCs de metalaxil en las columnas con las barreras de organoarcillas intercaladas muestran picos con concentración máxima representando 4.23% (M-ODTMA), 8.00% (K-ODTMA) y 8.97% (P.ODTMA) de la cantidad inicialmente adicionada. Estas concentraciones indican un descenso entre 4 y 7 veces en la concentración del pico máximo respecto a la columna del suelo natural.

Las cantidades totales de atrazina y metalaxil lixiviadas en las columnas con las barreras intercaladas fueron similares a aquellas obtenidas en las columnas con el suelo no modificado, sin embargo la intercalación de las barrera de arcilla en la columna retrasó de forma significativa el máximo de la curva de percolación y disminuyó la presencia de ambos compuestos en los lixiviados de forma significativa.

Los resultados obtenidos indican una cierta relación entre el VP correspondiente al pico de máxima concentración de las BTCs de los pesticidas estudiados y el contenido en MO de las barreras independientemente del mineral de la arcilla en el cual la MO derivada del ODTMA esté soportada. Sin embargo considerando que el contenido en MO (como catión orgánico) soportado por cada arcilla depende de las propiedades estructurales de cada arcilla sería necesario tener en cuenta el tipo de mineral de la arcilla para ser usado con el fin de adicionar una cantidad apropiada de estos materiales en la preparación de una barrera de arcilla efectiva. Por lo tanto una disminución adecuada en el lavado de los pesticidas de una forma controlada podría ser posible.

7. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican la eficiencia de la intercalación de la barrera de arcilla modificada con el surfactante catiónico ODTMA para disminuir la movilidad de linuron, atrazina y metalaxil en un suelo arenoso. Las BTCs de lixiviación de los pesticidas indicaron una inmovilización casi completa del pesticida más hidrofóbico linuron, y una disminución en la cinética de lixiviación de los pesticidas menos hidrofóbicos atrazina y metalaxil después de la adición de 500 mL de agua a las columnas con las barreras intercaladas. La concentración máxima de las BTCs disminuyó 4-5-veces para atrazina y 4-7-veces para metalaxil con respecto a la máxima concentración obtenida en el suelo no modificado. De acuerdo con esto los tres minerales de la arcilla estudiados podrían ser usados como barreras, teniendo en cuenta que la cantidad requerida dependería del contenido en MO (como catión orgánico) soportado por cada uno de ellos. Estos resultados muestran el interés en las barreras de adsorción para disminuir el lavado de pesticidas de diferente hidrofobicidad desde fuentes de puntuales de contaminación impidiendo la generación de elevadas concentraciones del compuesto causadas por un rápido lavado del mismo.

Agradecimientos

Este trabajo forma parte de los Proyectos REN2000-0884/TECNO y CSI15-03 subvencionados por el "Ministerio de Ciencia y Tecnología" y la "Junta de Castilla y León", respectivamente.

8. BIBLIOGRAFÍA

BOY, S.A., W.F. JAYNES & B.S. ROSS (1991). Immobilization of organic contaminants by organo clays: Application to soil restoration and hazardous waste containment. En: R.A. Baker (ed.) *Organic Substances and Sediments in Water:* 181-201. Lewis Publishers, New York.

CALVET, R. (1989). Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspectives* 83: 145-177.

CELIS, R., M.C. HERMOSÍN, M.J. CARRIZOSA & J. CORNEJO (2002). Inorganic and organic clays as carriers for controlled release of the herbicide hexazinone. *J. Agric. Food Chem.* 50: 2324-2330.

CELIS, R., G. FACENDA, M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (2005). Assessing factors influencing the release of hexazinone from clay-based formulations. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 85: 1153-1164.

CHENG, H.H. (1990). *Pesticides in the soil environment: Processes, impact, and modeling*; Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, USA.

HALLBERG, G.R. (1989). Pesticide pollution of groundwater in the humid United States. *Agric. Ecosys, Environ.* 26: 299-367.

HELWEG, A. (1994). Threats to water quality from pesticides-case histories from Denmark. *Pestic. Outlook* 10: 12-18.

HERMOSÍN, M.C. & J. CORNEJO (1994). Role of soil clay fraction in pesticide adsorption: Defining a Kelay. En: A. Copin & al. (eds.). *Environmental behaviour of pesticides and regulatory aspects:* 207-207. European Study Service, Belgium.

JACOBSEN, O.S., W. BRÜSH & T. LAIER (1999). Transport and dating of pesticide residues from a 40 year old point source. En: A.A. M. Del Re & al. (eds.). *Human and Environmental Exposure to Xenobiotics:* 355-362. La Goliarda Pavese, Pavia, Italia.

MASON, P.J., I.D.L. FOSTER, A.D. CARTER, A. WALKER, S. HIGGINBOTHAMS, R.L. JONES & I.A.J. HARDY (1999). Relative importance of point source contamination of surface waters: river cherwell catchment monitoring study. En: A.A. M. Del Re & al. (eds.). *Human and Environmental Exposure to Xenobiotics:* 405-410. La Goliarda Pavese, Pavia, Italia.

MINGELGRIN, U. & Z. GERSTL (1983). Reevaluation of partitioning as a mechanism of non-ionic chemicals adsorption in soils. J. Environ. Qual. 12: 1-11.

RODRÍGUEZ-CRUZ, M.S., M.J. SÁNCHEZ-MARTÍN, M.S. ANDRADES & M. SÁNCHEZ-CAMAZANO (2006). Comparison of pesticide sorption by physicochemically modified soils with natural soils as a function of soil properties and pesticide hydrophobicity. *Soil Sediment Contam.* 15: 401-415.

RODRÍGUEZ-CRUZ, M.S., M.J. SÁNCHEZ-MARTÍN, M.S. ANDRADES & M. SÁNCHEZ-CAMAZANO (2007a). Retention of pesticides in soil columns modified in situ and ex situ with a cationic surfactant. *Sci. Total Environ.* 139: 363-372, 2007 (Holanda).

RODRÍGUEZ-CRUZ, M.S., M.J. SÁNCHEZ-MARTÍN, M.S. ANDRADES & M. SÁNCHEZ-CAMAZANO (2007b). Modification of clay barriers with a cationic surfactant to improve the retention of pesticides in soils. *J. Hazard. Mater.* B 139: 363-372, 2007 (Holanda).

SÁNCHEZ-CAMAZANO, M. & M.J. SÁNCHEZ-MARTÍN (1983). Factors influencing interactions of organophosphorus pesticides with montmorillonite. *Geoderma* 29: 107-118.

SÁNCHEZ-CAMAZANO, M., M.J. SÁNCHEZ-MARTÍN & L.F. LORENZO (2005). Atrazine and alachlor inputs to surface and ground waters in irrigated corn cultivation areas of Castilla-Leon region, Spain. *Environ. Monitor. Assess.* 105: 11-24.

SÁNCHEZ-CAMAZANO, M.J., M.S. RODRÍGUEZ-CRUZ, M.S. ANDRADES & M. SÁNCHEZ-CAMAZANO (2006). Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity. *Appl. Clay Sci.* 31:216-228.

SHAWHNEY, B.L. & K. BROWN (1989). *Reactions and movement of organic chemicals in soils.* Soil Sci. Soc. Am. Inc., Madison, USA.

ÓXIDOS DE HIERRO: ORIGEN, NATURALEZA Y EFECTO EN LAS PROPIEDADES EDÁFICAS

Por el Dr. José Torrent Castellet,
Departamento de Ciencias y Recursos Agrícolas y Forestales de la Universidad de Córdoba.
Conferencia correspondiente al Ciclo sobre "Componentes del suelo: estructuras y funciones en la agricultura y medio ambiente", pronunciada el 15 de mayo de 2007

Resumen

Los óxidos de hierro, de los que la goethita, hematites, ferrihidrita y maghemita son los más comunes, se presentan en concentraciones significativas en los suelos. Sus partículas son habitualmente de tamaño submicroscópico, confiriendo a los suelos tonos que van desde el amarillo al rojo. El tipo de óxido está en relación con el ambiente en que el suelo se ha formado, relación que tiene utilidad práctica desde el punto de vista ambiental y agronómico. Debido a que sus partículas son pequeñas y presentan una superficie hidroxilada, los óxidos de hierro son muy reactivos. Influyen por ello en la agregación del suelo y en la adsorción de diversos iones y moléculas. Afectan de modo particular a la disponibilidad del fósforo para las plantas y su escasez puede llevar a deficiencia de hierro (clorosis férrica) en las mismas. Son eficaces adsorbentes de sustancias nocivas para el ambiente, lo que es útil en labores de restauración de suelos y control de la calidad de las aguas. Tienen también propiedades magnéticas específicas que encuentran aplicación en estudios paleoclimáticos y arqueológicos. De ahí la importancia de seguir investigando sobre la naturaleza, caracterización y propiedades de tan singulares minerales.

Summary

The iron oxides –particularly goethite, hematite, ferrihydrite and maghemite– are minerals which occur in significant concentrations in soil. Their crystals are generally submicroscopic and confer typical yellow to red hues to most soils. The soil environment influences the nature of the pedogenic iron oxides, a fact that has agronomic and environmental implications. The soil iron oxides are highly reactive because of their

small particle size and hydroxylated surfaces. For this reason, they strongly influence soil aggregation and are effective sorbents of many ions and molecules. The iron oxides affect the availability of phosphorus and iron to plants and, by being capable of sorbing many pollutants, are effective to remediate contaminated soils and control water quality. They also possess specific magnetic properties which find application in paleoclimatic and archaeological studies. All this justifies the need to further investigate on the nature, characterization and properties of these attractive minerals.

1. ORIGEN

Los óxidos de hierro (término usado generalmente para englobar óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro) son componentes universales en los suelos. Esto se debe a que el hierro (Fe) es el cuarto elemento más abundante de la corteza terrestre –precedido sólo por el oxígeno, el silicio y el aluminio– y a que los minerales que lo contienen, fundamentalmente silicatos ferromagnesianos, son bastante alterables en el ambiente edáfico. Las reacciones de hidrólisis y oxidación de los minerales primarios que contienen Fe [generalmente en forma de Fe(II)] dan como resultado la formación de diversos óxidos de Fe(III) y/o de Fe(II) y Fe(III), bien directamente o bien a través de fases intermedias. De éstas, la más frecuente es la ferrihidrita (~$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$), que se presenta en los suelos con características muy variables y a menudo con contenidos significativos en otros elementos (Si, Al). La ferrihidrita puede evolucionar por distintas vías a varios de los otros óxidos de Fe de ambientes edáficos o sedimentarios (Tabla 1).

El ambiente edáfico es clave a la hora de determinar los óxidos de Fe generados como consecuencia de las reacciones de meteorización y que luego permanecen en el suelo. Ferrihidrita, goethita y hematites son los óxidos dominantes en los suelos relativamente bién drenados. La ferrihidrita suele persistir en suelos fríos y ricos en materia orgánica, pero tiende a desaparecer a favor de la goethita y/o hematites en otros ambientes. La goethita, el óxido más abundante en los suelos, es prácticamente universal. En cambio, la hematites sólo tiende a formarse en aquellos suelos de regiones templadas y cálidas que, como ocurre en la zona mediterránea, permanecen secos en algún momento del año (Schwertmann, 1985).

2. PROPIEDADES

2.1. Concentración en los suelos

En la mayor parte de los suelos los óxidos de Fe se presentan en concentraciones de 5 a 50 g kg^{-1}, lo cual está en consonancia con la abundancia del Fe en la litosfera. En aquellos suelos de regiones tropicales que han sufrido una prolongada meteorización, las concentraciones pueden ser superiores a 200 g kg^{-1} debido a la pérdida por lavado

TABLA 1
ÓXIDOS DE Fe QUE SE PRESENTAN NORMALMENTE EN EL SUELO
(ADAPTADO DE BIGHAM & AL., 2002)

Mineral	Fórmula	Color	Presencia / abundancia en suelos
Hematites	α-Fe_2O_3	Rojo	Presente y relativamente abundante en suelos de latitudes medias y bajas
Maghemita	γ-Fe_2O_3	Pardo	Presente en pequeña proporción en muchos suelos
Magnetita	Fe_3O_4	Negro	Presente en pequeña proporción en muchos suelos y heredado generalmente de la roca parental
Ferrihidrita	Fe_5HO_8·$4H_2O$	Pardo rojizo	Relativamente abundante en bastantes suelos de latitudes medias y altas
Goethita	α-FeOOH	Amarillo/ocre	Presente en casi todos los suelos. Es el óxido más abundante
Lepidocrocita	γ-FeOOH	Anaranjado	Presente en algunos suelos mal drenados
Schwertmannita	$Fe_8O_8(OH)_6SO_4$	Pardo	Sólo en ciertos ambientes muy específicos

de otros elementos (fundamentalmente Ca, Mg, Na, K y Si). En los suelos de áreas mediterráneas la concentración suele oscilar entre 10 y 40 g kg^{-1}, siendo el valor medio encontrado para una población de 114 distintos suelos de la España mediterránea de 17 g kg^{-1} (Torrent, 1994). La mayor parte de los óxidos de Fe se encuentran asociados a la fracción arcilla del suelo, por lo que esta fracción presenta concentraciones superiores a las del suelo.

La concentración de los óxidos de hierro puede determinarse disolviéndolos por medio de agentes reductores. El método más práctico es el uso de una disolución de citrato, bicarbonato y ditionito sódicos –actuando el primero de complejante y el último de reductor– según el método descrito hace casi 50 años por Mehra y Jackson (1960). Con una disolución de oxalato amónico a pH ácido se disuelven preferentemente la ferrihidrita y la magnetita en cristales de pequeño tamaño (Schwertmann, 1964). La identificación de los distintos minerales y la determinación semicuantitativa de los mismos requiere métodos instrumentales adecuados (difracción de rayos X, microscopia electrónica, espectroscopia de Mössbauer, absorción de rayos X y reflectancia difusa, fundamentalmente).

2.2. Tamaño, forma y superficie específica

Los óxidos de Fe edafogénicos se presentan habitualmente en cristales de muy pequeño tamaño, como ponen de manifiesto diversos datos obtenidos en suelos del área mediterránea (Tabla 2). Bajo el microscopio electrónico aparecen frecuentemente como partículas densas adheridas a los minerales de la arcilla. Raramente presentan hábito reconocible, tal como ocurre en sus análogos sintéticos, aunque existen excepciones significativas.

El pequeño tamaño de las partículas de óxidos de Fe determina unos altos valores de superficie específica. Valores del orden de 50–100 son normales para la goethita y hematites, mientras que valores de más de 500 $m^2 g^{-1}$ son de esperar en la ferrihidrita, un mineral que se presenta en partículas poco cristalinas, porosas y de tamaño no superior a 10 nm. Esta alta superficie especifica y la presencia de cargas positivas y negativas en superficie (debidas a grupos funcionales hidroxilo protonados o desprotonados) dan como resultado el que estos minerales tengan una alta reactividad.

TABLA 2
ALGUNAS PROPIEDADES† DE LOS ÓXIDOS DE Fe EN SUELOS MEDITERRÁNEOS (DE TORRENT, 1994)

Tipo de Suelo	Goethita			Hematites	
	MCL_{110}	MCL_{111}	x	MCL_{110}	x
	------- nm -------			--- nm ---	
Alfisoles en terrazas fluviales de España	–	23–51	6–15	35–68	0–5
Terras Rossas de regiones mediterráneas	–	24–34	14–18	23–25	8–10
Suelos sobre rocas calcáreas de Italia Central	7–20	6–20	6–21	10–27	2–9

†MCL = tamaño del cristallito perpendicular al plano indicado; x = fracción molar de Al (×100).

2.3. Características cristaloquímicas

Los óxidos de Fe son químicamente simples en su forma pura, ya que contienen sólo Fe, O y H (Tabla 1). Sin embargo, en los suelos y sedimentos se presentan a menudo con sustitución isomorfa de Fe por otros cationes (Cornell & Schwertmann, 2003). Así, en la goethita y hematites, es prácticamente universal la sustitución del Fe por Al en una fracción molar de hasta el 30% en el caso de la primera. Cationes como el Zn, Cu, Ni, Mn, Ti y Co aparecen también en mayor o menor proporción como sustituyentes del Fe, habiéndose también postulado la existencia de P estructural en hematites (Gálvez & al., 1999).

2.4. Solubilidad

Los óxidos de Fe(III) son muy poco solubles en condiciones de oxidación y a valores de pH superiores a 3, con productos de solubilidad [$\log K_{so} = \log(Fe^{3+}) + 3\log(OH^-)$] del orden de 37–44. La solubilidad decrece en el orden ferrihidrita > maghemita > lepidocrocita > hematites > goethita (Schwertmann & Taylor, 1989).

En condiciones reductoras, tales como las que se dan en suelos poco aireados, los óxidos de Fe(III) pueden disolverse, ya que el Fe^{2+} es un catión que forma compuestos más solubles que el Fe^{3+}.

2.5. Color

El color es una de las propiedades sobresalientes de los óxidos de Fe. La mayor parte de los suelos deben sus tonos pardos, rojizos o amarillentos a la gran capacidad de pigmentación de estos compuestos, cuyo tono va del rojo oscuro al amarillo anaranjado. El poder de pigmentación de la hematites (roja) es claramente superior al de la goethita y otros óxidos, de forma que concentraciones de hematites inferiores al 1% dan colores marcadamente rojizos al suelo. En la práctica, el color del suelo se determina mediante comparación visual con las Tablas Munsell de Color. Para más exactitud y precisión se puede recurrir al uso de un espectrorradiómetro o un espectrofotómetro equipado con un accesorio de reflectancia difusa. Estas medidas permiten, como se comenta más adelante, hacer estimaciones de los concentraciones de algunos óxidos de Fe en el suelo.

2.6. Propiedades magnéticas

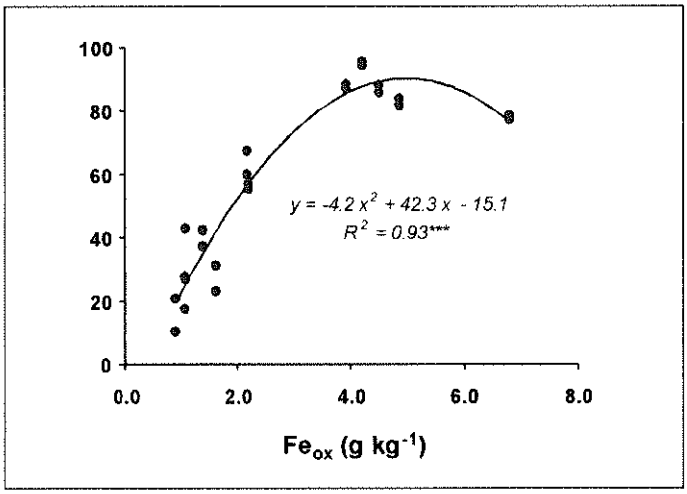
Debido a su estructura y alto contenido en Fe, los óxidos de este elemento tienen interesantes propiedades magnéticas, algunas de las cuales sólo han sido desentrañadas en los últimos años. La magnetita (que suele ser litogénica en la mayor parte de los suelos) y la maghemita (que sí es un mineral típicamente edafogénico) muestran una alta susceptibilidad magnética, superior en varios ordenes de magnitud a la de goethita, hematites o ferrihidrita.

3. ÓXIDOS DE HIERRO Y PROPIEDADES DEL SUELO

3.1. Agregación

Se sabe que los óxidos de hierro favorecen la agregación de los suelos, lo que viene avalado por el hecho de que los suelos ricos en ellos (como, por ejemplo, muchos Oxisoles) presentan generalmente buena estructura. Esta propiedad es muy importante puesto que afecta de manera directa a la capacidad de infiltración, la conductividad hidráulica, la retención del agua y la erosionabilidad del suelo. Desafortunadamente, el papel de los distintos óxidos y su interacción con otros componentes y propiedades del suelo son todavía poco conocidos. Una serie de estudios sugiere que los óxidos poco cristalinos son más efectivos que los cristalinos en la agregación. Así, para un conjunto de Alfisoles y Ultisoles de España y EEUU había una correlación positiva entre el porcentaje de agregados estables al agua de >0.25 mm y el hierro soluble al oxalato (Fe_{ox}), que es una medida del contenido en óxidos de Fe poco cristalinos (Figura 1). En todo caso, son necesarios muchos más estudios para verificar esta y otras hipótesis relacionadas.

FIGURA 1
RELACIÓN ENTRE EL PORCENTAJE DE AGREGADOS MAYORES DE 0.25 mm ESTABLES AL AGUA Y LA CONCENTRACIÓN EN Fe SOLUBLE AL OXALATO ÁCIDO (Fe_{ox}) EN ALFISOLES DE ESPAÑA Y EEUU. DATOS CEDIDOS POR S.W. DUIKER

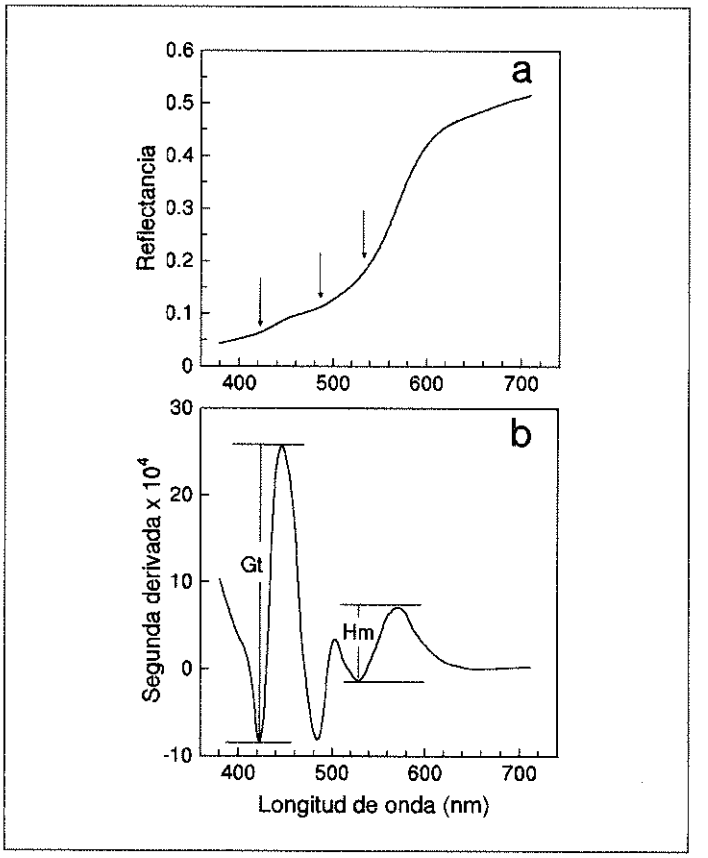


3.2. Color

La estrecha relación que existe entre el color del suelo y los distintos óxidos de Fe que contiene ha sido utilizada para hacer estimaciones semicuantitativas de algunos de los mismos. La medida cuidadosa de los espectros de reflectancia de los suelos permite dichas estimaciones (Torrent & Barrón, 1993; Scheinost & al., 1998), que se basan en la cuantificación de la intensidad de las bandas características de los distintos óxidos. Dichas bandas aparecen como leves inflexiones en el espectro de reflectancia (Figura 2a) pero con una transformación matemática adecuada pueden ser realzadas (Figura 2b), haciendo posible, después de un calibrado, la cuantificación de las distintas fases (goethita y hematites para el suelo de la Figura 1). De igual forma, el uso de índices de "enrojecimiento" basados en la notación Munsell del color (la utilizada normalmente por los edafólogos) permite una estimación del contenido de hematites del suelo (Figura 3).

La formación y permanencia de los distintos óxidos de Fe en el suelo depende mucho del régimen hídrico del mismo. Por esta razón el color es un arma extremadamente útil a la hora de evaluar las relaciones suelo-agua (Bigham & al., 2002). Así, los suelos bién drenados de regiones templadas y cálidas contienen generalmente hematites y su color está en consonancia con ello (colores de tonos más rojos que 10YR de la escala Munsell). Sin embargo, en condiciones de drenaje imperfecto, la hematites raramente se forma –o desaparece con el tiempo– y la goethita es el mineral que determina el color (tonos amarillos: 10YR–2.5Y). La Figura 4 muestra, como ejemplo, las variaciones de color en suelos de las terrazas del Río Guadalquivir en función de sus condiciones de drenaje.

FIGURA 2
(a) ESPECTRO DE REFLECTANCIA DIFUSA DE UN OXISOL DE BRASIL. (b) SEGUNDA DERIVADA DE LA FUNCIÓN DE KUBELKA-MUNK DEL ESPECTRO DE (a). LAS BANDAS DE ABSORCIÓN CORRESPONDIENTES A LA GOETHITA (GT) Y HEMATITES (HM) APARECEN RESALTADAS EN (b).



En condiciones de mal drenaje puede disolverse incluso la goethita; en tales condiciones predominan los colores grises, que indican ausencia de óxidos de Fe. En los suelos mal drenados, los óxidos de Fe se presentan a menudo sólo en forma de concreciones o recubrimientos de ferrihidrita y lepidocrocita de colores más a menos vivos, formados a partir de la oxidación del Fe^{2+} generado en los períodos de anaerobiosis.

3.3. Sorción de elementos

Las superficies de los óxidos de Fe, al igual que las de los óxidos de Al y bordes de los minerales de la arcilla, muestran lugares cargados positiva o negativamente. Esto

FIGURA 3
RELACIÓN ENTRE LA CONCENTRACIÓN DE HEMATITES DE ALGUNOS SUELOS DE ESPAÑA, ITALIA Y PORTUGAL Y EL FACTOR DE "ENROJECIMIENTO" CALCULADO A PARTIR DEL COLOR MUNSELL DEL SUELO MOLIDO

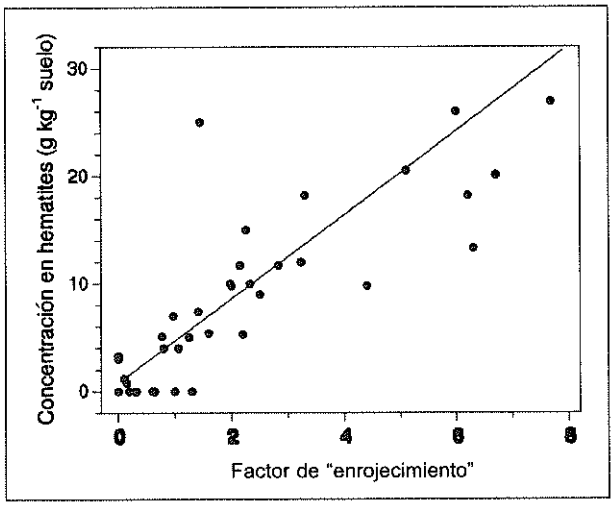
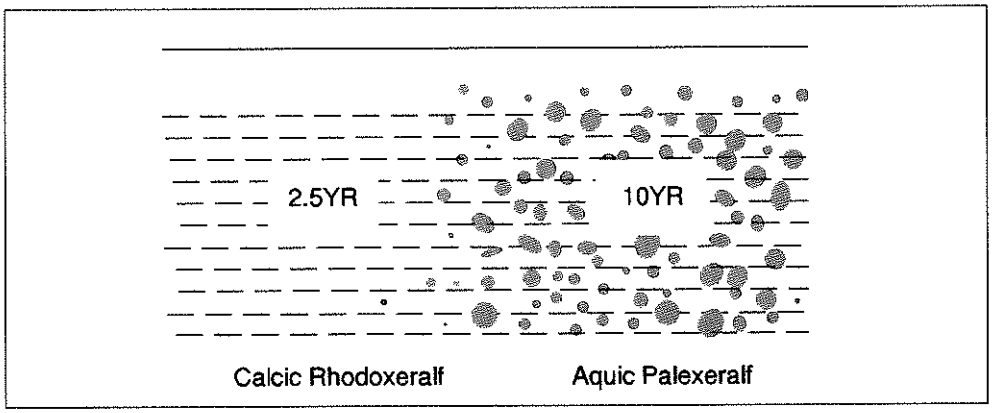


FIGURA 4
LOS SUELOS DE LAS TERRAZAS DEL RÍO GUADALQUIVIR MUESTRAN TONOS ROJOS (2.5YR) O AMARILLOS (10YR) SEGÚN TENGAN BUEN O MAL DRENAJE INTERNO

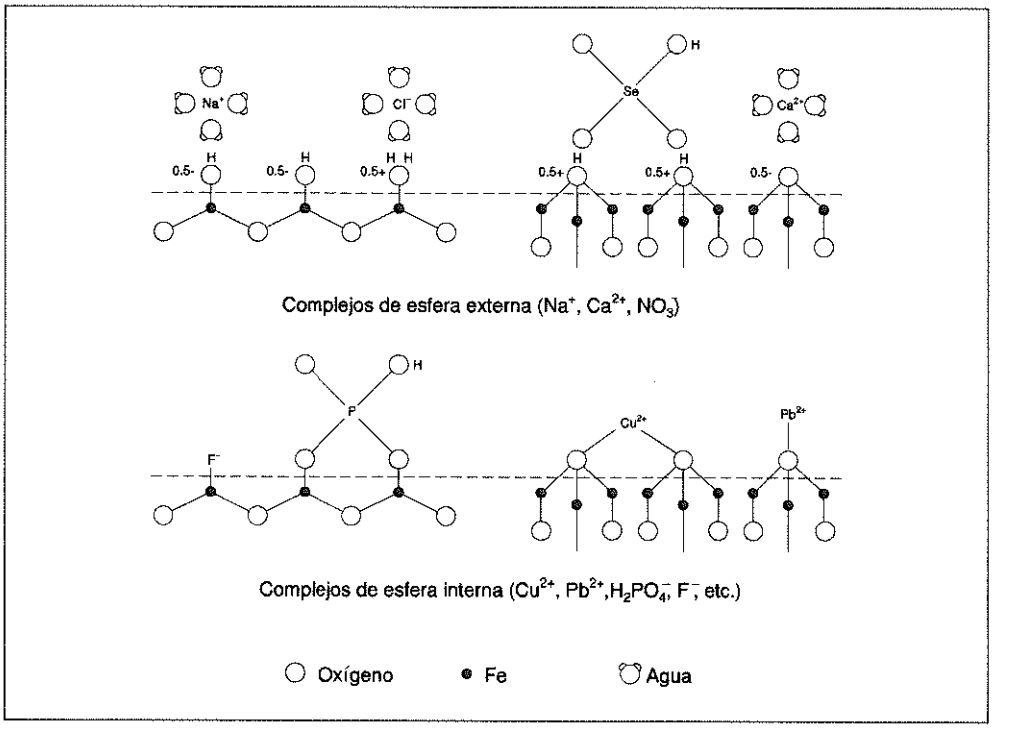


resulta de la protonación o desprotonación de los iones oxígeno superficiales. Estos lugares de sorción presentan, por tanto, carga dependiente del pH; en consecuencia, las cargas positivas dominan a pHs ácidos y cerca de la neutralidad, mientras que las negativas lo hacen a pHs alcalinos. El punto de carga cero (PCC), es decir, el pH en el que se igualan las proporciones de cargas negativas y positivas, está alrededor de 7.5 para los óxidos de Fe puros en condiciones de equilibrio con el dióxido de carbono de la atmósfera.

Los iones y solutos pueden ser sorbidos formando complejos superficiales de esfera externa (con moléculas de agua interpuestas) o de esfera interna (por cambio de ligando, o "adsorción específica") tal como se ilustra en la Figura 5. La sorción afecta tanto a cationes como aniones y puede producirse aún en los casos en que la carga de la superficie y del ión sean la misma.

La sorción de elementos tiene gran importancia en procesos de contaminación y en la nutrición vegetal. Aniones como el arseniato, arsenito, fosfato, sulfato, molibdato y fluoruro son fuertemente retenidos, lo mismo que cationes como el Zn, Pb o Cu. Esto tiene un indudable interés práctico a la hora de evitar que elementos nocivos pasen a las aguas subterráneas. Un caso reciente nos lo proporciona el conocido desastre ambiental de Aznalcóllar, en el que aguas cargadas de Zn^{2+}, Cu^{2+} y AsO_4^{3-}, entre otros iones tóxicos, inundaron los suelos del valle del Río Guadiamar en la Provincia de Sevilla. En las labores de restauración se utilizarón óxidos de Fe para que se adsorbieran estos iones y no llegaran al acuífero (Aguilar & al., 2004). En la actualidad, los óxidos de Fe constituyen una importante arma para evitar la presencia de arsénico (en forma de arseniato) en las aguas para abastecimiento humano de ciertas zonas del mundo como Bangla Desh.

FIGURA 5
EJEMPLOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE ESFERA EXTERNA E INTERNA EN LA SUPERFICIE DE LOS ÓXIDOS DE HIERRO



3.4. Fertilidad del suelo

Los óxidos de hierro afectan a la disponibilidad de diversos nutrientes esenciales para las plantas (P, Fe, Zn, B, Mo, etc.). El caso más paradigmático es el del P ya que este elemento es fuertemente adsorbido en forma de fosfato a pHs inferiores a 8. Esto representa un problema de primera magnitud para los agricultores de escasos recursos en regiones tropicales y subtropicales en las que los suelos son generalmente ácidos y ricos en óxidos de Fe (Sánchez & al., 1997). El problema es menor en las regiones templadas en las que no sólo la capacidad de retención de fosfato de los suelos es menor sino que los agricultores tienen fácil acceso a los fertilizantes. Los suelos de las regiones mediterráneas tienen una capacidad de sorción de fosfato relativamente limitada y que está muy influída por los óxidos de Fe, tal como viene ilustrado en la Figura 6 para un grupo de suelos de las terrazas del Río Guadalquivir.

En suelos calcáreos, donde el alto pH determina que la solubilidad de los óxidos de Fe sea mínima, las plantas pueden mostrar una sintomatología de falta de Fe conocida como "clorosis férrica". Se ha visto que la aparición de la clorosis férrica está no tanto relacionada con la concentración de la "caliza activa" (causante del alto pH) como con la concentración de óxidos de Fe poco cristalinos (ferrihidrita) cuantificada por el Fe_{ox} (Fe soluble al oxalato amónico ácido). La Figura 7 muestra, como ejemplo, la relación entre el contenido de clorofila (estimado por las unidades de color "SPAD") de las hojas de olivo (cv. Manzanillo) y la concentración de Fe_{ox} en suelos inductores de clorosis férrica en Andalucía.

FIGURA 6
RELACIÓN ENTRE LA CANTIDAD MÁXIMA DE FOSFATO ADSORBIDO (SEGÚN LA ISOTERMA DE LANGMUIR) Y LA SUPERFICIE DE LOS ÓXIDOS DE HIERRO EN SUELOS DE LAS TERRAZAS DEL RÍO GUADALQUIVIR. DATOS DE PEÑA (1984)

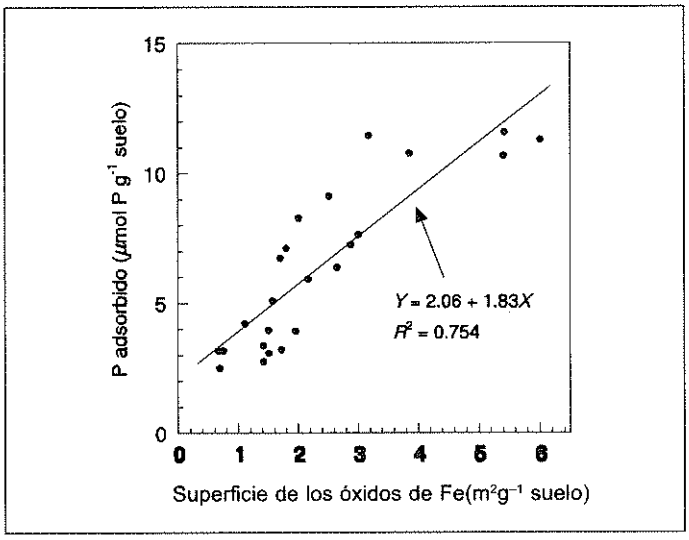
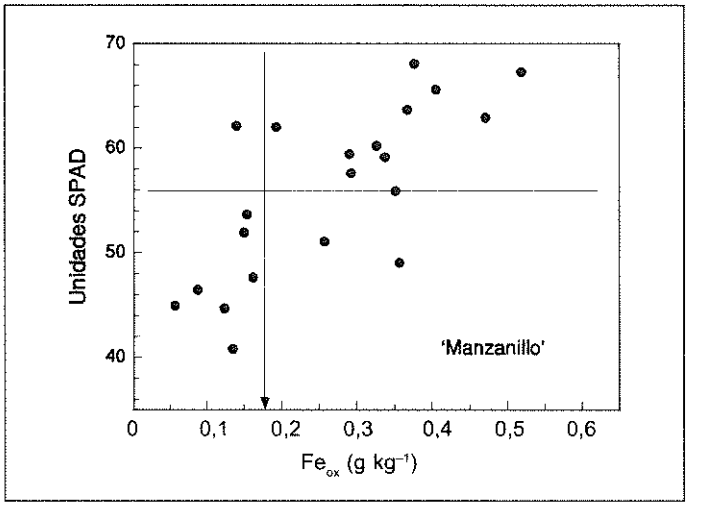


FIGURA 7
RELACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE CLOROFILA EN HOJA DE OLIVO MANZANILLO (ESTIMADO POR LAS UNIDADES SPAD) Y LA CONCENTRACIÓN DE HIERRO SOLUBLE AL OXALATO EN SUELOS DE ANDALUCÍA. DATOS CEDIDOS POR M.L. BENÍTEZ



3.5. Magnetismo

Se ha observado con frecuencia que la susceptibilidad magnética de los suelos, particularmente la de los horizontes superiores, es mayor que la del material subyacente. La "intensificación magnética" natural se debe a diversas causas: pérdida por meteorización de minerales no magnéticos, neoformación de maghemita debida al calentamiento de otros óxidos de Fe, neoformación bacteriana intra o extracelular, etc. Este fenómeno ha sido explotado de diversas maneras a fin de obtener información sobre el ambiente en el que los suelos se formaron. Así, existen numerosos estudios que han tratado de relacionar las características magnéticas de los paleosuelos intercalados en los potentes depósitos de loess de China y Centroeuropa con el paleoclima, en particular con la paleoprecipitación (Liu & al., 2007). Es obvio recordar que estos estudios tienen especial importancia en el contexto de la investigación sobre las causas y dinámica de los cambios climáticos en la Tierra.

Las anomalías magnéticas de origen humano que se presentan en ciertos suelos pueden estar relacionadas con la presencia de partículas contaminantes procedentes de vehículos, materiales de construcción y altos hornos; dichas partículas pueden estar asociadas con metales ambientalmente indeseables. Finalmente, tenemos que señalar que las anomalías magnéticas tienen utilidad en las prospecciones arqueológicas, ya que la actividad humana (por ejemplo el fuego) causa a menudo un aumento en la susceptibilidad magnética y cambios en la dirección de los momentos magnéticos de las partículas.

4. LOS ÓXIDOS DE HIERRO EN SUELOS EXTRATERRESTRES

La alteración de las rocas en la superficie de distintos cuerpos celestes puede llevar aparejada la neoformación de óxidos de hierro. El caso más paradigmático es el del planeta Marte, cuyo color rojizo –debido a la presencia de hematites– fascinó ya a los antiguos astrónomos. Los datos obtenidos por instrumentos de análisis a bordo vehículos en la superficie de Marte y los datos espectrales obtenidos por las naves que han orbitado este planeta sugieren la presencia de hematites de grano grueso (de color gris) y de grano fino (de color rojo). También se ha constatado la presencia de magnetita/ maghemita, responsable de la relativamente alta susceptibilidad magnética de los suelos y polvo marcianos. La goethita, el óxido de hierro más común en los suelos terrestres, aparece sólo en algunos lugares de Marte.

La presencia de hematites y magnetita/maghemita y su relación con la historia de la superficie de Marte ha sido explicada de diversas maneras [véanse los trabajos de Torrent & Barrón (2000), Barrón & Torrent (2002) y Barrón & al. (2006) y referencias en los mismos]. Unos de los aspectos más interesantes de los estudios sobre la mineralogía de los óxidos de hierro en Marte es la información que ofrecen sobre la discutida existencia de agua en el pasado de dicho planeta. La presencia de jarosita (un sulfato de Fe y K) se ha tomado recientemente como clara prueba de que existió agua líquida en algún momento en la superficie (Squyres & al., 2004), mientras que la coexistencia de este mineral con la hematites (pero no con la goethita) parece demostrar que dicha agua era probablemente salina y/o rica en fosfato (Barrón & al., 2006). Indudablemente, el estudio detallado de la información procedente de Marte y los experimentos de laboratorio sobre síntesis y transformación de los óxidos de hierro pueden contribuir a desvelar las incógnitas que plantean estos temas.

5. CONCLUSIONES

Esta breve revisión pone de manifiesto la importancia de los óxidos de hierro en el suelo. A pesar de ser componentes que se presentan en una proporción relativamente pequeña en muchos suelos, su impacto en las propiedades de los mismos es notable. Color, agregación, adsorción de iones y moléculas, magnetismo y fertilidad son algunas de estas propiedades. Seguir investigando en el origen, naturaleza y comportamiento de estos singulares minerales en distintos ambientes edáficos se hace por tanto necesario.

6. REFERENCIAS

AGUILAR, J., P. BOUZA, C. DORRONSORO, E. FERNÁNDEZ, J. FERNÁNDEZ, I. GARCÍA, F. MARTÍN & M. SIMÓN (2004). Application of remediation techniques for inmobilization of metals in soils contaminated by a pyrite tailing spill in Spain. *Soil Use Manage.* 20: 451-453.

AGRICULTURA DE REGADÍO Y SALINIZACIÓN DE SUELOS

Por el Dr. Ramón Aragüés Lafarca,
Unidad de Suelos y Riegos,
Servicio General de Agricultura, CITA-DGA, Zaragoza.
Conferencia correspondiente al Ciclo sobre
"Componentes del suelo: estructuras y funciones
en la agricultura y medio ambiente",
pronunciada el 16 de mayo de 2007

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente existe una fuerte tendencial social que requiere una utilización racional, sostenible de los suelos, es lo que se conoce técnicamente como conservación de los suelos. En 1998 la European Environment Agency, indica en sus escritos que existe en Europa 115 millones de hectáreas degradadas por la erosión hídrica, 42 millones de hectáreas muy afectadas por la erosión eólica y 4 millones de hectáreas afectadas gravemente por la salinización. Afirma que la erosión y la salinización han incrementado el riesgo de desertificación en zonas mediterráneas.

En 1991 el proyecto internacional GLASOD, (Global Assessmento of Soil Degradation), ha puesto de manifiesto el grave estado de degradación en los suelos a escala mundial. En el mundo existían 1.701 millones de hectáreas cultivadas, y un potencial máximo de 3.190 millones de hectáreas, es decir, se dispone de un potencial de 4.891 millones de hectáreas. GLASOD, consideró en su día que había un 22% de suelos afectados por la erosión hídrica, un 11% de erosión eólica, 5% de degradación química y 2% de suelos degradados físicamente, en total ello supone una perdida de suelos de 1.956 millones de hectáreas a nivel mundial.

FAO, UNESCO Y PNUMA, han desarrollado una metodología para evaluar la degradación de los suelos (Roma 1980). En base a esta metodología los distintos tipos de degradación de los suelos son los siguientes:

- Degradación física de la fertilidad: erosión hídrica (perdidas de toneladas / hectárea y año), erosión eólica (perdidas de toneladas / hectárea y año), compactación (variación anual de la densidad aparente en gr/cc), encostramiento,

disminución de la permeabilidad (disminución de los cm/hr), disminución de la estabilidad estructural, invasión en suelos agrícolas o naturales por el urbanismo (en la década de los 70, se considera que en Alemania se perdieron 43.800 ha / año, en Austria 12.775 ha/año, y en Suiza 3.650 ha/año), etc.

- Degradación química de la fertilidad: acidificación (disminución de la saturación en bases anual, en %), salinización (incremento de la conductividad eléctrica por año), sodificación (el incremento anual en el PSI), contaminación (incremento anual de elementos contaminantes en % o ppm), toxicidad (aumento anual de elementos tóxicos en ppm), etc.
- Degradación biológica de la fertilidad: disminución de la actividad biológica, disminución del contenido de humus (en % anual), etc.

La FAO considera la contaminación de los suelos como una degradación química que provoca la perdida total o parcial de su productividad. La contaminación de los suelos es uno de los problemas graves en los países desarrollados, ya que los costes económicos para su recuperación que normalmente son excesivamente elevados. En 1997, en 22 países europeos se ha estimado que la recuperación de los suelos contaminados necesita de una inversión sobre 66.587 a 116.927 millones de euros. (AEMA-ETC/S-UBA, Berlín).

El problema de la degradación de los suelos no es un descubrimiento de nuestra civilización, ya que era muy conocido en la historia. Platón en sus escritos hace referencia a la destrucción de los suelos a consecuencia de las deforestaciones. Pero la industrialización del campo, el monocultivo y la intensificación de los cultivos, han acelerado la degradación de los suelos por las actividades antrópicas.

La legislación nacional e internacional con relación a la prevención de la degradación de los suelos esta poco desarrollada, si se le compara con la legislación sobre el aire y las aguas. De las primeras directrices europeas sobre el respecto esta la directiva del uso de nitratos.

La alimentación adecuada de la creciente población mundial, que alcanzara unos 8.500 millones en el año 2.025, necesita que la producción agrícola aumente de un 40 a 50%, ello solo se consigue con un incremento del 2,3% anula en los regadíos. Actualmente se alcanza el 1%, y ello por las degradaciones de las tierras en regadíos y elevados costes de la transformación en riego. Si existieran disponibilidades de agua la FAO estima que se conseguirían cerca de 600 millones de hectáreas para el riego (1992).

A nivel mundial se consideran que los 220 millones de hectáreas en regadío suponen un 18% de los suelos cultivados, pero producen un 35% de la producción total. (Hoffman 1990). En España es todavía más importante el aporte de los regadíos, de los 3,2 millones de hectáreas de regadío, ello supone un 16% de los suelos cultivables, y sin embargo proporcionan el 55 % de la producción final agraria.

La FAO considera que todas las tierras en regadíos, son potencialmente suelos salinos, mas aun en las zonas mediterráneas, semiáridas o áridas, La importancia del estudio de la salinización en los suelos de regadíos, estriba en que son los suelos mas

productivos y en ellos recaen la mayor responsabilidad en la producción de alimentos para la humanidad, por ello su degradación supone una perdida irreparable para la sociedad, sobre todo en los países no desarrollados.

2. EJEMPLOS HISTÓRICOS DE SALINIZACIÓN EN TIERRAS AGRÍCOLAS

Ya se ha indicado anteriormente que la degradación de los suelos no es un fenómeno de nuestra civilización, sino que se tiene conocimiento desde hace miles de años. Los perjuicios para una sociedad a causa de la degradación por salinización de los suelos son muy perjudiciales. A modo de ejemplo se exponen 8 casos históricos de salinización de suelos que incluso provocaron no solo la reducción de la producción sino que algunos llegaron a la desertificación del territorio, e incluso desaparición de la cultura del país.

1°) Sur de Mesopotamia, año 2000 a.C.: Eran suelos aluviales, profundos, fértiles, de topografía llana, clima cálido, y eran regados abundantemente con aguas del Tigris y Éufrates.
El primer problema fue la erosión de las partes altas de las cuencas, por la deforestación, arrastre de limos hacia las zonas bajas, y deposición en las márgenes de los ríos. El segundo problema, mas serio, fue la salinización de los suelos debido al exceso de riegos, que recalo y elevo el nivel freático, incapaces de eliminar las aguas sobrantes hacia el mar, por su topografía llana.
Los agricultores combatieron este problema sustituyendo el trigo por la cebada, cereal más resistente a la salinidad de los suelos. En la actualidad el sur de Mesopotamia es un desierto salino.

2°) Llanura Indostánica, 2.000 años a.C.: En la actualidad, esta llanura (Punjab, India y Pakistán) dispone de grandes infraestructuras hidráulicas que riegan unas 15 m. de ha. La baja eficiencia de distribución (50%) y aplicación del riego (30%), junto con la falta de drenaje, ha elevado rápidamente los freáticos.
En los años 60, los freáticos estaban a 3 m en el 50% y a 1 m en el 10% del área regada, ocasionando encharcamiento y salinización en 1 m de ha. En los años 80, los freáticos estaban a menos de 3 m en el 55% del área, con 5 m de ha salinizadas. A raíz de estos problemas, Pakistán inició un canal regional de drenaje e instaló miles de pozos para bombear el freático y bajar su nivel. En algunas áreas el resultado ha sido favorable, pero en otras continúa el ascenso de los freáticos. Problema: la evacuación del agua de drenaje es muy cara debido a que el Punjab está muy lejos del mar y a que el gradiente de esta llanura es muy bajo.

3°) Un tercer ejemplo de salinización se ha presentado en las llanuras centrales áridas de Asia central (antigua Unión Soviética). La derivación para el riego de las aguas de los ríos Amu Darya y Syr Darya ha disminuido sus aportes al mar del Aral (el cuarto mayor lago del mundo de agua dulce) a tales niveles que su

superficie se ha reducido a la mitad, ocasionando la desaparición de la pesca y la salinización del agua.

Las sales superficiales son arrastradas por el viento, ocasionando la salinización de los suelos en cientos de km., alrededor de este mar. Asimismo, los agroquímicos aplicados en dosis extremas al algodón han contaminando los cursos de agua superficiales y subterráneos que abastecen a la población. Soluciones: mejorar la eficiencia de la distribución y aplicación del riego, bio-drenaje, selección de técnicas de cultivo que eviten la contaminación.

4°) El antiguo Egipto no tuvo problemas de salinización debido a los arrastres de limos y materia orgánica por el agua del Nilo, las inundaciones periódicas en otoño y el buen drenaje del Valle.

La construcción de la presa de Asuán en 1970 ha anulado los arrastres de limos, la erosión en los márgenes y delta del río Nilo ha aumentado, la intrusión marina se ha exacerbado, y los freáticos han ascendido debido al mantenimiento artificial del nivel del agua en el río. En consecuencia, la agricultura del Valle del Nilo está sujeta en la actualidad a encharcamiento y salinización, y es necesario el drenaje artificial muy costoso

5°) El mar Muerto es el lago salado de agua mayor del mundo a 400 m por debajo del nivel del mar y está situado entre los territorios de Israel, Palestina y Jordania. La derivación de agua de sus principales tributarios por parte de Israel (río Jordán) y Jordania (río Yarmouk, afluente del Jordán) ha reducido su superficie en un 60% de su tamaño original.

La salinidad del mar Muerto ha aumentado, y la bajada de los freáticos conectados al mar ha ocasionado la subsidencia del terreno. En la actualidad se está debatiendo la aportación de agua a través de canales desde el mar Rojo y el mar Mediterráneo.

6°) La sección oeste del Valle Central de California (Valle de San Joaquín) requiere drenaje artificial para evitar su salinización. En los años 60 se planificó el drenaje del Valle hacia la bahía de San Francisco. La primera parte de este canal de drenaje de San Luis finalizó en el embalse Kesterson. La segunda parte de este canal no se ha construido debido a la oposición medioambiental de los residentes de la bahía.

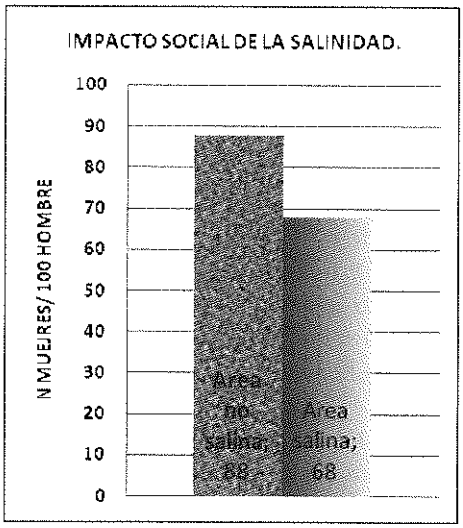
Así, el embalse Kesterson se convirtió en un humedal artificial habitado por muchas plantas y animales. En 1982 se descubren peces con concentraciones de selenio (Se) cien veces superiores a humedales contiguos que reciben agua dulce. En 1983 se descubre la muerte y deformación de las aves que anidan en Kesterson debido a toxicidad por Se. En 1985 se ordena el cierre del embalse y su depuración. En 1986 se ordena el taponamiento de toda la red de drenaje de Westland Water District (17.000 ha). Sistema actual insostenible a largo plazo.

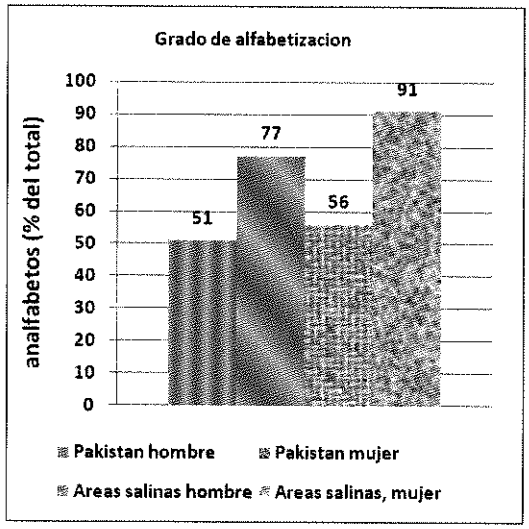
7°) El mar Saltón se encuentra en el valle Imperial de California, próximo a México y su cota respecto al mar es de –70 m. Esta cuenca endorréica era una depresión seca hasta que en 1904 el acueducto del río Colorado se rompió y el agua inundó la depresión formando un nuevo lago de agua dulce.

En 1907 se completó la reparación, pero el mar Saltón se mantuvo inundado debido a las aportaciones de aguas de drenaje del Valle Imperial (194000 ha; suelos salinos; 54000 km de tubos de drenaje; CE media del drenaje = 3.6 dS/m; masa anual de sales en los flujos de retorno = 15.6 t/ha; CE aguas subterráneas > 15 dS/m). La salinidad del mar Saltón ha aumentado de forma creciente y hoy es superior a la del mar. El mar Saltón se utiliza para el recreo y es un importante hábitat animal... ¿consecuencias a largo plazo?

8°) El caso de las filtraciones salinas en Australia. En el siglo XIX se produjo la eliminación de la vegetación nativa en grandes extensiones de terreno para su utilización agrícola. En la segunda parte del siglo XX los agricultores del sur y suroeste empezaron a observar sales en las partes bajas de sus fincas.
El cambio en el régimen hidrológico al pasar de una vegetación nativa (bosques de eucaliptos y acacias de elevada ET) a cultivos anuales de menor ET ha provocado el ascenso de las aguas subterráneas afectadas por las sales acumuladas en los estratos profundos a través de tiempos geológicos. En consecuencia, las sales han ascendido hasta la superficie del suelo, provocando su salinización. La salinidad en zonas de secano es uno de los principales problemas en el sur de Australia: 2.5 m ha afectadas, 5.7 m ha en riesgo de salinización, una expansión de las áreas afectadas del 3-5% por año, y hasta 17 m ha afectadas si las aguas subterráneas continúan ascendiendo

La salinización de los suelos es de los estreses agrícolas más importantes actualmente. Estudios recientes sobre el grado de degradación de los suelos por salinización indican los valores siguientes: EE.UU. un 28%, China 23%, Pakistán 21%, India 11%, México 10%, Cuenca media del Ebro 25%, etc.





La FAO consideró en el año 2002, de un 8 a 12 % del regadío mundial (25 millones de hectáreas), están seriamente afectada por la salinidad, y un 30% (unos 70 millones de hectáreas), está afectada moderadamente de salinidad. Para Szabolcs son un millón de hectáreas las que se afecta anualmente de salinización (1989).

Estos ejemplos y cifras nos indican la gravedad a nivel mundial de la degradación por salinización de los suelos en los regadíos mundiales.

La influencia de la salinidad de los suelos repercute negativamente en la sociedad, a modo de ejemplo se aportan los dos gráficos siguientes, donde podemos ver el efecto negativo socialmente hablando de la salinidad.

3. SALINIZACIÓN DE LOS SUELOS

Los suelos que contienen una acumulación de sales, más solubles que el yeso, y que esta concentración afecta a la mayoría de los cultivos se le denomina en la bibliográfica SUELOS SALINOS. Se le conoce desde hace mas de 210 años, términos usados tradicionalmente en el campo, como suelo salitroso, blancares, etc. Evidencia los primeros conocimientos. Pero es al principio del siglo XX cuando se establecieron los primeros criterios (Hilgard, De Sigmond, etc.) En 1954 el Laboratorio de Salinidad de Riverside (EE.UU) publica el libro "Diagnóstico y rehabilitación de los suelos salinos y sódicos", (Richards y colb.) donde se estableció por primera vez, la teoría y práctica para el manejo de estos suelos.

El mal manejo agrícola de los suelos dedicados a la producción agrícola es el causante en la mayoría de los casos de la degradación salina de las tierras, de aquí el interés de aclarar algunos conceptos sobre la salinización, sodificación y alcalinización de los suelos en regadíos. En las condiciones mediterráneas el riesgo de degradación por salinidad en los suelos de regadíos es potencialmente mayor, ya que las elevadas temperaturas ayudan al proceso de la evapo concentración de las sales.

La salinización-sodificación y/o alcalinización de los suelos es la forma de degradación más importante en los suelos con riego agrícolas a nivel mundial. De los 1.500 millones de hectáreas cultivadas en el mundo, un 23 % son salinas y un 37% son sódicas, es decir, 900 millones son suelos no aptos o muy limitados para la producción agrícola (Szabollcs 1990).

En los nuevos estados independientes europeos, grandes extensiones de tierras de regadíos han sufrido una salinización grave, debido al colapso de las estructuras agrarias y a la mala gestión existente (Comité de Estadística del CIS 1996).

En España se estiman que existen 800.000 hectáreas afectadas por la salinidad. En el mundo hallamos de 300 a 400 millones de hectáreas salinizadas, la mayor parte por las actividades antrópicas, ello supone sobre un 5% de la superficie mundial dedicada a la agricultura.

Las cifras sobre suelos salinizados, pueden oscilar según las fuentes usadas, y ello es por no disponer de unos criterios fijos a nivel mundial para determinar que son suelos salinos y/o sódicos.

Las sales en el perfil del suelo es un agente contaminante del resultado de la mala actividad del hombre, en la mayoría de los casos como consecuencias de un mal manejo de los regadíos.

Existen en la bibliografía tres clases de suelos salinos, con mayúscula, pero hallamos en el campo innumerables subclases y diferentes grados de degradación, que deben estudiarse con meticulosidad para asegurar un mejoramiento técnicamente correcto.

1°) Suelos salinos, en ellos predomina las sales de cálcicas y magnésicas.
2°) Suelos sódicos, el catión dominante es el sodio, el porcentaje de sodio fijado en las arcillas es superior al 15% de su capacidad de cambio ionico.
3°) Suelos alcalinos, aparecen cuando el pH es muy elevado superior a 8,5 e incluso alcanza valores hasta 10.

Estas tres clases de suelos con degradación química debido a la acumulación de sales solubles, son raramente encontradas en los suelos, ya que son las interclases las más frecuentes. Llegando a encontrar hasta 6 a 7 subclases.

Los efectos de la salinización de los suelos son más rápidos en los vegetales, pero los efectos en los suelos son mas importantes y peligrosos para el futuro uso de estos suelos en la agricultura.

Las sales proceden de origen natural o de origen inducido:

- *Origen natural*, proceden de la roca o material original del suelo, contribuyendo a ello los movimientos del agua en el perfil del suelo. El tipo de clima ayuda a la salinidad, así como la escasa permeabilidad, y el viento a veces transporta las sales.
- *Origen inducido*, Las actividades que pueden generar salinidad en los suelos es la actividad agrícola, sobre todo las transformaciones en regadíos. Otro factor que contribuye a la salinización es el abonado excesivo.

En los terrenos ondulados, son las zonas bajas las más susceptibles de salinización, si el drenaje no es bueno.

Hay autores que clasifican el origen de las sales en primarias y secundarias: Fuente primaria de sales, consiste en la meteorización de minerales de suelo y su redistribución por el agua en el perfil edáfico.

Fuente secundaria de sales:

1) *Lluvia: aerosoles salinos*, se distribuyen en el espacio y se depositan en la superficie terrestre.-Masa anual de sales depositadas: Costa: 100 kg NaCl/ha, en el interior: 10-20 kg NaCl/ha.
   Australia: Se ha estimado que la deposición de sales se produce en base a la siguiente ecuación, y = 52.5 (-d/56)+ 2.95 (-d/710) (Keywoodet al., 1998), donde y = kg Cl/ha·año; d = distancia de la costa (km). La fuente principal de sales en Australia es la lluvia (Rengasamy, 2006; J. Exp. Bot.).

2) *Salinización antrópicas.* Se produce cuando el hombre modifica artificialmente la hidrológica del sistema hidrológico de la zona. Se puede hallar 3 actuaciones:

   a) Efecto evapo-concentración. La evaporación y la transpiración solo eliminan el agua, dejando las sales en el suelo, originando una acumulación de sales solubles por concentración.
   El efecto evapo-concentración es inevitable: Las plantas absorben agua cuasi-dulce. La evaporación y la transpiración son en forma de agua destilada.-Por lo tanto, las sales disueltas en el agua remanente en el suelo se concentran: C = M/V; M cte. y V $\downarrow \Rightarrow$C $\uparrow$
   En régimen permanente y ausencia de precipitación y disolución de sales, el incremento de salinidad de la solución del suelo es igual a la inversa de la fracción de lavado (FL): Factor de Concentración del aguade riego en el suelo: Fc= 1/FL (FL = fracción del agua infiltrada en el suelo que percola por debajo de la zona de raíces.
   b) Efecto meteorización. Efecto meteorización: disolución por las aguas de percolación profunda de las sales/minerales presentes en el suelo/subsuelo.
   c) Efecto intrusión. Es la entrada de agua de mar a la tierra inducida por la sobre-explotación de los acuíferos costeros Se saliniza el acuífero, usando un agua de riego con un nivel salino, y con el paso de los años el suelo se saliniza.

      a) *Sin intrusión marina:* La superficie piezométrica del acuífero está por encima del nivel del mar. El gradiente hidráulico va de la tierra al mar.
      b) *Con intrusión marina:* La superficie piezométrica del acuífero está por debajo del nivel del mar. El gradiente hidráulico va del mar a la tierra. En este caso es necesario un bombeo.

En zonas áridas, semiáridas o mediterráneas, con temperaturas elevadas, el fenómeno de la salinización es casi inevitable, al menos que se disponga de agua de buena calidad, lo cual cada año es más problemático encontrar un agua sin carga de sales.

Cuando hay aguas subterráneas salinas, es necesario establecer drenes de contornos.

Son suelos predominantes en climas donde la pluviometría es más baja que la evapotranspiración, Egipto, Irán, India, Pakistán, China, Ecuador, Perú, Chile, México, etc.

La segunda condición es que la posible eliminación de las sales se encuentre fuertemente impedida.

El clima es otro factor que influye decisivamente en la salinización de las tierras agrícolas. Se considera que el clima ayuda a la salinización, cuando la precipitación es menor a 0,75 que la evapotranspiración.

Resumiendo, los suelos salinos necesitan una serie de condicionantes para su formación, que son:

- Roca madre sedimentaria, con alto cometido en sales solubles.
- Zona deprimida en el relieve, con catas bajas. Zonas próximas al mar o lagos salados.
- Malas condiciones de drenaje.
- Clima con temperaturas altas, árido, semiáridos o mediterráneo.
- Riegos con aguas saladas.
- Fertilización excesiva.

3.1. Suelos salinos

Se suele denominar suelos salinos cuando poseen una acumulación de sales, más solubles que el yeso, y afectan negativamente a la mayoría de las plantas.

En 1929, De Sigmond, estableció el criterio de que un suelo es salino cuando tenía más de 1 por mil de sales solubles, y suelo sódico cuando tenía más de 2 por mil de carbonato sódico. En 1954 (Richards y colb) establecieron el criterio que se usa actualmente, suelo salino cuando la conductividad eléctrica es mayor a 4 dS/m.

La ecuación de Marion-Babock, estableció la relación entre la conductividad eléctrica y la fuerza iónica. Usando esta ecuación Richards considero que un suelo es salino cuando tenia un 10% de fuerza iónica del agua del mar, es decir, cuando la CE = 4 dS/m. Este criterio algo subjetivo ha demostrado que es bastante valido para la mayoría de las plantas.

La conductividad eléctrica ha sido el parámetro más extendido y ampliamente usado para medir el nivel salino en los suelos. El grado de salinidad se determina con la conductividad eléctrica medida en sus distintos horizontes.

Existen en la bibliografía diversas clasificaciones sobre el grado de salinidad de los suelos. Una clasificación de suelos salinos muy usada es la siguiente:

CLASE DE SUELO SALINO	CONDUCTIVIDAD ELECTRICA (dS/m).
NORMAL	0 a 2,0
LIGERAMENTE SALINO	2,1 a 4,0
MODERADAMENTE SALINO	4,1 a 8,0
FUERTEMENTE SALINO	8,1 a 16,0
EXTREMADAMENTE SALINO	Mayor a 16,0.

La dinámica de las sales solubles en el espacio y en el tiempo es relativamente rápida, por ello no obliga a monitorizar el perfil del suelo.

El perfil esta poco diferenciado (Ap. C), la saturación en bases, predominio de Ca y Mg en relación al sodio, hace que la estabilidad estructural sea buena, con ello disponemos de una buena porosidad, siendo su permeabilidad adecuada para efectuar los lavados de las sales solubles.

Suelen ser suelos arcillosos, por ello su drenabilidad suele ser baja, debiéndose evitar su compactación, ya que el lavado de las sales depende del movimiento vertical de las aguas en profundidad.

En estos suelos es la presión osmótica la responsable de la disminución de las cosechas.

El efecto de la salinidad en las plantas es diverso y muy variables. Históricamente ha ido surgiendo diversas teorías, que son complementarias entre ellas:

1ª) *Relación hídrica.* En 1903 Shimper, creo la teoría de la sequedad fisiológica debida a las sales solubles en la disolución del suelo. Se produce cuando la concentración salina en el suelo es superior a la del jugo celular de las plantas, estas llegan a deshidratarse emitiendo agua hacia el suelo para reducir la diferencia de concentraciones. Hoy día se le conoce como el estrés hídrico salino.

2ª) *Balance energético.* En 1961, Bernstein desarrollo la teoría del ajuste osmótico. Cuando la presión osmótica es superior en la disolución del suelo, las plantas tienden a ajustar su presión interna para poder seguir absorbiendo agua, esta adaptación requiere un mayor consumo energético por parte de la planta; que se hace a consta de su crecimiento, ya que la salinidad afecta a la división celular, produciendo un engrosamiento prematuro de las paredes celulares y ello limita considerablemente el crecimiento de las plantas.

3ª) *Nutrición.* Las sales varían el pH de la disolución del suelo, afectando a la disponibilidad de los nutrientes. El exceso de determinados elementos salinos ocasiona interrelaciones, a veces positivas y a veces negativas entre los elementos nutricionales. Así, el exceso de calcio, provoca un antagonismo en la asimilación del potasio, magnesio, hierro, boro y cinc.

4ª) *Toxicidad.* El exceso de sales solubles en la disolución del suelo, puede provocar toxicidad en las plantas. Lo mas frecuentes son de boro, cloruro, y sodio. Aunque es necesario indicar que la toxicidad de las sales no solo depende de su solubilidad.

La solubilidad de las distintas sales es una propiedad muy importante, ya que afectan a su movilidad y precipitación en el perfil del suelo, va a regular la máxima concentración en la disolución del suelo. La movilidad de los elementos químicos en el suelo ha sido estudiada por Mason (1966) a partir del valor de la relación entre la carga iónica (z) y el radio iónico (r).

El grado de solubilidad de las principales sales que encontramos en los suelos, es el que se observa en la tabla de la página siguiente.

TIPO DE SAL	GRAMOS / LITRO A 25° GRADOS
Ca Cl2	2.970
Mg Cl2	1.670
Na No3	921
Na Cl	360
Na2 SO4	195
Ca SO4	2,40
Ca CO3	0,01

Para la recuperación de los suelos salinos el lavado de las sales solubles es necesario. Los diferentes tipos de sales van a condicionar las posibilidades de recuperación. Periodo seco, se incrementa las concentraciones y las sales precipitan, debido a su cristalización, En el periodo húmedo los procesos son inversos, sobre todo las concentraciones se reducen drásticamente, por ello se recomienda que en situaciones salinas el control de la humedad del suelo es esencial para obtener una buena producción.

Para el Cl Na es lavado es fácil en suelos con yeso, ya que el calcio liberado impide la absorción del sodio en el complejo de cambios, manteniendo una estabilidad estructural aceptable y por ello una adecuada permeabilidad, requisito necesario para efectuar un lavado de sales. La presencia del Cl Na, afecta a la solubilidad de otras sales, por el efecto del ion común, la sal mas afectada es el Cl_2 Ca.

La acumulación de Cl Mg es muy perjudicial para las plantas, ya que es una sal muy toxica y muy higroscópica, por ello la superficie del suelo permanece muy húmeda después de una lluvia. Sus eflorescencia esta amarga por la presencia del magnesio.

El SO_4Na_2 es una sal frecuente en los suelos salinos, su solubilidad esta influenciada por la temperatura.las eflorescencia tiene un sabor a jabón salado.

Para eliminar el Cl Mg y el Mg SO_4 del suelo es difícil, ya que el magnesio debido a su alta densidad de carga tiende a ocupar el complejo de cambio, desplazando los iones monovalente, por ello requiere previamente a los lavados, enmiendas cálcicas.

Al cloruro sódico casi no le afecta la temperatura en su solubilidad, por ello es una sal que se lava muy bien en invierno con las lluvias.

Hay que procurar que los coloides sean estables, para mantener la estructura y con ella los poros, consiguiendo una permeabilidad adecuada para efectuar un lavado de las sales.

Si hay salinización del suelo el mejor sistema es que se procederá a su lavado en profundidad. Aparecen dos conceptos sobre el lavado de las sales LR. (Requerimiento de lavado, es la fracción de agua calculada que debe pasar a través de la zona radicular, para eliminar las sales solubles, y mantener un valor determinado de la salinidad, y la fracción de lavado que se aplica a un suelo para conseguir una conductividad eléctrica que no le afecta a un cultivo. (FL = (Agua drenada / agua de riego).

La fracción de lavado debe ser igual o superior al requerimiento de lavado para no acumular sales en la zona radicular. Una fracción de lavado de 0,5 se considera elevada

y una de 0,1 se estima como baja, pero ello depende del suelo y la concentración salina que posea. Para una fracción de lavado del orden de 0,15 a 0,20, se estima que la conductividad en el suelo llega a ser el triple que la conductividad del agua de riego.

Una de las dificultades en el campo, es decidir que conductividad eléctrica tomar a la hora de efectuar los cálculos, ya que las conductividades varían con la profundidad, y no es aconsejable tomar una conductividad eléctrica media.

La efectividad de los riegos en los lavados de las sales depende de la textura, estructura y la facilidad de movimiento del agua en el perfil. Se suele establecer un coeficiente de efectividad en los lavados, en función de su textura. Así, en suelos arenosos es de 0,9 a 1,0, suelos franco arenosos a franco arcillo limoso de 0,8 a 0,9 y en suelos arcillosos de 0,2 a 0,6, dependiendo del tipo de estructura y capacidad de drenabilidad que posean los suelos.

En agricultura los efectos de las sales en las cosechas, se estudian bajo el concepto de tolerancia. Viene expresado por el grado con que es esperable que se alcancen las producciones esperadas. La tolerancia relativa fue usada por Levit (1980), siendo la que se usa actualmente para valorar los daños de las sales.

La clasificación de las plantas a la salinidad depende del rendimiento relativo esperado, siendo la mas usual la siguiente: Sensibles (0 hasta 8 dS/m), moderadamente sensible (2 hasta 16), moderadamente tolerante (7 hasta 24), tolerante (7 hasta 32) y suelos no aptos para los cultivos (11 hasta 38 dS/m.) (Maas y Hoffman 1977).

Los efectos estéticos en jardinería de la salinidad, son difíciles de cuantificar, ya que la bibliografía solo aparece la tolerancia a la salinidad en relación con la productividad.

La resistencia a la salinidad de las plantas, varían con el desarrollo e incluso con el crecimiento. Siendo la germinación la fase mas sensible a la salinidad, ya que en su fase heterotrófica, necesita que la semilla no puede absorber agua, ya que el exceso de sales impide que la semilla se humedezca. Ademas de ser una fase sensible a ciertas toxicidades.

3.2. Suelos sódicos

EL PORCENTAJE DE SODIE, Se destruya le estructura, hay lixiviado de arcilla formando un horizonte argílico con alta fijación de sodio, Bna. Son suelos difícilmente recuperables, necesitando de enmiendas calizas. Las propiedades físicas en estos suelos son muy deficientes, por ello las raíces difícilmente pueden vivir en su perfil. El grado de degradación se mide con el PSI (porcentaje de sodio fijado en el complejo de cambio) o por el SAR (relación de sodio en la disolución del suelo). Son los suelos sódicos, solonet, suelos alcalinos negros, etc. Las costras son de color negruzco en verano, debido a la dispersión de la materia orgánica del suelo.

Estos suelos aparecen en la naturaleza por si solos, o bien después del proceso de lavado de los suelos salinos.

3.3. Suelos alcalinos

Es la máxima degradación del perfil de un suelo salino. El perfil esta muy diferenciado. La solubilidad, debida al pH, de determinados elementos del suelo hace que sean tóxicos para las plantas, tales como el aluminio.

El termino de alcalinidad químicamente es un concepto ambiguo, se usa para determinar elementos que tienen un pH mayor a 7,0; pero el termino alcalinidad en la edafología, hace referencia a un proceso de formación de determinados suelos, que se degradan por tener un pH mas elevado a 8,5, normalmente 9 a 12.

Cuando un suelo se acumula CO3Na, la hidrólisis de esta sal es la causante de levar el pH s valores próximos a 10, y esta es la característica principal de estos suelos alcalinos.

Se produce la dispersión de las arcillas, que emigran a un horizonte argílico, así mismo la movilización de la materia orgánica y humus al estar dispersa dan lugar a unas eflorescencias negras, de aquí se a estos suelos se le haya denominado álcali negro. Los carbonatos y bicarbonatos sódicos, originan unas condiciones especiales en estos suelos alcalinos, que prácticamente no son aptos para la agricultura.

4. ORIGEN Y CAUSAS DE LA SALINIDAD DE LOS SUELOS

El origen de los suelos salinos es distinto si se trata de suelos en secano o en riego.

1°) Los escenarios potenciales de un suelo salino en secano son dos fundamentales:

a) *La precipitación es menor a la evapotranspiración potencial.* Ello provoca un lavado insuficiente de las sales solubles.
Evapo-concentración: en las zonas áridas, entre el 50% y el 95% de la P se evapora ⇒el agua remanente en el suelo se concentra entre 2 y 20 veces ⇒salinización del suelo. En general, este escenario es poco relevante, pues:(a) la ET real depende de la precipitación. (b) hay pocas sales en la P (salvo en zonas costeras).

b) *Fuente subterránea de agua que alimenta la ET en las áreas de descarga ⇒salinización del suelo.* Las áreas de recarga proporcionan agua (y sales) a las de descarga (áreas deprimidas con drenaje limitado), donde la ET produce la evapo-concentración de la solución del suelo salinización del suelo ("rezumes salinos"). Escenario mas relevante en secano, pues: (a) la ET depende de la recarga (no de la P) (b) el agua que abastece a la ET puede llevar muchas sales.

El cambio en las áreas de recarga de un sistema de vegetación nativa a un sistema de rotación barbecho/cultivo reduce la ET y, por lo tanto, aumenta la percolación profunda de agua que recarga el acuífero elevando el nivel freático e incrementando los flujos laterales de agua hacia las áreas de descarga. Estos flujos laterales aportan agua (y sales) en estas áreas de descarga en las que se evapora el agua y se concentran las sales (evapoconcentración).
Por otra parte, la eliminación del bosque tiene influencia sobre el nivel freático previo y posterior a la deforestación. El nivel freático asciende unos 10 m en las áreas deforestadas, debido a que el talado de los árboles reduce la ET y aumenta la recarga.-El aumento del gradiente hidráulico debido al ascenso del nivel freático aumenta los flujos laterales subterráneos hacia las zonas deprimidas, induciendo a la creación de rezumessalino

2°) Los escenarios en los suelos bajo riego son dos situaciones.

a) Riego < ETo ⇒ Lavado insuficiente de las sales y acumulación en el suelo. Escenario infrecuente, salvo en regadíos infra dotados o parcelas con riegos poco uniformes. Pero más serio que el escenario de secano con P<ETo, pues el agua de riego lleva más sales que la P: un agua de 500 mg/L y una dosis de riego de 5.000 m3/ha·año aporta al suelo 2.5 toneladas de sal anualmente.
b) Riego >> ET y drenaje limitado ⇒ Creación de capas freáticas superficiales ⇒lavado insuficiente de sales + ascenso capilar de agua y sales ⇒evapo-concentración ⇒salinización del suelo. Escenario más relevante en la agricultura de regadío.

Sodicidad. La presencia mayoritaria del ion sodio, en un 70% mas, frente a los iones calcio y magnesio, da lugar al incremento de sodio en el complejo de cambio, lo que provocaría dada su baja densidad de carga (elevado radio de hidratación), al aumento del espesor de la capa difusa en los coloides edáficos, y con ello la dispersión de las arcillas, así como la solubilidad de la materia orgánica.

Este proceso puede aparecer en los suelos directamente, o bien después del proceso de lavado en los suelos salinos, ya que se lavan las sales mas solubles y se acumulan los carbonatos y bicarbonatos sódicos.

La toxicidad de los suelos sódicos consiste fundamentalmente, en los siguientes fenómenos:

1°) Efecto negativo del sodio activo para el metabolismo y nutrición de las plantas.
2°) Toxicidad debida a los bicarbonatos.
3°) Al elevarse el pH de la disolución del suelo, por encima de 8,5, se disuelven elementos existentes en el suelo que suelen estar de forme no solubles, y que son muy tóxicos, tales como el aluminio, entre otros.

Faltaría como se evita la salinización, drenes y control del riego.

- Tipos de drenes y sus características.
- Practicas para el control de la salinidad.

LA IMPORTANCIA DE LA EXPERIMENTACIÓN EN QUÍMICA

Por el Dr. D. Ernesto Carmona Guzmán,
Académico Numerario.
Conferencia del ciclo "Los Martes de la Academia"
pronunciada el 20 de marzo de 2007

Resumen

Este artículo resume una conferencia impartida por el autor en la que se destaca la importante componente experimental de las Ciencias Químicas. Se ilustran algunas clasificaciones bien conocidas de experimentos relevantes en el desarrollo de la Química y se discuten tres de ellos con mayor detalle: la síntesis de la Vitamina B12, el experimento de Bartlett sobre la reactividad del Xe y el de Meselson y Stahl que constituyó la primera demostración experimental el mecanismo de réplica del ADN.

Abstract

This article summarizes a lecture in which the author stressed that Chemistry is an experimental science. Well-known classifications of chemical experiments (American Chemical Society and Royal Society of Chemistry) are discussed and three selected experiments highlighted: the synthesis of Vitamin B12, Bartlett's experiment demonstrating for the first time the reactivity of Xe, and finally the Meselson and Stahl experiment of the Replication of DNA in *Escherichia Coli*, considered by many as the most beatiful experiment in Biology.

1. INTRODUCCIÓN

De manera inconsciente, diría que casi refleja, asociamos Ciencia con experimentación, sin apercibirnos de que en algunas ramas de la Ciencia la importancia del experimento es limitada. Así la Astronomía, cuyo estudio propició el desarrollo de las Ciencias Físicas, depende esencialmente de la observación, acompañada por complejos razonamientos y un uso exhaustivo de la metodología matemática. Durante mucho tiempo la denominada Historia Natural, es decir, el estudio de las plantas y

los animales, consistió de manera exclusiva en la observación y la interpretación. En Química, la experimentación ha sido siempre esencial, de manera que, con muy pocas excepciones, el químico ha tenido que unir a su capacidad intelectual una importante destreza experimental.

Los químicos de todas las épocas hemos estado siempre orgullosos de la naturaleza práctica de nuestra disciplina, en la que podría decirse que se piensa tanto con la cabeza como con las manos. Como las sustancias deben prepararse y purificarse, y para ello se hace indispensable usar diferentes aparatos e instrumentos, no hay lugar para la abstracción y precisamente esta proximidad con la materia, con la sustancia, es, y ha sido siempre, uno de los atractivos de nuestra Ciencia, incluso en los tiempos presentes, en los que ha adquirido un acentuado carácter teórico. Decía Faraday hace ya casi 200 años:

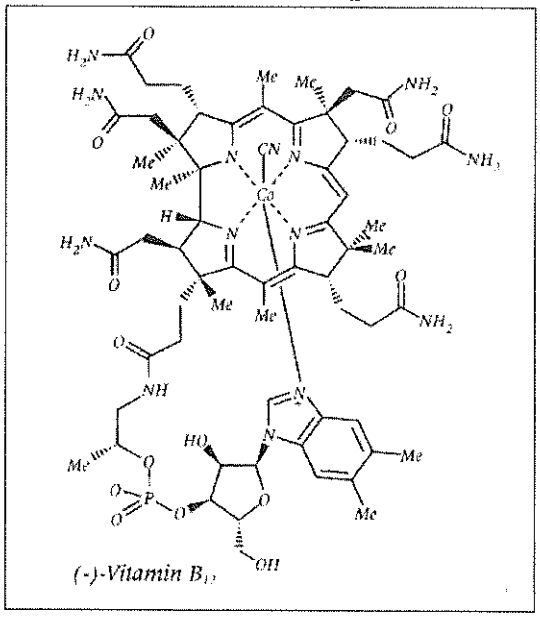
> *Chemistry is necessarily an experimental science: its conclusions are drawn from data, and its principles supported by evidence derived from facts... Hence the importance of multiplying facts by every possible means, while engaged in such pursuits; and hence Chemistry is necessarily an experimental science.*
>
> (Faraday 1827).

Reiterado el carácter experimental de la Química, consideramos brevemente qué se entiende por experimento. En su aceptación más sencilla un experimento es una operación realizada para provocar cierto fenómeno, a fin de estudiarlo y analizarlo. Con frecuencia, en la práctica de las Ciencias los experimentos se diseñan para consolidar una teoría o para distinguir entre dos interpretaciones diferentes del mismo fenómeno. En Química, además de con esta finalidad, muchos experimentos se realizan para obtener sustancias nuevas, desconocidas hasta el presente, nuevas moléculas, nuevos materiales, y ésta es la base de la *síntesis química*, que posee, de hecho, su propia *estética*, porque el diseño de la síntesis es un ejercicio intelectual comparable al diseño de un motor de un vehículo o al de la estructura de un edificio.

Un ejemplo ilustrativo, prominente, es la síntesis de la vitamina B_{12}, que es la de mayor complejidad estructural, entre todas las vitaminas. Su estructura fue determinada mediante difracción de rayos X en 1956 por Dorothy Hodgkin, Premio Nobel de Química en 1964 (fig. 1), determinación que puso de manifiesto su extrema complejidad, antes aludida. La vitamina B_{12} es de gran utilidad en el tratamiento de la anemia perniciosa, disfunción que altera la producción de glóbulos rojos, disminuyendo considerablemente su número, aumentando su tamaño y también su fragilidad. Esto conduce, al parecer, a la degradación de las paredes del estómago y finalmente a problemas neurológicos graves. En los años en los que Hodgkin trabajaba en su estructura, la vitamina B_{12} se producía en gran escala mediante fermentación bacteriana, de manera que su síntesis no tenía finalidad práctica o comercial alguna, sino que, simplemente constituía un reto a la inteligencia y a la capacidad sintética de los químicos de la época.

Woodward, Premio Nobel de Química en 1965 por *"sus logros en el arte de la síntesis orgánica"* había alcanzado altísimas cotas en la síntesis total de moléculas muy

FIGURA 1
LA VITAMINA B_{12}



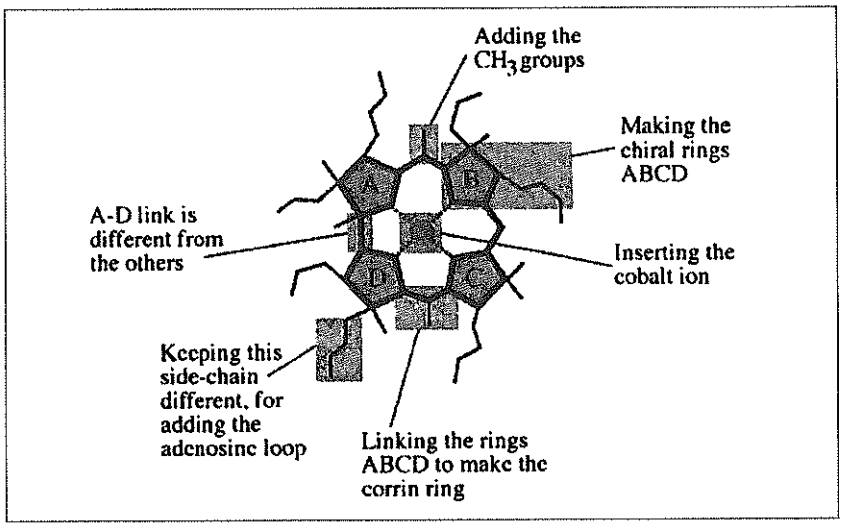
complejas, entre ellas la clorofila, la celda solar natural que permite la fotosíntesis en las plantas verdes. La vitamina B_{12} es sin embargo una molécula más compleja que la clorofila, no sólo porque contiene un átomo metálico de cobalto que forma un enlace Co-C (es uno de los pocos compuestos organometálicos que existen en la naturaleza) sino porque además este átomo de Co se sitúa en el centro de un anillo que se denomina de corrina, constituido por cuatro anillos de cinco miembros, todos diferentes entre sí, que, en su caso se unen directamente, sin átomo de C puente, a diferencia de los anillos de cinco miembros de la porfirina, base la clorofila, que se unen todos ellos entre sí a través de un átomo de C.

Woodward comenzó la síntesis de la vitamina B_{12} en 1961, y supo entonces que Eschenmoser, en el ETH, Zurich había emprendido su propia aventura hacia el mismo destino. Hasta 1965 los dos grupos trabajaron de forma independiente, pero a partir de esa fecha decidieron unir sus esfuerzos, convirtiendo esta síntesis en una obra de dos continentes. Eschenmoser se encargó de la *parte oriental* de la molécula, los anillos *B* y *C*, mientras que Woodward acometió la síntesis de la *parte occidental*, los anillos *A* y *D* (fig. 2).

Este trabajo implicó, como ya se ha indicado, a laboratorios de dos continentes, ETH en Europa y Harvard en EEUU. Participaron en él 99 científicos de 19 países diferentes y se extendió durante un total de 11-12 años, de los cuales 7 correspondieron a la colaboración de ambos grupos de investigación.

Es importante mencionar que Woodward, junto con Hoffmann, químico teórico, Premio Nobel de Química en 1981, formuló unos principios denominados las reglas

FIGURA 2
DIFICULTADES MÁS IMPORTANTES EN LA SÍNTESIS DE LA VITAMINA B_{12}



de Woodward-Hoffmann que ponen claramente de manifiesto que la síntesis química está gobernada por las sutiles reglas de la mecánica cuántica. Usando las reglas de Woodward-Hoffmann, Eschenmoser ideó una síntesis distinta del anillo de corrina, en la que se partía de la agrupación formada por los anillos *B* y *C*, a los que se une primero el *D* y después el *A*, manteniendo los cuatro unidos gracias a la coordinación de los átomos de N a un átomo de CD^{2+}. La acción de la luz conduce al anillo de corrina con la configuración deseada en los dos átomos de C quirales que se generan. En esta síntesis se emplea Cd en lugar de Co por conveniencia y al final se procede a la sustitución de un ión metálico por el otro.

Después de discutir la síntesis de la vitamina B12 continúo analizando la importancia de la experimentación en Química. La práctica química se remonta a muchos siglos atrás, de hecho a la propia aparición del ser humano en nuestro planeta. El hombre ha tratado siempre, desde sus primeros años de existencia, de transformar la materia mediante su inteligencia y sus manos, es decir, mediante la experimentación racional. Como decía al comienzo, la experimentación, como la entendemos hoy día, es decir, la experimentación científica, por tanto rigurosa, es mucho más reciente, ya que cuenta con apenas tres o cuatro siglos, tiempo, sin embargo, más que suficiente para haber dado origen a logros tan importantes como la síntesis de la vitamina B12, ya discutida. Como es lógico, los químicos se han preguntado en diferentes ocasiones cuáles han sido los experimentos más importantes, más destacados, si se quiere de mayor belleza, a lo largo de la historia de la Química. A continuación se recogen dos de estas clasificaciones, ambas recientes, la primera publicada en la revista *Chemical and Engineering News,* órgano de difusión de la American Chemical Society, en Agosto de 2003, y la segunda patrocinada por la Sociedad Británica de Química, the Royal

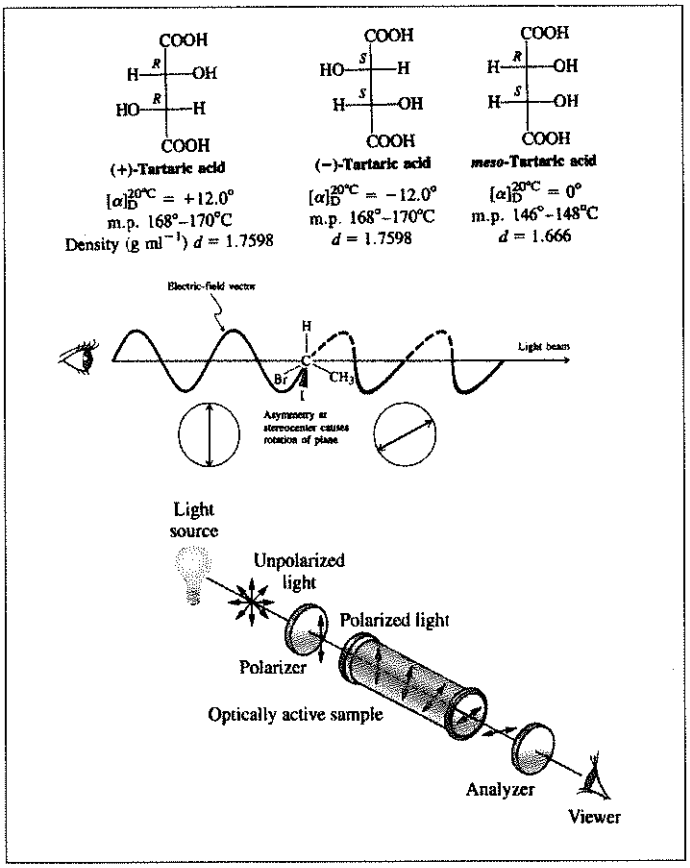
Society of Chemistry y publicada en 2005 en el libro de Philip Ball, asesor científico de *Nature, Elegant Solutions: The Beautiful Experiments in Chemistry.*

La primera relación, la de la American Chemical Society, tuvo 25 finalistas de un total de 55 experimentos propuestos por los lectores de C&EN. Estos 25 se sometieron al juicio de un panel de expertos formados por químicos prestigiosos e historiadores de la ciencia, quienes escogieron los diez mejores. Antes de considerarlos se muestran a continuación los que quedaron en los puestos 11 a 25:

- Descubrimiento del fósforo por *H. Brandt* (1669).
- Generación de H_2O, a partir de H_2 y O_2, por acción de una descarga eléctrica, H. Cavendish (1784).
- Determinación por *F. Crick* y *J. Watson* de la estructura de hélice doble del ADN mediante difracción de rayos X (1953).
- Preparación por *E. Frankland* de los alquilos de cinc, ZnR_2 (1852).
- Síntesis catalítica del NH_3 desarrollada por *F. Haber* (1909).
- Obtención de Al a partir de las bauxitas, *Ch. M. Hall* (1888).
- Experimentos de *W. Körner* para determinar las posiciones relativas de los sustituyentes en un anillo de benceno (1874).
- Generación por *S. Miller* y *H. Urey* de aminoácidos y otras moléculas prebióticas mediante una descarga eléctrica en una mezcla de CH_4 y NH_3 (1953).
- Determinación por *E. Morley* del peso atómico del oxígeno (1895).
- Descubrimiento del Ar por *Rayleigh* y *Ramsay* (1894).
- Primera separación cromatográfica de compuestos coloreados efectuada por *M. Tswett* en (1903).
- La invención de *A. Volta* de la batería eléctrica (1799).
- Formulación de la Teoría de la Coordinación de *A. Werner* (1900).
- Síntesis de éteres a partir de alcóxidos de sodio y haluros de alquilo, desarrollada por *A. Williamson* (1850).
- Síntesis de *F. Wöhler* de la urea a partir del cianato de amonio, NH_4NCO (1828).

Es curioso resaltar que los diez primeros experimentos de esta clasificación que ahora mencionaré, los considerados más atractivos, se caracterizan porque muy mayoritariamente son experimentos realizados por un investigador, o en todo caso por una pareja de investigadores, y también porque ninguno de ellos puede considerarse como un gran experimento, que exija instalaciones o instrumentación de gran complejidad. El ganador, el número uno de esta relación, fue la separación manual por Louis Pasteur en 1848 de los dos enantiómeros del ión tartrato, es decir, sus dos isómeros ópticos. Pasteur trataba de estudiar las características cristalinas de diversas sales del ión tartrato y su relación con el número de moléculas de agua de cristalización, y entre otras sales preparó la mixta de Na^+ y NH_4^+ del tratrato racémico, es decir, la mezcla de los dos enantiómeros. Observó que los cristales obtenidos eran de dos tipos y que los de una serie eran imágenes especulares de los de la otra. Con extraordinario

FIGURA 3
LA QUIRALIDAD Y SU DEMOSTRACIÓN EXPERIMENTAL



tesón y no menos paciencia, los separó manualmente, disolvió por separado los de cada clase en agua y midió su rotación óptica (fig. 3), encontrando que unos desviaban el plano de la luz polarizada hacia la derecha y los otros hacia la izquierda. Este descubrimiento marcó el comienzo de la *estereoquímica*, y con ella de la comprensión de la estructura tridimensional de las moléculas, y sirvió de base a la propuesta posterior e independiente de van't Hoff y Le Bel de la geometría tetraédrica de los átomos de carbono. Sus consecuencias en Química y Bioquímica han sido extraordinarias. Es importante destacar la simplicidad conceptual de este descubrimiento de Pasteur y la capacidad de este investigador para constatar de inmediato su importancia. También la importancia de la suerte, porque muy pocas sales del tartrato cristalizan en dos series de cristales que son imagen especular una de la otra. El propio Pasteur acuñó la frase: *la suerte favorece sólo a la mente preparada.*

Los nueve restantes de esta especie de lista de los "10 principales" se relacionan a continuación:

- El estudio de *Lavoisier* (1775) de la oxidación de los metales, que condujo a la teoría general de la combustión y la oxidación.
- La determinación de la configuración de la glucosa, debida a *E. Fischer* (1890).
- La preparación electrolítica del Na y de K (1807) y la de Mg, Ca, Sr y Ba (1808), efectuada por *H. Davy*.
- La síntesis del primer tinte, la malva, *W.H. Perkin* (1856).
- Demostración de *G. Kirchoff* y *R. Bunsen* de la emisión de líneas espectrales cuando los metales se calientan a la llama (1859).
- Obtención del O_2 por *J. Priestley* al calentar el H_2O (1774).
- Preparación del primer compuesto de un gas noble, el Xe[PtF6], por reacción enter Xe y PtF6, llevada a cabo por *N. Bartlett* en 1962.
- Descubrimiento y uso en síntesis química de los reactivos de Grignard, por *V. Grignard* alrededor de 1902.
- Descubrimiento del Po y el Ra por *Marie* y *Pierre Curie* (1898).

Como antes indiqué, hay una segunda propuesta diseñada por Philip Ball por encargo de la *Royal Society of Chemistry*, que se resume a continuación. En ella sólo aparecen tres de la relación de C&EN y dos de los finalistas, es decir de los otros quince que antes se mencionaron; no se les atribuye un orden de prioridad sino que cada descubrimiento constituye un capítulo del libro. Los que figuran en las dos listas son:

- Separación manual por *L. Pasteur* de los cristales enantiómeros del ión tartrato (1848).
- Preparación del primer compuesto de un gas noble, el Xe[PtF_6], por reacción entre Xe y PtF_6, llevada a cabo por *N. Bartlett* en 1962.
- Descubrimiento del Po y el Ra por *Marie* y *Pierre Curie* (1898).
- Generación de H_2O, a partir de H_2 y O_2, por acción de una descarga eléctrica, *H. Cavendish* (1784).
- Generación por *S. Miller* y *H. Urey* de aminoácidos y otras moléculas prebióticas mediante una descarga eléctrica en una mezcla de CH_4 y NH_3 (1953).

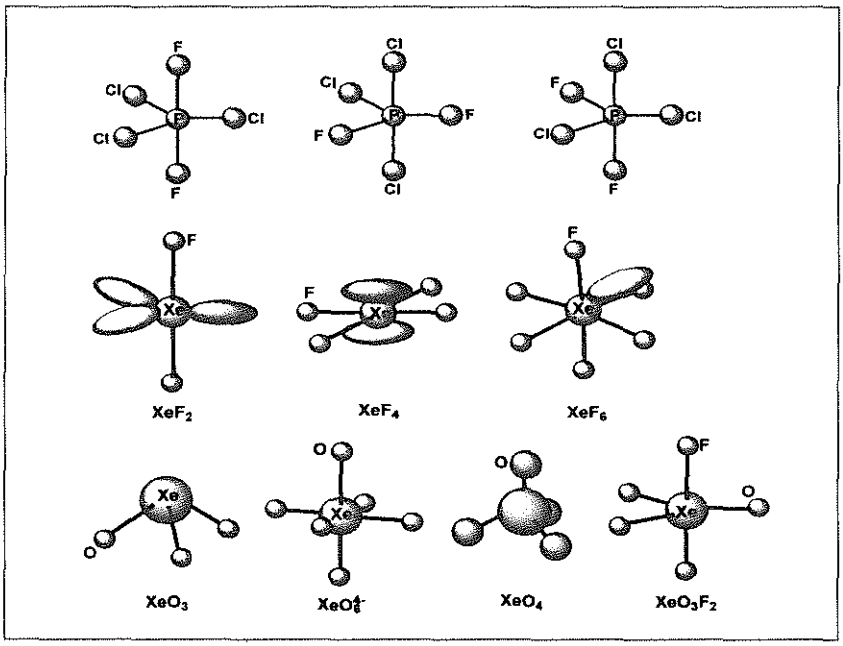
Los otros cinco son:

- La demostración por *J.B. van Helmont* de que el incremento de peso de un sauce llorón en crecimiento se debe fundamentalmente al agua con que se riega. Esta elección es bastante controvertida. Se incluye en la relación como ejemplo ilustrativo de la importancia de la cuantificación, es decir, del análisis cuantitativo pero, por una parte, es bastante dudoso que sea realmente un experimento químico y por otra van Helmont llegó a una conclusión errónea puesto que el aumento de peso procede principalmente del aire.
- Los otros cuatro corresponden a dos que proceden del reino de la química nuclear –la identificación de las partículas α como átomos de helio ionizados y

la generación de los elementos transuránidos, obras de *Rutherford* y *Seaborg*, respectivamente, y dos procedentes de la química orgánica, la síntesis de la vitamina B12, ya considerada, y la del docaedrano, molécula compuesta por 20 unidades CH que se disponen en los vértices de un dodecaedro, sintetizada por *Leo Paquette* en 1981.

Cuando este conferenciante empezó a enseñar Química Inorgánica, hace aproximadamente treinta años, sabía ya entonces de la existencia de diversos compuestos de xenon, algunos de los cuales, sobre todo los fluoruros y los oxifluoruros, se emplean con profusión para explicar e ilustrar las reglas de un modelo sencillo, denominado VSEPR, (*Valence Shell Electron Pair Repulsión*), ampliamente utilizado para predecir la estructura de las moléculas AB_n en las que el elemento central A, pertenece a los Grupos 13 a 18 de la Tabla Periódica. Este modelo predice por ejemplo que la estructura de las moléculas de difluorotricloruro de fósforo, PF_2Cl_2, deriva de una bipirámide trigonal y tiene los átomos de F en las posiciones axiales, en detrimento de las otras dos posibles; o, con referencia a los compuestos de Xe, que el difluoruro de xenon tiene geometría lineal, y no angular como la del agua, o que el tetrafluoruro de este mismo elemento es una molécula plana y no tetraédrica, con el átomo de Xe en el centro de un cuadrado y los de F en sus vértices. Para el XeF_6 el modelo VSEPR predice que la estructura no puede ser octaédrica (por tanto regular), como se adelantaría a primera

FIGURA 4
EL MODELO DE REPULSIÓN ENTRE PARES DE ELECTRONES DE LA CAPA DE VALENCIA (VSEPR)



vista por ser la forma más regular de distribuir 6 átomos en torno a uno, y de hecho esta previsión, plenamente correcta, fue, junto con otras muchas igualmente acertadas, una razón de peso para la rápida aceptación del modelo en la década de los años 1970.

No conocía sin embargo, con el detalle suficiente, la experiencia de Bartlett, que en 1962 destruyó para siempre el mito de la inercia de los gases nobles, experiencia que me cautivó por su sencillez y su simplicidad conceptual, que no obstante exigía un profundo conocimiento de la química de los elementos y de sus compuestos, sólo alcanzable por quienes además de investigar en áreas que se sitúan en las fronteras del conocimiento científico enseñan con el mismo rigor e intensidad, es decir, por quiénes desempeñan con pasión la misión docente y la investigadora. Por esta razón, y con la justificación adicional de la selección del experimento de Bartlett por las dos especies de "listas de éxitos" químicos que se han presentado, se discutirá a continuación. Por último, atendiendo a la diversidad de esta audiencia completaré mi intervención con un experimento considerado por muchos como *"the most beautiful experiment in biology"*. Es el denominado "Experimento de Meselson y Stahl sobre la réplica del ADN" y puede igualmente considerarse un experimento químico, como después discutiré.

2. GASES NOBLES

La Tabla Periódica, también conocida como el Sistema Periódico de los elementos, constituye uno de los grandes logros de la Química, al ofrecer una clasificación racional de todos los elementos químicos según sus propiedades, clasificación que ilustra de forma sencilla las analogías y también las diferencias de comportamiento entre ellos. Su versión actual procede de las propuestas independientes realizadas hacia 1870 por el alemán Meyer y por el ruso Mendeleyev, quienes ordenaron los elementos por orden creciente de sus masas atómicas relativas, muchos años antes de que se conocieran los fundamentos físicos que justifican esta clasificación.

Hacia finales del s. XIX, en la década de los años 1890, quedaban todavía en la Tabla Periódica algunos de los huecos que habían sido predichos por Mendeleyev, correspondientes a elementos aún por descubrir como el Hf, el Re y algunos lantánidos (Eu, Lu), para los que, en todos los casos, se esperaba carácter metálico. Muy mayoritariamente los elementos que todavía no se habían identificado eran radiactivos y se creía, de forma universal, que la química de la atmósfera era un problema completamente resuelto, a pesar de que Cavendish había puesto de manifiesto a finales del s. XVIII que tras eliminar el O_2 y el N_2 del aire quedaba un gas desconocido en una proporción del 0,84 % (hoy día sabemos que es exactamente el 0,93 %, y que consiste fundamentalmente de Ar, junto con cantidades menores de otros gases nobles).

Los trabajos de Rayleigh y Ramsay les llevaron al aislamiento del elemento argon en 1894, cuyo anuncio a la comunidad científica, completamente inesperado, supuso una auténtica conmoción. Como discutiré en breve, la Tabla Periódica contiene seis períodos completos y cada uno de ellos termina en un gas noble, de manera que el descubrimiento del Ar requería la existencia de otros cinco gases nobles que fueron, en

efecto, identificados y aislados en un corto espacio de tiempo, de tan sólo unos años. La Fig. 5 resumen algunos datos de interés, e incluye lo que al parecer es un nuevo gas noble, el elemento 118 o ununoctio, preparado muy recientemente por un grupo de científicos rusos y americanos, aunque sólo tres átomos del elemento, con una vida media inferior al milisegundo.

FIGURA 5
DESCUBRIMIENTO DE LOS GASES NOBLES

He, helio; *del griego, helios = sol. 1895; Ramsay y Cleve.*

Ne; neon; *del griego, neos = nuevo. 1898; Ramsay y Travers.*

Ar; argon; *del griego, argos = tardío, perezoso. 1894; Ramsay y Rayleig.*

Kr; kripton; *del griego, kryptos = escondido. 1898; Ramsay y Travers.*

Xe; xenon; *del griego, xenos = extraño, extranjero. 1898; Ramsay y Travers.*

Rn; radon; *del latín, radius = rayo, radiación. 1900; Dorn, Rutherford, Soddy.*

Elemento 118, Uuo, ununoctium, (3 átomos, 1ms por desintegración α)

Sir W. Ramsay y Lord Rayleigh, Premios Nobel de Química y Física, respectivamente, de 1904 por sus trabajos sobre los gases nobles.

La razón del aislamiento tan tardío de los gases nobles no es otra que su escasa reactividad, su inercia química, que hace que colectivamente se hayan designado con los términos *gases inertes, gases raros* o *gases nobles*. La casi nula tendencia que muestran a combinarse con los átomos de otros elementos químicos encuentra justificación en los propios principios mecano-cuánticos que explican la clasificación periódica de los elementos, y también en la teoría electrónica del enlace químico, desarrollada durante los primeros años del s. XX. De manera suficientemente aproximada, puede decirse que los e^- de los átomos se distribuyen en capas, de tal forma que en cada período o fila de la tabla Periódica se llena una capa: en el primero caben $2e^-$ y el período se cierra con el primer gas noble, el He; en el segundo y el tercero $8e^-$, y sus últimos elementos, el Ne y el Ar, tienen $8e^-$ en su última capa, la que para cualquier átonomo se denomina capa de valencia. En el 4° período hay 18 elementos, el último de los cuales es el Kr, y así sucesivamente.

Los átomos se unen unos con otros formando moléculas, y para ello comparten electrones, de tal forma que en las moléculas, los átomos constituyentes adquieren una configuración electrónica de tipo gas noble que, como mencionaré enseguida, es una configuración muy estable. Por ejemplo, los átomos del elemento cloro, que en la Tabla Periódica precede al Ar, tienen $7e^-$ en su capa de valencia y en su forma elemental, el

cloro existe como moléculas diatómicas Cl_2, resultantes de la compartición de $2e^-$ por los dos átomos, circunstancia que permite que cada uno tenga $8e^-$ en la última capa (los $2e^-$ del enlace contribuyen al octeto de los dos átomos). Otros átomos, como por ejemplo los de C, tienen menos electrones de valencia, en este caso cuatro, y en su compuestos el C forma cuatro enlaces con otros átomos, por ejemplo de H, completando así su octeto. Los átomos de los gases nobles tienen su capa de valencia completa, la carga positiva del núcleo atrae muy fuertemente a estos electrones, que poseen, en consecuencia, muy baja energía, y por otra parte, la siguiente capa cuántica, o lo que es equivalente los orbitales atómicos vacíos siguientes, tienen en los gases nobles muy alta energía, circunstancias que explican su inercia química.

Pero los átomos de los elementos pueden unirse unos con otros de forma diferente a la indicada. Así, la sal común, el cloruro de sodio, se considera un compuesto iónico. Los átomos de Cl(g) ganan con cierta facilidad un electrón, los de Na(g) lo pierden con un gasto energético pequeño y la formación de una red 3D de iones positivos y negativos, cada uno de los cuales tienen configuración electrónica de tipo gas noble, con fuertes atracciones coulombianas entre ellos, explica la enorme estabilidad de esta bien conocida sustancia. Tampoco este modo de unión es factible para los gases nobles, como muestran los valores de su energía de ionización y de su afinidad electrónica. De acuerdo con las consideraciones anteriores, el cloro, y con carácter general todos los elementos de su grupo, F, Cl, Br, I y At, aceptan fácilmente un electrón. Mientras que el sodio y sus homólogos, los llamados metales alcalinos, Li, Na, K, Rb, Cs y Fr son los átomos que requieren menos energía para perder un electrón, los átomos de los gases nobles ocupan las posiciones más altas de las respectivas representaciones de estas magnitudes frente al número atómico, y no tienen la menor tendencia a ionizarse para dar iones negativos o positivos.

Perder un electrón para formar un ión positivo es un proceso de oxidación. Si exceptuamos al Rn que es un elemento radiactivo de difícil uso, el Xe sería el gas noble más fácilmente oxidable por lo que, desde los principios del s. XIX se llevaron a cabo muchos intentos, todos ellos infructuosos, para hacerlo reaccionar con los oxidantes muy fuertes como el O_2 y el F_2. El propio Linus Pauling, uno de los más grandes químicos de todos los tiempos, Premio Nobel de Química en 1954 y Premio Nobel de la Paz en 1962 por su activismo político contra la proliferación de armas nucleares, que le creó graves inconvenientes en EEUU, hasta el punto de renunciar a su cátedra de Caltech, trató de efectuar la reacción del Xe con F_2, mediante una descarga eléctrica, con el único resultado del ataque del F_2 a las paredes de cuarzo del reactor, con formación de SiF_4 y O_2.

Y llegamos así a los tiempos de Bartlett, al día clave, el viernes 23 de marzo de 1962. Durante aproximadamente 65 años, promociones y promociones de estudiantes de Química de todo el mundo se habían educado en la creencia firme, bien establecida, de la inercia de los gases nobles, y de improviso, en la tarde de ese viernes, todo cambió. Neil Bartlett, químico británico, nacido en 1932 en Newcastle-upon-Type, graduado y doctor en el King's College de esa ciudad, se trasladó en 1958 a la Universidad de British Columbia en Vancouver, donde realizó su gran descubrimiento. En 1961 Bartlett trataba

de preparar el PtF_2, a partir de un fluoruro análogo ya conocido, el PtF_4. La síntesis de esta sustancia hace inevitable la existencia de pequeñas impurezas de bromo y para eliminarlas decidió purificar el PtF_4 mediante F_2, que oxidaría al bromo a un compuesto volátil, conocido, el BrF_5, usando un reactor de vidrio. Estas reacciones tan energéticas deben iniciarse a temperaturas muy bajas (N_2 líq.) y al elevar la temperatura observó un vapor rojo sobe el PtF_4 sólido, cuya proporción aumentaba con la temperatura. Al mismo tiempo, el F_2 atacó el cuarzo de las paredes del reactor, formándose SiF_4 y O_2, y finalmente se formó un sólido volátil, de color rojo, identificado como $[O_2^+][PtF_6^-]$. Es decir, el hexafluoruro de platino, que todavía hoy es el único compuesto de Pt(VI) conocido, es capaz de oxidar al oxígeno molecular.

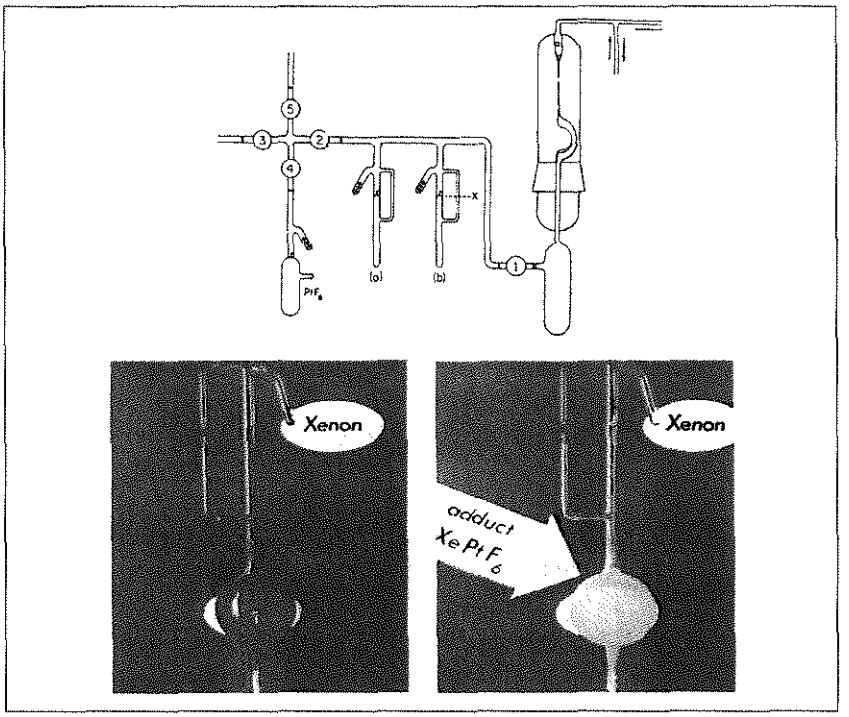
Se conocía que la energía de ionización de la molécula de O_2, es decir, la energía necesaria para arrancarle un electrón formando el catión dioxigenilo, O_2^+ es de aproximadamente 1180 kJ. mol^{-1}, cantidad de energía nada despreciable. Cuando en una ocasión Bartlett preparaba su clase de Química Inorgánica, encontró la ya mostrada variación periódica de la energía de ionización de los átomos de los elementos. Como en cualquier grupo de la Tabla Periódica esta magnitud disminuye al descender en el grupo, constató de inmediato que, aunque, para el He es altísima, en el caso del Xe tiene un valor comparable al del O_2, por lo que un simple razonamiento le llevó a la conclusión de que el xenon tendría también que reaccionar con el PtF_6, como así demostró.

Poco tiempo antes, otros investigadores (B. Weinstock *et al., J. Am. Chem. Soc.* 1957, *79*, 5832 y 1961, *83*, 4310) habían publicado la síntesis del PtF_6, que Bartlett reprodujo por sí mismo en la mañana del viernes antes indicado. Consiguió un poco de xenon y durante el resto del día preparó el dispositivo experimental, de hecho muy complejo (fig. 6) y sobre las 6:30-7 h. de la tarde finalizó los preparativos, llegando al sistema que muestra la imagen: cantidades equivalentes de xenon (gas incoloro) y PtF_6 (gas rojo) separadas mediante un sello frágil, de vidrio, que en inglés se denomina *"break seal"*, que se rompe fácilmente en el momento deseado. Mediante un imán se desplazan estas esferas de níquel hasta la zona superior del *break seal* y al quitar el imán la caída de las bolas rompe el sello de vidrio y permite que los gases entren en contacto. De inmediato se formó un sólido de color amarillo mostaza, con gran satisfacción y no menos alegría de Barlett.

Bartlett tenía sólo 30 años. Corrió en busca de algún colega para compartir con él la alegría del descubrimiento, pero no encontró a nadie. Eran las 7:30 h. de la tarde de un viernes y todos se habían marchado. Antes de irse él, continuó el trabajo, hidrolizando una muestra del sólido amarillo para comprobar que contenía xenon.

El experimento de Bartlett destruyó para siempre el mito de la inercia de los gases nobles. De inmediato preparó una corta nota, modelo de precisión y de rigor, que envió a la revista *Nature*, pero ante la tardanza de ésta en la respuesta la retiró y publicó sus resultados en *Proceedings of the Chemical Society*. En esta corta nota, el producto de la reacción se describe como hexafluoroplatinato de xenon, formulación que no se corresponde exactamente con la realidad porque se forman además otros productos como la sal del cation fluoroxenilo. El otro compuesto tiene una estructura que se

FIGURA 6
DISPOSITIVO UTILIZADO EN EL EXPERIMENTO DE BARTLETT

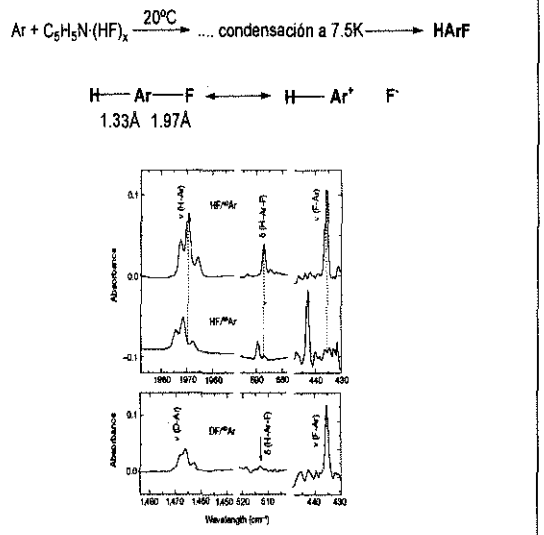


desconoce, aunque se cree que puede ser parecida a la de compuesto análogo con Cr en vez de Pt.

Durante las décadas siguientes se han preparado muchos compuestos de los gases nobles, sobre todo el xenon, pero también de otros gases nobles. Las que podrían ya considerarse como clásicos son los derivados fluorados y oxigenados de xenon, por ejemplo los compuestos XeF_2, XeF_4, XeF_6, XeO_3, XeO_4, Ba_2 $[XeO_6]$, entre otros, a los que se han añadido, también entre otros, los difluoruros de kripton y de radon. Pero en los últimos años se han producido novedades muy importantes que se resumen en las figuras 7 y 8.

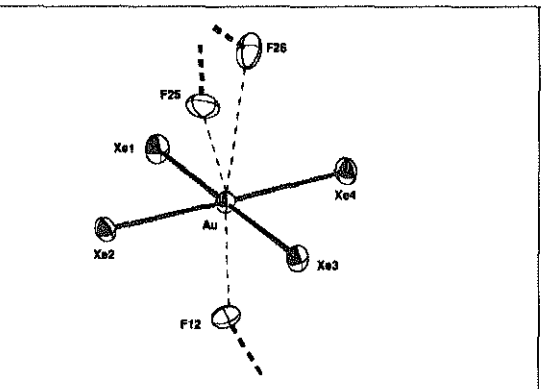
El primero de los hallazgos que quiero destacar corresponde al único compuesto de Ar conocido hasta el presente, las moléculas de HArF (fluorohidruro de Ar) que sólo son estables a muy bajas temperaturas. Se obtienen haciendo pasar una corriente de argon gaseoso sobre el polímero del fluoruro de hidrógeno y piridina a la temperatura ambiente, y condensando la mezcla resultante a 7.5 K. Las moléculas de HArF tienen un apreciable grado de covalencia en sus enlaces y se estabilizan mediante resonancia iónica-covalente. Se han investigado mediante espectroscopia infrarroja de moléculas de composición isotópica normal y de otras marcadas con deuterio y también con ^{36}Ar.

FIGURA 7
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO HArF



M. Räsänen et al. *Nature*, **2000**, *406*, 874

FIGURA 8
ESTRUCTURA DEL CATIÓN $AuXe_4^{2+}$



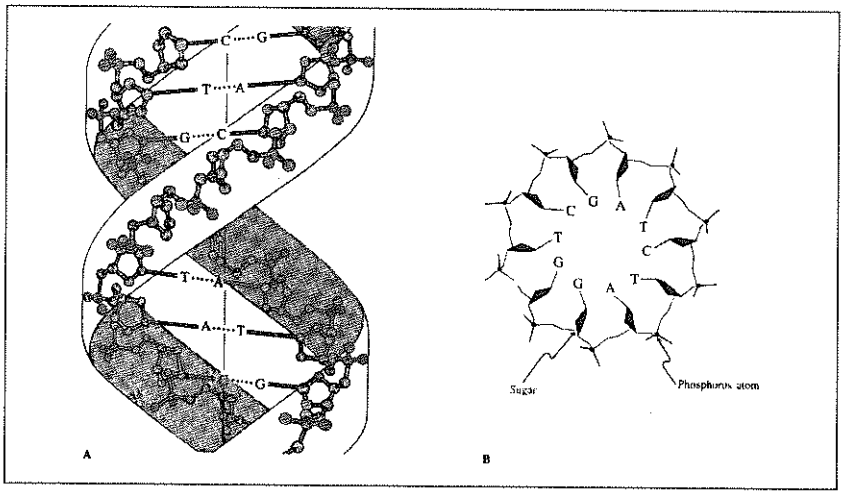
S. Seidel, K. Seppelt* *Science*, **2000**, *290*, 117.

Y el segundo, con el que concluyo esta discusión, corresponde a un compuesto metálico de xenon, un compuesto de coordinación de oro en el que el átomo de oro se une a cuatro de xenon, los cuales forman con el átomo metálico enlaces de tipo σ, con transferencia parcial de densidad electrónica desde los átomos de Xe al de Au.

3. EL EXPERIMENTO DE MESELSON Y STAHL

Como es bien conocido los ácidos nucleicos, polímeros biológicos resultantes de la repetición de unidades monómeras de nucleótidos, forman cadenas extraordinariamente largas, de peso molecular del orden de 10^9 dalton. En 1953 Watson y Crick, sobre la base de diversos datos obtenidos en años anteriores, entre ellos los de Wilkins y Franklin de difracción de rayos X de las fibras de ADN, efectuaron su bien conocida propuesta de estructura de hélice doble, consistente de dos hebras que poseen secuencias de bases complementarias. Uno de los datos cruciales para esta propuesta fue la observación de Chargaff de que la proporción de adenina: timina y la de guanina: citosina, en diferentes organismos, es siempre 1:1, o muy próxima, mientras que las de adenina: guanina varían apreciablemente, observaciones que sugirieron que las dos hebras de ADN se mantienen unidas mediante enlaces de H específicos, de tal manera que la adenina y la guanina de una hebra se complementan siempre con la timina y la citosina de la otra. Como se muestra en la figura 9, las dos hebras de la doble hélice del ADN, unidas mediante enlaces de H, tienen helicidad opuesta, avanzando una hacia la derecha y la otra hacia la izquierda, y las bases se disponen en el interior, mientras que las moléculas de azúcar y los grupos fosfato constituyen la parte externa. Las bases son casi perpendiculares al eje de la hélice, la separación entre bases adyacentes es de ~ 3.4 Å y la unidad helicolidal se repite cada 34 Å, existiendo por tanto 10 bases en cada vuelta de la hélice. El diámetro de la hélice es de unos 20 Å. El apilamiento prácticamente paralelo de las bases, unas sobre las otras, contribuye a la estabilidad de la doble hélice, debido a las atracciones de van de Waals entre bases adyacentes, y de otro lado, las superficies más polares de la hélice doble se exponen al agua circundante, en un ordenamiento que recuerda al de las proteínas, proporcionando estabilidad adicional.

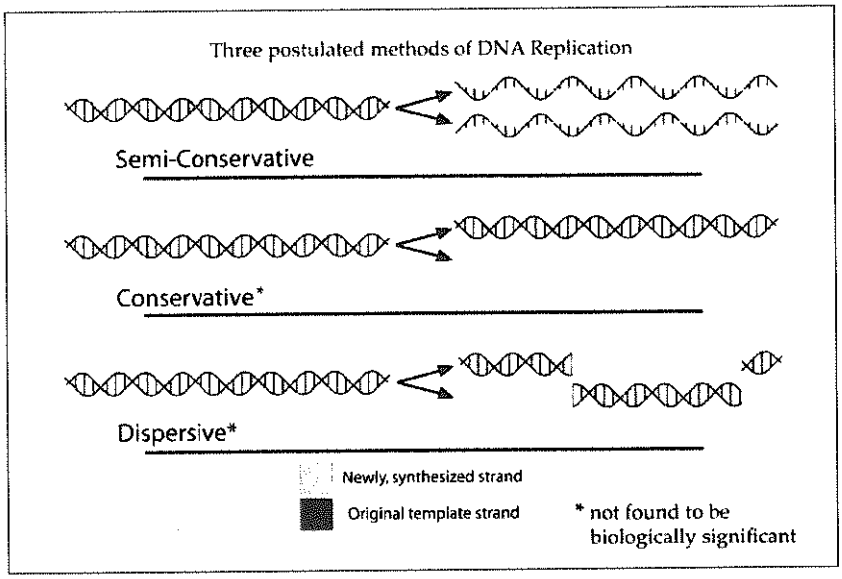
FIGURA 9
LA ESTRUCTURA DE DOBLE HÉLICE DEL ADN



No existen restricciones en la variedad de secuencias en las bases, y Watson y Crick propusieron que la secuencia específica de bases que se encuentra en una cadena de ADN contiene toda la información genética necesaria para la duplicación de una célula y, de hecho, para el crecimiento y el desarrollo del organismo en su conjunto. La complementariedad exacta que existe entre las dos cadenas helicoidales les llevó a sugerir que en la autoréplica del ADN cada una de las hebras actuaría como plantilla sobre la que se construiría otra complementaria: la dos cadenas se separan parcialmente, por rotura de los enlaces de H, y las enzimas construyen nuevo ADN ensamblando los nucleóticos en la secuencia complementaria a la de la plantilla, enfrentando siempre *A* con *T* (adenina con timina) y *C* con *G* (citosina con guanina), con el resultado de la duplicación de la doble hélice original. Este mecanismo se conoce como la *réplica semiconservadora* y su demostración experimental llegó con el experimento de Meselson y Stahl, publicado en 1957 en *Proceedings of the Nacional Academy of Sciences de EEUU*.

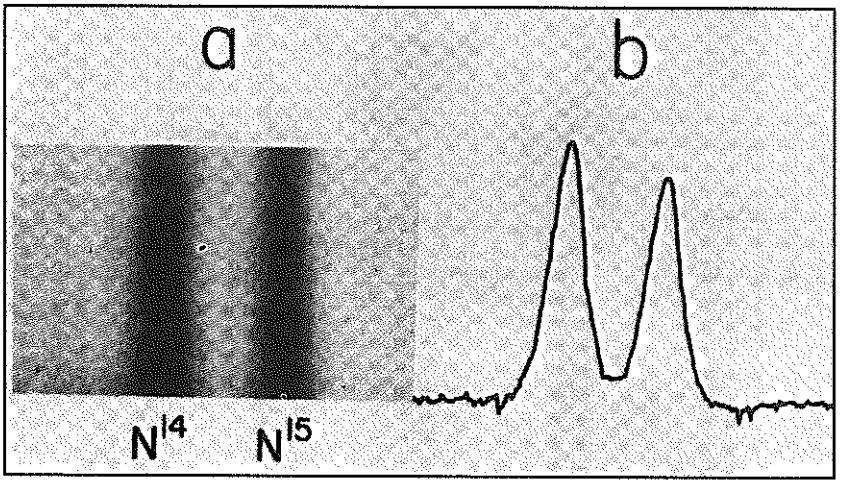
Como se muestra en la figura 10, existen otros dos mecanismos posibles, a saber la réplica conservadora y la dispersora, que también podría denominarse réplica al azar. La distinción entre ellos se consiguió mediante este experimento, ingenioso y sencillo al mismo tiempo, basado en la medida de la densidad de flotación del ADN conteniendo ^{14}N, el isótopo más abundante de este elemento y ^{15}N (enriquecido artificialmente), mediante la técnica de sedimentación de equilibrio en un gradiente de densidad, técnica que los propios autores habían publicado un año antes, en la misma revista. El procedimiento consiste en disolver una pequeña cantidad de ADN en una disolución concentrada de CsCl de densidad prácticamente igual a la del ADN,

FIGURA 10
MECANISMOS DE RÉPLICA DEL ADN



~1.7 $g.cm^{-3}$. La disolución se centrifuga hasta conseguir el equilibrio, para lo que se requieren velocidades muy elevadas, del orden de 40000 rpm y tiempos de alrededor de 24 h, o superiores. Los procesos oponentes de sedimentación y difusión originan un gradiente de concentración de CsCl estable, que se traduce en un aumento regular de densidad en la dirección de la fuerza centrífuga, de tal forma que las moléculas de ADN que se encuentran en este gradiente son dirigidas por la fuerza centrífuga hasta la zona en la que la densidad de la disolución es idéntica a su propia densidad de flotación. Cuando se alcanza el equilibrio entre esta tendencia concentradora y la difusión, el ADN se distribuye en forma de banda. Si hay en el medio ácidos desorixibonuclicos de diferente peso molecular (y en consecuencia con distintas densidades de flotación) cada una de estas especies origina bandas bien definidas, que se concentran en las regiones en las que sus densidades de flotación son idénticas a las del gradiente de disolución de CsCI. Esto permite separar y diferenciar ADN marcado con N-15, del que tiene composición isotópica natural (N-14). La Fig. 11 muestra las dos bandas que se originan al centrifugar una mezcla de ADN de *Escherichia coli* en la que hay ADN-^{15}N y ADN-^{14}N, aproximadamente en proporción 1:1.

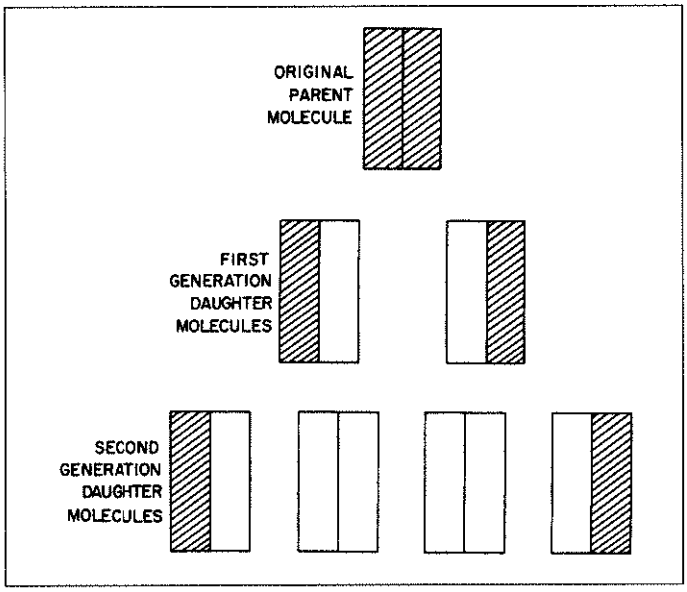
FIGURA 11
SEPARACIÓN DE ADN (^{14}N) Y ADN (^{15}N) MEDIANTE CENTRIFUGACIÓN EN GRADIENTES DE DENSIDAD



En su experimento, Meselson y Stahl cultivaron durante varias generaciones células de *E. coli* en un medio en el que la única fuente de nitrógeno era NH4Cl enriquecido ~100% en ^{15}N, consiguiendo ADN marcado con N-15, es decir, ADN pesado, con densidad de flotación significativamente mayor que el ADN natural (^{14}N).

Separaron células pesadas de *E. coli* del medio de 15N y las introdujeron en un medio más ligero, natural, de NH_4Cl de composición isotópica normal, es decir 15N, también como única fuente de nitrógeno, y permitieron que las células crecieran durante varias generaciones, tomando muestras a distintos intervalos, extrayendo el ADN de estas muestras y determinando su densidad de flotación. Después de una generación se duplica el número de células, y el ADN aislado dio lugar sólo a una banda en el gradiente de densidad, intermedia entre la del ADN–^{14}N y la del ADN–^{15}N, de acuerdo con la réplica semiconservadora, que originaría nuevas hélices dobles consistentes de una hebra con ^{15}N y otra con ^{14}N. Se descarta así la réplica conservadora que originaría una doble hélice pesada y otra ligera (^{15}N y ^{14}N, respectivamente) pero no la réplica dispersora que también produciría una banda de densidad intermedia. Tras la segunda generación cultivada en NH_4Cl con ^{14}N, el ADN contenía dos bandas, una densidad de flotación idéntica a la del ADN ligero y otra con densidad intermedia, idéntica a la del ADN híbrido de las células de la primera generación (Figura 12). Estos resultados están sólo de acuerdo con la réplica semiconservadora y permiten, en consecuencia, descartar los mecanismos de réplica conservadora y al azar, o dispersora.

FIGURA 12
RESULTADOS DEL EXPERIMENTO DE MESELSON Y STAHL DESCRITO EN EL TEXTO



MATERIALES MAGNÉTICOS AMORFOS Y NANOCRISTALINOS: SUPERPARAMAGNETISMO Y REFRIGERACIÓN MAGNÉTICA

Por el Dr. Victorino Franco García,
Profesor Titular de la Universidad de Sevilla.
Premio para Investigadores Jóvenes del año 2005
de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla.
Conferencia pronunciada el día 5 de febrero de 2007

Resumen

Se hace una presentación del efecto magnetocalórico en aleaciones amorfas y nanocristalinas. Éste es un tema de gran actualidad por su posible aplicación en sistemas de refrigeración magnética, energéticamente más eficientes que los refrigeradores convencionales y menos agresivos con el medio ambiente al no emplear gases de efecto invernadero. Se analizan algunos efectos composicionales, la dependencia de la respuesta magnetocalórica con el campo magnético aplicado y algunos aspectos del empleo de materiales nanoestructurados para este fin.

Abstract

The magnetocaloric effect in amorphous and nanocrystalline materials is presented. This is a timely topic because of its possible application in magnetic refrigeration systems, energetically more efficient than conventional refrigerators and friendlier with the environment as it does not need green house related gases. Some compositional effects are analyzed, the influence of the applied magnetic field on the magnetocaloric response is studied and some considerations about the applicability of nanostructured materials for this purpose are given.

1. INTRODUCIÓN

El efecto magnetocalórico (MCE) (Warburg, 1881) consiste en el cambio de temperatura de un material magnético tras la aplicación de un campo magnético externo.

Al ser imanado, disminuye la entropía del subsistema de espines y, si el proceso se realiza en condiciones adiabáticas, el correspondiente aumento de entropía del subsistema reticular se traduce en un incremento de temperatura del material. Por el contrario, la desimanación adiabática de un material produce su enfriamiento, lo que ha sido empleado para alcanzar temperaturas ultra-bajas (Giauque & MacDougall, 1933).

Aunque este fenómeno no es nuevo –de hecho, desde hace más de un cuarto de siglo ha habido propuestas para su empleo a temperaturas próximas al ambiente (Brown, 1976)–, las numerosas dificultades tecnológicas asociadas a la realización práctica de los prototipos de refrigerador para su uso a temperaturas próximas al ambiente han limitado sobremanera el avance de esta línea de investigación. Sin embargo, el actual entorno de costes energéticos en alza ha reavivado los estudios asociados, por una parte, a la producción de energías alternativas y, por otra, a un aprovechamiento más eficiente de la energía. Teniendo en cuenta que el mayor consumo energético dentro del hogar está asociado al frigorífico (pese a su baja potencia, funciona continuamente), es lógico pensar que un aumento de la eficiencia energética de los sistemas de refrigeración a temperaturas próximas al ambiente como frigoríficos y aires acondicionados puede tener una repercusión relevante en la factura energética de los hogares.

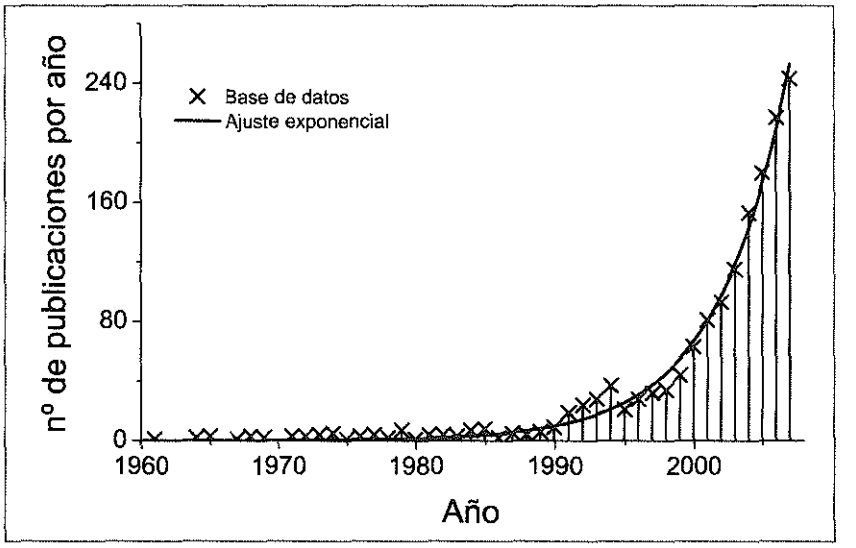
Los sistemas de refrigeración magnética son buenos candidatos para alcanzar este objetivo ya que los prototipos actuales son capaces de desarrollar un 60% de la eficiencia energética teórica máxima, mientras que los sistemas convencionales, basados en la compresión-expansión de gases, sólo son capaces de alcanzar el 40% en el mejor de los casos. Por otra parte, la refrigeración magnética evita la utilización de gases asociados al efecto invernadero o al deterioro de la capa de ozono, lo que constituye un claro beneficio medioambiental. La eliminación del compresor también conlleva una disminución de la emisión de ruidos y vibraciones, reduciendo los requerimientos de mantenimiento del sistema.

Se deben destacar tres hechos significativos en los estudios recientes del efecto magnetocalórico, todos ellos en la década de los noventa del pasado siglo:

1) La demostración, tanto teórica como experimental, por el grupo liderado por el Dr. Shull en el National Institute of Standards and Technology (NIST) de que los materiales nanocristalinos superparamagnéticos presentan una respuesta magnetocalórica mucho más elevada que sus correspondientes formas masivas (Shull, 1993; Bennett & al., 1993).
2) El descubrimiento del efecto magnetocalórico gigante por los Profs. Pecharsky y Gschneidner en el Ames Laboratory (Pecharsky & Gschneidner, 1997).
3) La realización por parte de la Astronautics Corporation of America del primer prototipo de refrigerador magnético a temperatura ambiente capaz de funcionar de manera continuada (Zimm & al., 1998).

Todos ellos han contribuido a atraer la atención de científicos y tecnólogos sobre esta línea de trabajo. El primero de ellos, por abrir las puertas de la refrigeración magnética a los nanomateriales; los otros dos, por poner de manifiesto la viabilidad tecnológica

FIGURA 1
EVOLUCIÓN DEL NÚMERO DE PUBLICACIONES SOBRE EFECTO MAGNETOCALÓRICO HASTA FINAL DE 2007. LA LÍNEA INDICA EL AJUSTE A UNA LEY DE CRECIMIENTO EXPONENCIAL



de estos sistemas de refrigeración. El número de publicaciones sobre este tema se ha incrementado exponencialmente, tal y como se pone de manifiesto en la figura 1. Ha pasado de ser un tema de interés marginal a contar con sesiones especializadas en los más importantes congresos internacionales de magnetismo.

El efecto magnetocalórico de un material puede ser caracterizado mediante la variación de entropía magnética, ΔS_M, que se produce al aplicar adiabáticamente un campo magnético. Ésta puede calcularse a partir de las curvas de imanación isoterma del material:

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \qquad (1)$$

Es evidente que una elevada respuesta magnetocalórica está asociada a una fuerte dependencia térmica de la imanación del material en el rango de temperaturas de aplicación. Por lo tanto, los materiales paramagnéticos son aplicables para la refrigeración magnética en el rango de temperaturas de 1 K, ya que su imanación aumenta al aproximarnos a 0 K. Sin embargo, su respuesta magnética es despreciable a temperaturas próximas al ambiente. Por otra parte, la dependencia térmica de la imanación de materiales ferromagnéticos en las proximidades de la temperatura de transición ferro-paramagnética produce un máximo en el incremento de entropía magnética asociada a la imanación/desimanación del material. Dado que la temperatura de Curie del Gd (294K) es próxima al ambiente y que su momento magnético es elevado, es lógico que éste fuese el material elegido para

desarrollar los prototipos iniciales de refrigeradores a temperatura ambiente (Brown, 1976; Zimm & al., 1998).

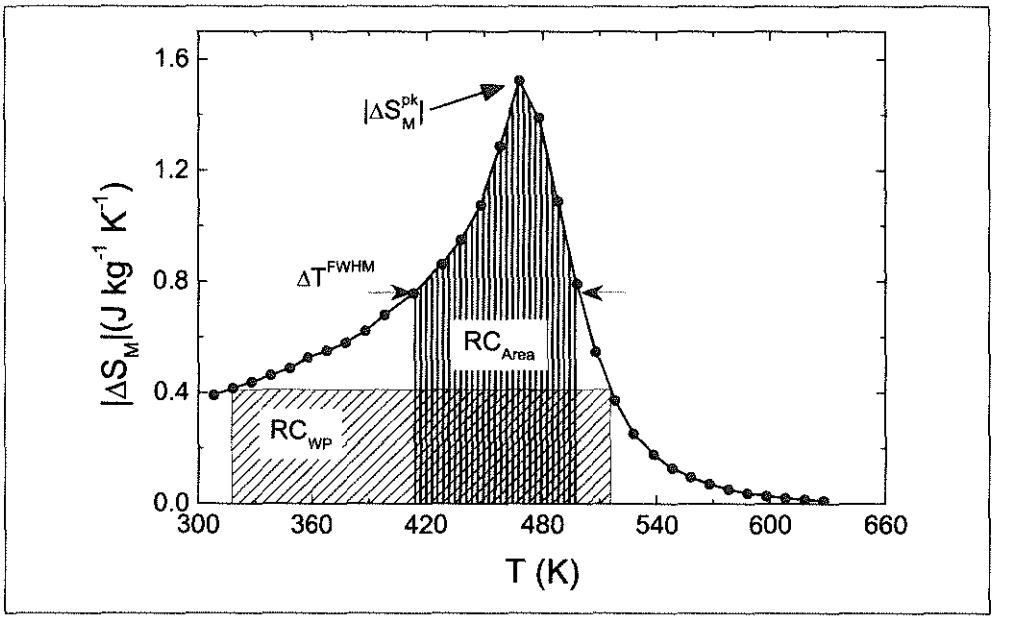
La optimización de los materiales empleados en los refrigeradores magnéticos, antes de que estos puedan ser aplicados en sistemas de producción masiva, implica una doble aproximación: la mejora de la respuesta magnetocalórica y la reducción de los costes del material. Mientras que la variación de entropía magnética se ha maximizado con el descubrimiento del efecto magnetocalórico gigante (Pecharsky & Gschneidner, 1997; Provenzano & al., 2004) y su correspondiente efecto inverso (Krenke & al., 2005), la reducción de costes se está centrando en el estudio de materiales basados en metales de transición en vez de en tierras raras (Tegus & al., 2002; Brück, 2005).

2. *EFECTO MAGNETOCALÓRICO EN ALEACIONES AMORFAS BASADAS EN METALES DE TRANSICIÓN*

En los últimos años hay un interés creciente en el estudio de la aplicabilidad de materiales magnéticos blandos amorfos como refrigerantes (Shen & al., 2002; Wang & al., 2003; Atalay & al., 2005; Min & al., 2005; Franco & al., 2006a-d, 2007a; Johnson & Shull, 2006) ya que su reducida histéresis magnética, su elevada resistividad eléctrica, la posibilidad de ajustar la temperatura de Curie mediante cambios composicionales (relacionada con la temperatura de trabajo del refrigerante) y, en el caso de los amorfos masivos, sus excelentes propiedades mecánicas, constituyen características que favorecen la aplicabilidad de estos materiales.

La figura 2 muestra la dependencia térmica típica de la variación de entropía magnética de un material en el entorno de su temperatura de Curie, indicando los parámetros más relevantes para la caracterización de la respuesta magnetocalórica de un material. Uno de ellos es la variación de entropía magnética máxima que se puede obtener mediante la aplicación de un determinado campo magnético externo, $|\Delta S_M^{pk}|$. El otro, denominado capacidad de refrigeración, *RC*, calculado de diversos modos según los distintos autores, es una medida de la cantidad de calor que puede transferirse entre los focos caliente y frío. Los sistemas de refrigeración que trabajan a muy baja temperatura requieren un estrecho intervalo de temperaturas en el ciclo de refrigeración, por lo que $|\Delta S_M^{pk}|$ es el parámetro adecuado para evaluar las prestaciones de un posible material refrigerante. Sin embargo, a temperaturas próximas al ambiente, la necesidad de un ciclo de refrigeración más ancho hace preferible el empleo de *RC*, puesto que es necesario un compromiso entre la anchura del pico y su altura. La figura 3 presenta estos dos parámetros en función de la temperatura del pico (T_{pk}) para aleaciones tipo Finemet, Nanoperm, HiTperm y amorfos masivos (BAA) preparados en forma de cinta –en este caso *RC* se ha calculado usando la definición de Wood y Potter (Wood & Potter, 1985)–. Los materiales óptimos son aquellos que maximizan ambas magnitudes y presentan una T_{pk} próxima a la temperatura de trabajo deseada. En la mayoría de los casos mostrados, los cambios composicionales que producen una disminución de T_{pk} también producen una disminución de $|\Delta S_M^{pk}|$ y de *RC*. La única excepción encontrada hasta la fecha es el caso de la serie $Fe_{91-x}Mo_8Cu_1B_x$,

FIGURA 2
RESPUESTA MAGNETOCALÓRICA TÍPICA DE UN MATERIAL MAGNÉTICO EN EL ENTORNO DE SU TEMPERATURA DE CURIE. LAS ÁREAS MARCADAS ILUSTRAN DOS MODOS DE CALCULAR LA CAPACIDAD DE REFRIGERACIÓN, *RC*.

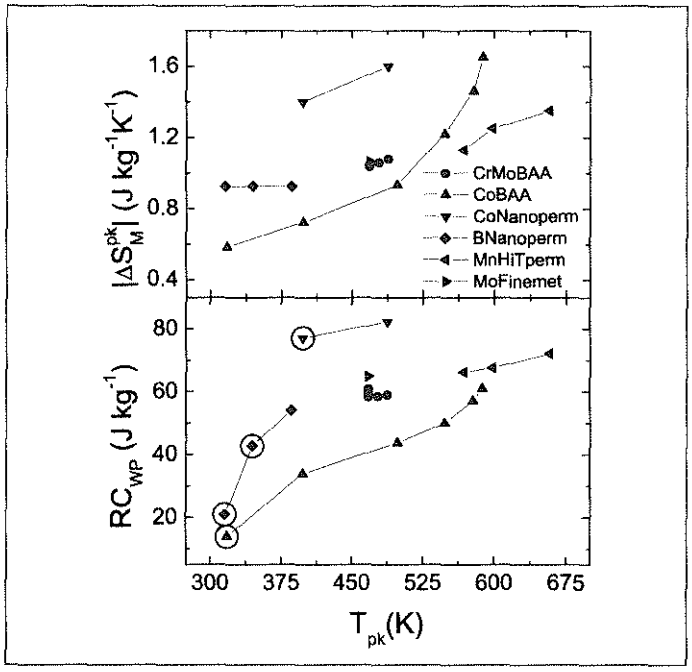


con x=15, 17, 20 (denominada BNanoperm en la figura 3), para la que la magnitud del pico de entropía permanece prácticamente constante, lo que la convierte en una candidata adecuada para formar parte de refrigerantes compuestos de distintas fases magnéticas (composites). Esta peculiar característica ha sido asociada recientemente al aumento del momento magnético efectivo de los átomos de Fe al aumentar el contenido de B en la aleación (Franco & al., 2007b): a pesar de que la aleación disminuye su contenido de Fe, la respuesta magnetocalórica se mantiene constante porque cada átomo de Fe contribuye más al efecto global. La figura 3 también muestra que la serie óptima de las presentadas aquí es la CoNanoperm, para la que una estimación simple indica un cambio de temperatura adiabática de la muestra de 3,2 K tras la aplicación de un campo magnético de 5 T.

3. *¿ALEACIONES NANOCRISTALINAS COMO REFRIGERANTES MAGNÉTICOS?*

Los trabajos de los investigadores del NIST sobre el efecto magnetocalórico en nanopartículas superparamagnéticas dieron pie a pensar que otros materiales con comportamiento superparamagnético podrían presentar una respuesta magnetocalórica

FIGURA 3
DEPENDENCIA DE $|\Delta S_M^{pk}|$ Y *RC* (CALCULADA SEGÚN LA DEFINICIÓN DE WOOD Y POTTER) CON LA TEMPERATURA DEL PICO DE LAS CURVAS DE ΔSM. LOS CÍRCULOS ALREDEDOR DE ALGUNOS PUNTOS DE *RC* INDICAN QUE EL CICLO DE REFRIGERACIÓN ÓPTIMO SE ENCUENTRA FUERA DEL RANGO DE TEMPERATURAS EXPERIMENTAL



mejorada. Un caso particular es el de las aleaciones amorfas basadas en Fe que, tras ser sometidas a un tratamiento térmico adecuado, dan lugar a un material bifásico en el que partículas ricas en Fe con un tamaño típico de 10 nm quedan embebidas en una matriz amorfa residual también ferromagnética. Dado que la temperatura de Curie de la matriz (T_C^{am}) es inferior a la de las nanopartículas, cuando el material alcanza una temperatura de trabajo superior a T_C^{am}, las nanopartículas se comportan como un material superparamagnético (Bean & Livingston, 1959); es decir, su coercitividad es nula y su curva de imanación se puede ajustar por una función de Langevin. Dada la pequeña distancia que separa a estos nanocristales entre sí, las interacciones dipolares entre ellos en el entorno de T_C^{am} no son despreciables, lo que da lugar a la existencia de histéresis (fig. 4), que en este rango de temperaturas ha podido ser reproducida empleando un modelo de campo medio (fig. 5) (Franco & al., 2002, 2005).

Puesto que la existencia de histéresis es un factor a evitar en la búsqueda de refrigerantes magnéticos, en el caso de las aleaciones nanocristalinas obtenidas por devitrificación controlada de un precursor amorfo, es necesario buscar composiciones de la aleación de partida que minimicen las interacciones entre las partículas superparamagnéticas. Éste es el caso de la aleación $Fe_{68.5}Mo_5Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$, para la que el máximo de coercitividad

FIGURA 4
DEPENDENCIA TÉRMICA DE LA COERCITIVIDAD DE LA ALEACIÓN $Fe_{63.5}Cr_{10}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$ CON DISTINTAS FRACCIONES CRISTALINAS

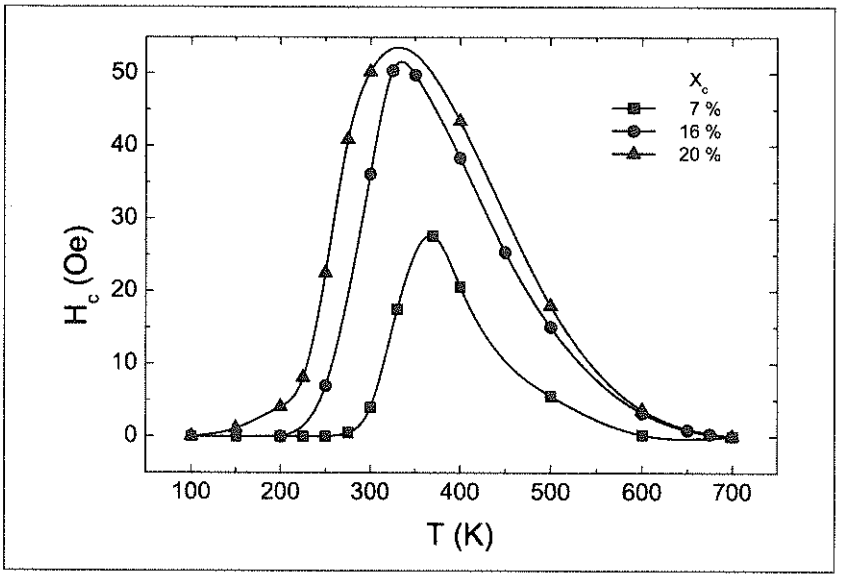
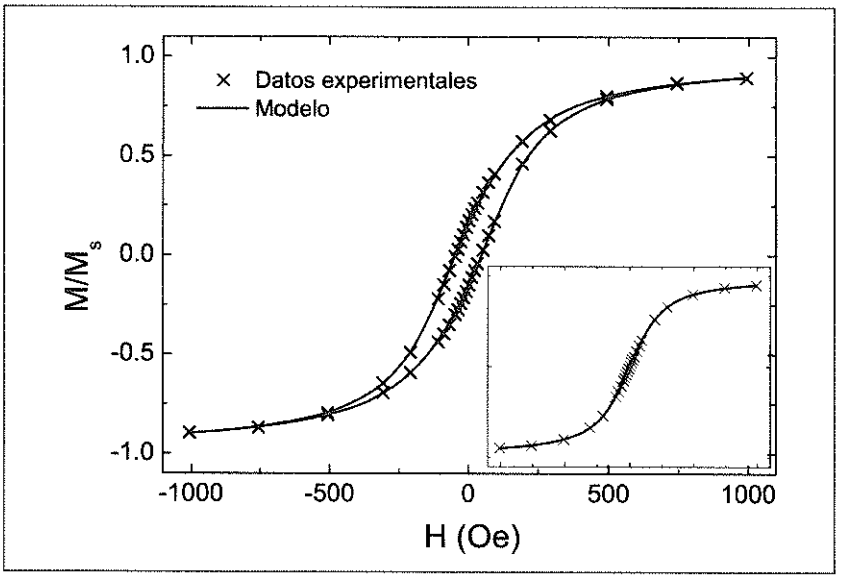


FIGURA 5
CICLO DE HISTÉRESIS Y CURVA ANHISTERÉTICA DE LA ALEACIÓN $Fe_{63.5}Cr_{10}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$ CON UNA FRACCIÓN CRISTALINA DEL 20% A UNA TEMPERATURA DE 400 K. LA MODELIZACIÓN SE HA HECHO CONSIDERANDO INTERACCIONES DIPOLARES ENTRE LOS NANOCRISTALES



en el entorno de T_C^{am}, asociado a la intensidad de las interacciones dipolares entre las nanopartículas, es muy inferior al de otras aleaciones nanocristalinas (Franco & al., 2006a). Sin embargo, al hacer una caracterización de la respuesta magnetocalórica del material (fig. 6) en función de la fracción de nanocristales presentes en el mismo (o, lo que es equivalente, en función de la temperatura a la que ha sido recocido para formar la nanofase) se observa que ni la variación de entropía máxima ni la capacidad de refrigeración (calculada en este caso según tres posibles definiciones de la misma) se ven mejoradas por la presencia de la fase superparamagnética (fig. 7). Este resultado tiene una sencilla explicación, basada en el carácter multifásico del material, que se conoce como "regla de la suma" (Bennett & al., 1992): el área total bajo la curva de entropía magnética está relacionada con el valor del campo máximo aplicado y de la imanación de saturación del material. Por lo tanto, en el caso de un material que presente dos transiciones magnéticas, si la imanación de saturación no se ve alterada sensiblemente, la magnitud de cada uno de los dos picos debe ser más pequeña para permitir que el área total se mantenga constante. Es decir, a pesar de que un material superparamagnético tenga unas mejores prestaciones que un material paramagnético equivalente, los materiales nanocristalinos obtenidos por devitrificación de un amorfo no presentan una mejora significativa respecto al amorfo precursor. Aunque su respuesta a altas temperaturas se vea incrementada debido al superparamagnetismo de los nanocristales, este aumento de la anchura del pico no llega a incrementar *RC*, lo que hace descartar, al menos de momento, la aplicación de estos materiales nanocristalinos como refrigerantes magnéticos.

FIGURA 6
EVOLUCIÓN DE LA RESPUESTA MAGNETOCALÓRICA DE LA ALEACIÓN $Fe_{68.5}Mo_5Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$ CON DISTINTAS FRACCIONES CRISTALINAS (RELACIONADAS CON LAS TEMPERATURAS DE RECOCIDO)

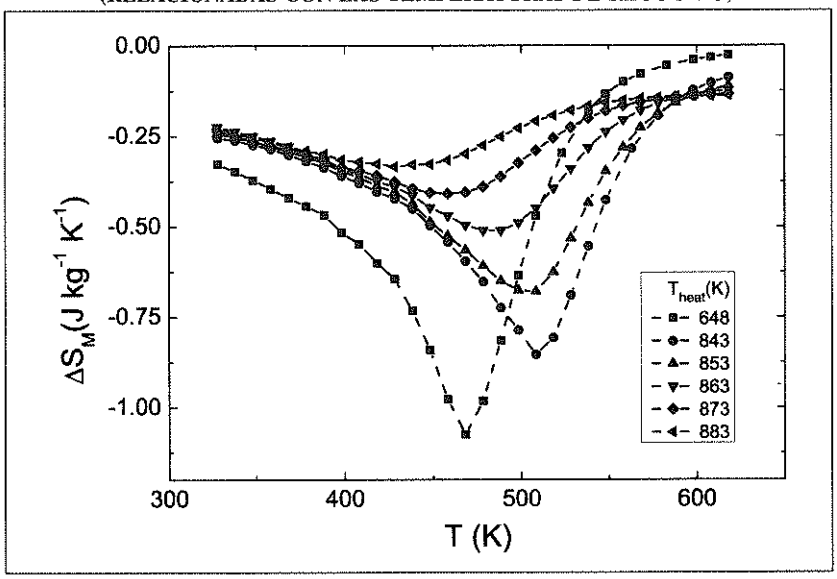
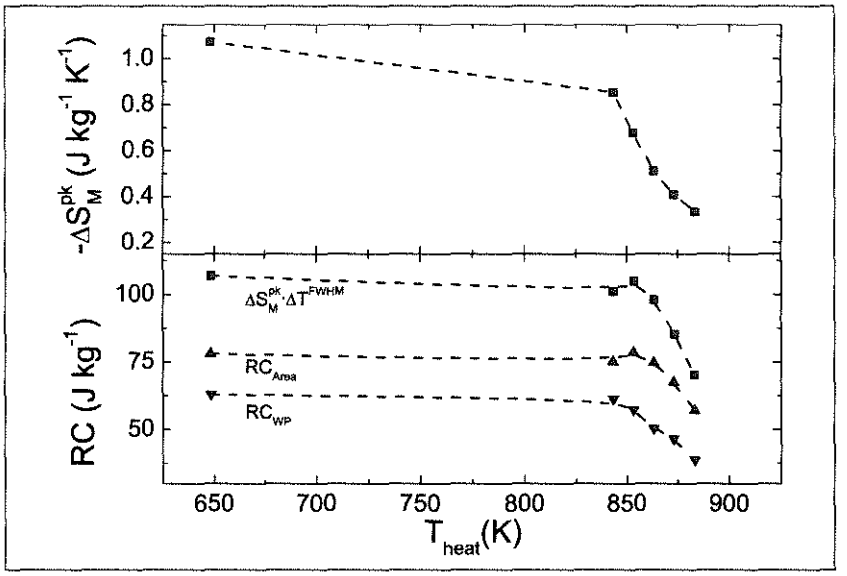


FIGURA 7
EVOLUCIÓN CON LA TEMPERATURA DE RECOCIDO DE LOS PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LA RESPUESTA MAGNETOCALÓRICA DE LA ALEACIÓN $Fe_{68.5}Mo_5Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3$



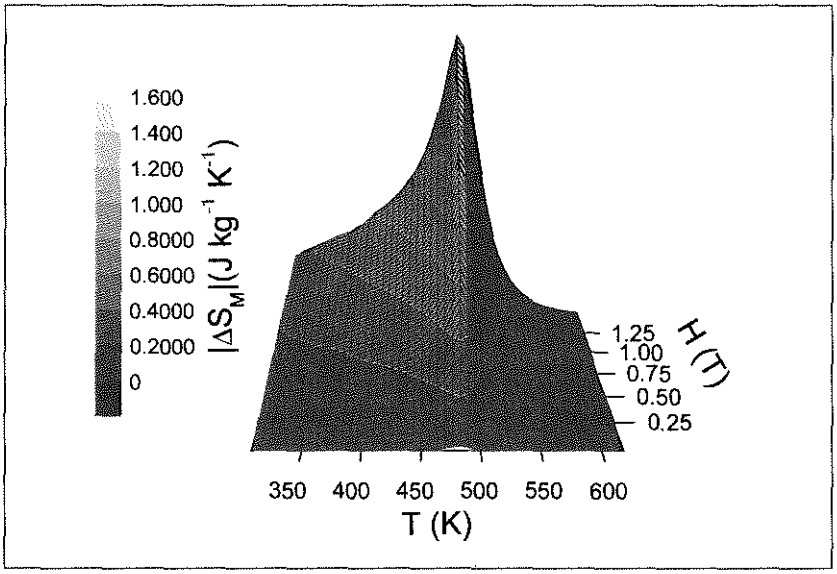
4. *HACIA UNA COMPRENSIÓN DEL EFECTO MAGNETOCALÓRICO EN TRANSICIONES DE FASE DE SEGUNDO ORDEN: EXISTENCIA DE UNA CURVA UNIVERSAL*

Dado que los prototipos de refrigerador emplean habitualmente campos de 10-20 kOe, la optimización de los materiales para ser aplicados en un refrigerador magnético debe hacerse para maximizar su respuesta a campos moderados o bajos. Esto ha hecho que en los últimos años se esté prestando especial atención a la dependencia de la respuesta magnetocalórica con el campo magnético aplicado.

Al modificar la magnitud del campo magnético máximo, el cambio de la curva de variación de entropía magnética no se limita a un factor de proporcionalidad. La curva se altera de un modo diferente al variar el campo magnético máximo por debajo o por encima de la temperatura de Curie del material, tal y como se muestra en la figura 8.

En la bibliografía se pueden encontrar estudios que se han llevado a cabo experimentalmente (Pecharsky & Gschneidner, 1996; Dan'kov & al., 1997; Casanova & al., 2002), o desde un punto de vista teórico. Aunque las aproximaciones teóricas solían estar limitadas a una aproximación de campo medio (Oesterreicher & Parker, 1984), que no era capaz de describir la fenomenología de algunos materiales, esta restricción ha sido eliminada recientemente al emplear una expresión fenomenológica de la ecuación

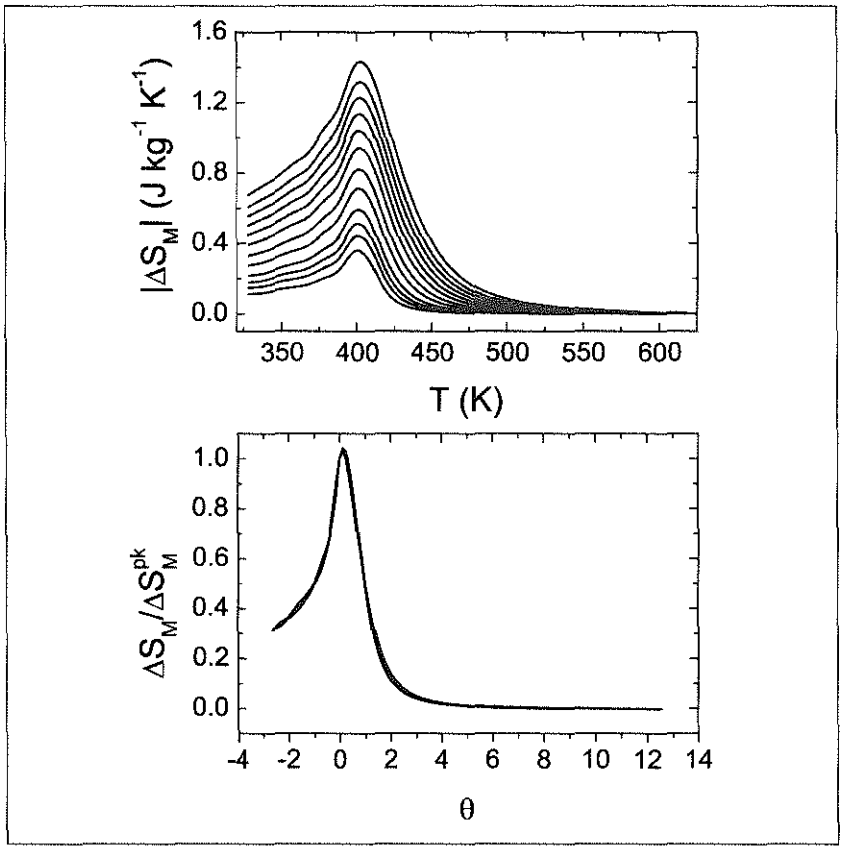
FIGURA 8
DEPENDENCIA DE LA VARIACIÓN DE ENTROPÍA MAGNÉTICA CON LA TEMPERATURA DE MEDIDA Y CON EL VALOR DEL CAMPO MAGNÉTICO MÁXIMO APLICADO



de estado para materiales con una transición de fase de segundo orden (Franco & al., 2006e). Al expresar la dependencia como $\Delta S_M \propto H^n$, se puede encontrar una relación general entre el exponente n en la temperatura de Curie y los exponentes críticos ß y δ del material: $n = 1 + 1/\delta(1-1/ß)$.

Tanto el uso de la ecuación de estado del material como el empleo de leyes de escala nos han permitido poner de manifiesto la existencia de una curva universal para la dependencia con el campo de ΔS_M (Franco & al., 2006e), como se muestra en la fig. 9. Su utilidad reside en que permite hacer extrapolaciones a valores de campo o temperatura que no estén disponibles en el laboratorio, así como predecir el comportamiento de distintas aleaciones con valores similares de los exponentes críticos (fig. 10). Dado que existe un procedimiento fenomenológico de obtención de esta curva universal, para poder emplearla con fines prácticos no es necesario conocer a priori los exponentes críticos del material ni la ecuación de estado particular a la que está sometido. Este procedimiento ha sido aplicado con éxito a diferentes series de aleaciones amorfas basadas en elementos de transición (Franco & al., 2007a, 2007c) y a materiales mono y policristalinos basados en tierras raras (Franco & al., 2007d; Dong & al., 2008). Y aunque no existe una expresión analítica para representar esta curva en un caso general, la descripción de las regiones próximas al pico mediante una función de Lorentz modificada (Dong & al., 2008) permitirá a los ingenieros implicados en el diseño de prototipos hacer predicciones sobre la influencia de la sustitución de un material refrigerante por otro.

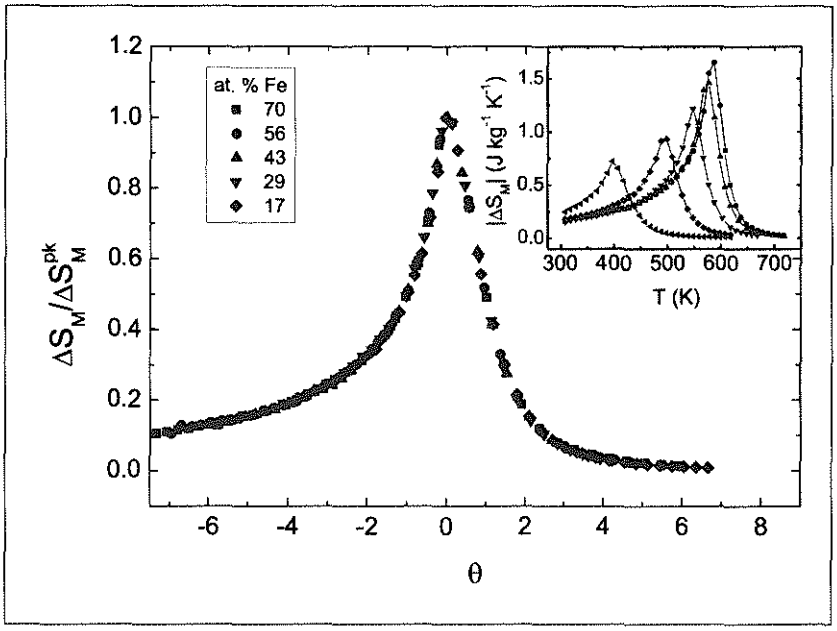
FIGURA 9
PANEL SUPERIOR: MEDIDA DE LA VARIACIÓN DE ENTROPÍA MAGNÉTICA DE UNA ALEACIÓN AMORFA $Fe_{83}Zr_6B_{10}Cu_1$ PARA DISTINTOS VALORES DEL CAMPO APLICADO (DESDE 2.5 kOe HASTA 15 kOe). PANEL INFERIOR: SUPERPOSICIÓN DE TODAS LAS CURVAS EXPERIMENTALES MEDIANTE EL REESCALADO DE LOS EJES, DANDO LUGAR A LA CURVA UNIVERSAL



5. *EFECTO MAGNETOCALÓRICO EN NANOMATERIALES*

Recientemente se está poniendo de manifiesto que la optimización de los materiales para incrementar su respuesta magnetocalórica puede hacerse no sólo seleccionando adecuadamente su composición, sino que el control de la anisotropía magnética del material es también una herramienta eficaz para este propósito (Lima & al., 2004; von Ranke & al., 2006). Y los materiales nanoestructurados pueden ser particularmente adecuados para esta vía de estudio (Skomski & al., 2008; Franco & al. 2008) puesto que, en principio, su anisotropía puede ser controlada casi a voluntad. Esto ha dado lugar a comportamientos cualitativamente diferentes a aquellos que pueden encontrarse en materiales masivos (Franco & al. 2008).

FIGURA 10
VARIACIÓN DE ENTROPÍA MAGNÉTICA DE LAS ALEACIONES $(Fe_xCo_yB_zC_u)_{80}Si_3Al_5Ga_2P_{10}$ (x,y,z,u = 70,0,5,5; 56,14,6,4; 43,26,8,3; 29,40,9,2;1 17,52,10,1) MEDIDAS HASTA 15 kOe (MINIATURA) Y SUPERPOSICIÓN DE TODOS LOS DATOS EXPERIMENTALES MEDIANTE LA CURVA UNIVERSAL



En el caso ya mencionado de los materiales amorfos, la temperatura óptima de trabajo de los materiales refrigerantes se encuentra en el entorno de la temperatura de Curie de la muestra, por lo que la optimización del refrigerante pasa por las modificaciones de la composición de las aleaciones. Una solución alternativa consiste en el empleo de materiales nanoestructurados. En el caso de partículas nanométricas no interactuantes, la imanación a temperaturas elevadas presenta un comportamiento superparamagnético (Bean & Livingston, 1959), demostrándose que, dados unos valores de campo y temperatura, existe un tamaño óptimo de partícula que maximiza la respuesta magnetocalórica del material (McMichael & al., 1992). Por otra parte, en el caso de nanopartículas interactuantes, además de la transición ferro-paramagnética de la fase cristalina, existe otra transición magnética asociada a la transición al superparamagnetismo para la denominada temperatura de interacción, que da lugar a un aumento de la respuesta magnetocalórica en el entorno de ésta (Bennett & al., 1992). De este modo, sería posible controlar la respuesta magnetocalórica de materiales superparamagnéticos sin más que controlar el tamaño de las partículas y las interacciones entre éstas. Sin embargo, debe prestarse especial atención a las distribuciones de tamaño de partícula presentes en las muestras, ya que éstas deterioran la respuesta magnetocalórica (Yamamoto & al., 2002).

Los primeros estudios de la influencia de la anisotropía sobre el efecto magnetocalórico se centraron en campos magnéticos aplicados moderadamente altos (Bennett & al.,

1993, 1994). Los estudios para campos magnéticos aplicados comparables al campo de anisotropía ponen de manifiesto que determinados materiales modelo pueden presentar una rica fenomenología, cualitativamente diferente a la de sus equivalentes formas masivas como, por ejemplo, la coexistencia de efecto magnetocalórico directo e inverso para una única transición de fase, controlándose la naturaleza del efecto mediante el valor del campo aplicado (Franco & al. 2008).

6. CONCLUSIONES

El estudio del efecto magnetocalórico está ganando creciente atención de científicos y tecnólogos. Desde el punto de vista práctico, su posible aplicación a los sistemas de refrigeración magnética, con mejorada eficiencia energética y menos repercusiones medioambientales que los refrigeradores convencionales, justifica este interés. Desde el punto de vista fundamental, la rica fenomenología permite realizar estudios sobre transiciones de fase y leyes de escala que, a posteriori, darán lugar a la optimización de los futuros materiales refrigerantes.

7. REFERENCIAS

ATALAY, S., H. GENCER & V.S. KOLAT (2005). Magnetic entropy change in $Fe_{74x}Cr_xCu_1Nb_3Si_{13}B_9$ (x = 14 and 17) amorphous alloys. *J. Non-Cryst. Solids* 351: 2373-2377.

BEAN, C.P. & J.D.J. LIVINGSTON (1959). Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.* 30: S120-S129.

BENNETT, L.H., R.D. MCMICHAEL, L.J. SWARTZENDRUBER, R.D. SHULL & R.E. WATSON (1992). Monte-carlo and mean-field calculations of the magnetocaloric effect of ferromagnetically interacting clusters. *J. Magn. Magn. Mater.* 104: 1094-1095.

BENNETT, L. H., R. D. MCMICHAEL, R. D. SHULL, L. J. SWARTZENDRUBER & R. E. WATSON (1993). The magnetocaloric effect: The role of magnetic anisotropy. *J. Appl. Phys.* 73: 6507-6509.

BENNETT, L.H., R. D. MCMICHAEL, H. C. TANG & R. E. WATSON (1994). Monte Carlo simulations of the magnetocaloric effect in superferromagnetic clusters having uniaxial magnetic anisotropy. *J. Appl. Phys.* 75: 5493-5495.

BROWN, G. V. (1976). Magnetic heat pumping near room temperature. *J. Appl. Phys.* 47: 3673-3680

BRÜCK, E. (2005). Developments in magnetocaloric refrigeration. *J. Phys D: Appl. Phys.* 38: R381-R391.

CASANOVA, F., X. BATLLE, A. LABARTA, J. MARCOS, L. MAÑOSA & A. PLANES (2002). Scaling of the entropy change at the magnetoelastic transition in $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ *Phys. Rev. B* 66: 212402-(1-4).

DAN'KOV, S. YU., A.M. TISHIN, V.K. PECHARSKY & K.A. GSCHNEIDNER, JR. (1997). Experimental device for studying the magnetocaloric effect in pulse magnetic fields. *Rev. Sci. Instrum.* 68: 2432-2437.

DONG, Q. Y., H. W. ZHANG, J. R. SUN, B. G. SHEN & V. FRANCO (2008). A phenomenological fitting curve for the magnetocaloric effect of materials with a second-order phase transition. *J. Appl. Phys.* 103: 116101-(1-3).

FRANCO, V., L.F. KISS, T. KEMÉNY, I. VINCZE, C.F. CONDE & A. CONDE (2002). High temperature evolution of coercivity in nanocrystalline alloys. *Phys. Rev. B* 66: 224418-(1-8).

FRANCO, V., C.F. CONDE, A. CONDE & L.F. KISS (2005). Relationship between coercivity and magnetic moment of superparamagnetic particles with dipolar interaction. *Phys. Rev. B* 72: 174424-(1-10).

FRANCO, V., J.S. BLÁZQUEZ, C.F. CONDE & A. CONDE (2006a). A Finemet-type alloy as a low cost candidate for high temperature magnetic refrigeration. *Appl. Phys. Lett.* 88: 042505-(1-3).

FRANCO, V., J. M. BORREGO, A. CONDE & S. ROTH (2006b). Influence of Co addition on the magnetocaloric effect of FeCoSiAlGaPCB amorphous alloys. *Appl. Phys. Lett.* 88: 132509-(1-3).

FRANCO, V., J.S. BLÁZQUEZ & A. CONDE (2006c). The influence of Co addition on the magnetocaloric effect of Nanoperm-type amorphous alloys. *J. Appl. Phys.* 100: 064307-(1-4).

FRANCO, V., J. M. BORREGO, C.F. CONDE, A. CONDE, M. STOICA & S. ROTH (2006d). Refrigerant capacity of FeCrMoCuGaPCB amorphous alloys. *J. Appl. Phys.* 100: 083903-(1-4).

FRANCO, V., J.S. BLÁZQUEZ & A. CONDE (2006e). Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: a master curve for the magnetic entropy change. *Appl. Phys. Lett.* 89: 222512-(1-3).

FRANCO, V., C.F. CONDE, A. CONDE & L.F. KISS (2007a). Enhanced magnetocaloric response in Cr/Mo containing Nanoperm-type amorphous alloys. *Appl. Phys. Lett.* 90: 052509-(1-3).

FRANCO, V., C.F. CONDE, J.S. BLÁZQUEZ, A. CONDE, P. SVEC, D. JANICKOVIC & L.F. KISS (2007b). A constant magnetocaloric response in FeMoCuB amorphous alloys with different Fe/B ratios. *J. Appl. Phys.* 101: 093903-(1-5).

FRANCO, V., J.S. BLÁZQUEZ, M. MILLÁN, J.M. BORREGO, C.F. CONDE & A. CONDE (2007c). The magnetocaloric effect in soft magnetic amorphous alloys. *J. Appl. Phys.* 101: 09C503-(1-3).

FRANCO, V., A. CONDE, V.K. PECHARSKY & K.A. GSCHNEIDNER, JR. (2007d). Field dependence of the magnetocaloric effect in Gd and (Er1-xDyx)Al2: Does a universal curve exist? *Europhys. Lett.* 79: 47009-(1-5).

FRANCO, V., K.R. PIROTA, V.M. PRIDA, A.M.J.C. NETO, A. CONDE, M. KNOBEL, B. HERNANDO & M. VAZQUEZ (2008). Tailoring of magnetocaloric response in nanostructured materials: role of anisotropy. *Phys. Rev. B* 77: 104434-(1-7).

GIAUQUE, W.F. & G.P. MACDOUGALL (1933). Attainment of temperatures below 1 degrees absolute by demagnetization of Gd-2(SO4)(3).8H(2)O. *Phys. Rev.* 43: 768-768.

JOHNSON, F. & R.D. SHULL (2006). Amorphous-FeCoCrZrB ferromagnets for use as high-temperature magnetic refrigerants. *J. Appl. Phys.* 99: 08K909-(1-3).

KRENKE, T., E. DUMAN, M. ACET, E.F. WASSERMANN, X. MOYA, L. MAÑOSA & A. PLANES (2005). Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys. *Nature Materials* 4: 450-454.

LIMA, A. L., K. A. GSCHNEIDNER, JR. & V. K. PECHARSKY (2004). Anisotropic materials: A way to increase the efficiency of magnetic refrigeration. *J. Appl. Phys.* 96: 2164-2168.

MCMICHAEL, R.D., R.D. SHULL, L.J. SWARTZENDRUBER, L.H. BENNETT & R.E. WATSON (1992). Magnetocaloric effect in superparamagnets. *J. Magn. Magn. Mater.* 111: 29-33.

MIN, S.G., K.S. KIM, S.C. YU, H.S. SUH & S.W. LEE (2005). Analysis of magnetization and magnetocaloric effect in amorphous FeZrMn ribbons. *J. Appl. Phys.* 97: 10M310-(1-3).

OESTERREICHER, H. & F.T. PARKER (1984). Magnetic cooling near Curie temperatures above 300 K. *J. Appl. Phys.* 55: 4334-4338.

PECHARSKY, V.K. & K.A. GSCHNEIDNER, JR. (1996). *Adv. Cryog. Eng.* 42: 423-430.

PECHARSKY, V.K. & K.A. GSCHNEIDNER, JR. (1997). Giant magnetocaloric effect in Gd-5(Si2Ge2). *Phys. Rev. Lett.* 78: 4494-4497.

PROVENZANO, V., A. J. SHAPIRO & R. D. SHULL (2004). Reduction of hysteresis losses in the magnetic refrigerant Gd5Ge2Si2 by the addition of iron. *Nature* 429: 853-857.

SHEN, T. D., R. B. SCHWARZ, J. Y. COULTER & J. D. THOMPSON (2002). Magnetocaloric effect in bulk amorphous Pd40Ni22.5Fe17.5P20 alloy. *J. Appl. Phys.* 91, 5240-5245.

SHULL, R.D. (1993). Magnetocaloric effect of ferromagnetic particles. *IEEE Trans. Magn.* 29: 2614-2615.

SKOMSKI, R., C. BINEK, T. MUKHERJEE, S. SAHOO & D. J. SELLMYER (2008). Temperature- and field-induced entropy changes in nanomagnets. *J. Appl. Phys.* 103: 07B329-(1-3).

TEGUS, O., E. BRUCK, K.H.J. BUSCHOW & F.R. DE BOER (2002). Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature* 415: 150-152.

VON RANKE, P. J., N. A. DE OLIVEIRA, C. MELLO, D. C. GARCIA, V. A. DE SOUZA & A. MAGNUS G. CARVALHO (2006). Influence of spin reorientation on magnetocaloric effect in NdAl2: A microscopic model. *Phys. Rev. B* 74: 054425-(1-6).

WANG, D., K. PENG, B. GU, Z. HAN, S. TANG, W. QIN & Y. DU (2003). Influence of annealing on the magnetic entropy changes in Fe81.6Mo4Zr3.3Nb3.3B6.8Cu1 amorphous ribbons. *J. Alloys and Comp.* 358: 312-315.

WARBURG, E. (1881). Magnetische Untersuchungen. *Ann. Phys. Chem.* 13: 141-164.

WOOD M.E. & W.H. POTTER (1985). General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity. Cryogenics **25**: 667-683.

YAMAMOTO, T.A., M. TANAKA, Y. MISAKA, T. NAKAGAWA, T. NAKAYAMA, K. NIIHARA & T. NUMAZAWA (2002). Dependence of the magnetocaloric effect in superparamagnetic nanocomposites on the distribution of magnetic moment size. *Scripta Mater.* 46: 89-94.

ZIMM, C.A., A. JASTRAB, A. STERNBERG, V.K. PECHARSKY, K.A. GSCHNEIDNER, JR. & M.G. OSBORNE, I.E. ANDERSON (1998). Description and Performance of a near-room temperature magnetic refrigerador. *Adv. Cryog. Eng.* 43: 1759-1766.

MECANISMOS QUÍMICOS PRECURSORES DE CARCINOGÉNESIS

Por el Dr. Julio Casado,
Catedrático de la Universidad de Salamanca,
pronunciada el 12 de febrero de 2007

> *«While we do not understand the mechanism by which any carcinogen causes cancer, N-nitroso compounds are providing clues more readily than do other carcinogens».* W. Lijinsky

Resumen

La posible relación entre cáncer y presencia de altas concentraciones de nitratos en el agua potable y nitratos/nitritos en alimentos es causa de interés creciente por conocer los mecanismos de formación de los nitrosocompuestos.

Se analizan cuatro tipos de mecanismos: 1. Mecanismos controlados por difusión; 2. mecanismos de control orbitálico; 3. mecanismos de migración interna; 4. reacciones de nitrosación precursoras de mecanismos de alquilación.

Abstract

The possible correlation(s) between cancer and high nitrate levels in drinking water and nitrate/nitrite in foodstuffs has aroused an increasing interest in the knowledge of the nitroso compounds formation mechanisms.

This paper summarizes the work carried out by the author and coworkers on those mechanisms. Four mechanistic routes are analyzed: i) Diffusion-controlled mechanisms; ii) orbital-controlled processes; iii) intramolecular rearrangements, and iv) nitrosation mechanisms as precursors of alkylation reactions.

1. INTRODUCCIÓN

El término *cáncer* abarca un amplio abanico de patologías desencadenadas por múltiples causas biológicas, físicas o químicas, unas bien conocidas, otras sólo sospechadas [Searle, 1984].

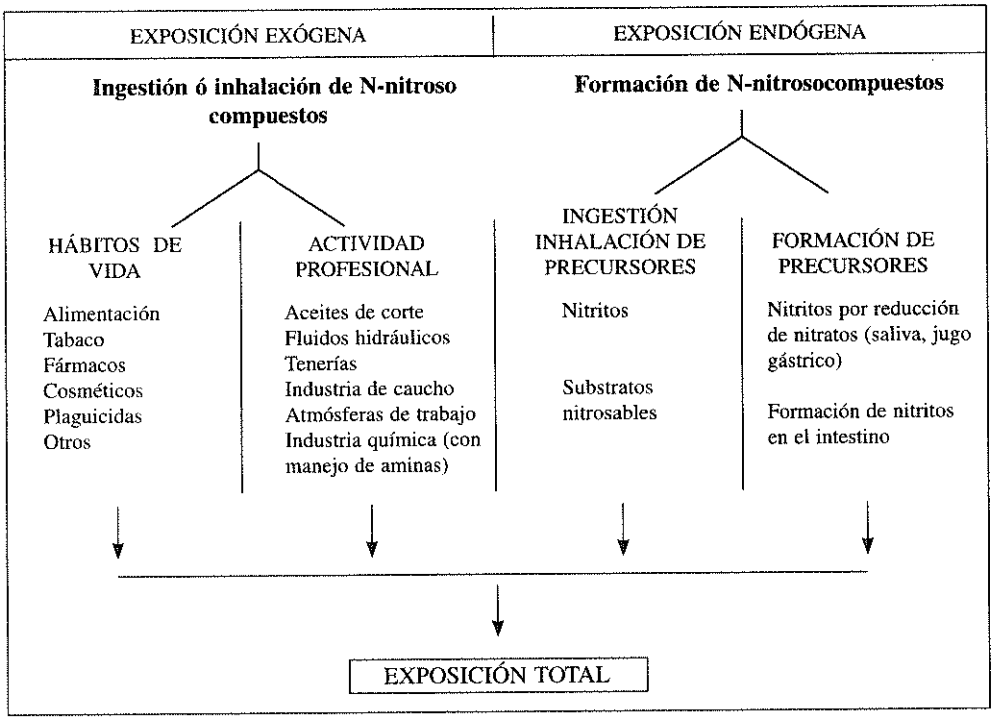
Desde que en 1987 la *US Environmental Protection Agency* (EPA) estableció en sus *Cancer Principles* que "La mayoría de los cánceres humanos son causados por una exposición evitable a agentes cancerígenos", el interés por los agentes responsables de carcinogénesis ha aumentado continuamente.

La asociación entre determinados tipos de cáncer y exposición a algunos agentes físicos o químicos ha dado lugar al término 'cánceres profesionales' (*occupational cancers*). Son conocidos, por ejemplo, los estrictos controles a que son sometidas las personas expuestas a radiaciones ionizantes o materiales radiactivos o las crecientes campañas divulgadoras sobre los riesgos de la exposición incontrolada a la radiación UV de la luz solar (Krause & al., 2006).

La aparición de tumores hepáticos en ratas tratadas con nitrosodimetilamina (NDMA) (Magee & Barnes, 1956) despertó gran interés por los mecanismos de formación de nitrosocompuestos y de sus efectos biológicos (*cf.*, por ej., Lijinsky, 1992; Casado, 1994, 1997; González Mancebo & al., 2004).

La exposición a los nitrosocompuestos puede tener lugar a través de dos vías: por un lado, mediante contacto directo por ingestión o inhalación (por ej., en la cerveza, tabaco, en ciertas atmósferas industriales como la del caucho, fabricación de plaguicidas con empleo de aminas, etc); y, por otro, porque se pueden formar *in vivo*, por ingestión concurrente de agentes nitrosantes y substratos nitrosables (Esquema 1).

ESQUEMA 1
EXPOSICIÓN A *N*-NITROSOCOMPUESTOS



La investigación de los mecanismos de carcinogénesis por *N*-nitrosocompuestos comenzó con los estudios de Magee & al. sobre la capacidad alquilante de la NDMA. Se admitía generalmente que los *N*-nitrosocompuestos (incluidos los que, como las alquilnitrosamidas, actúan sin requerir activación metabólica) conducen a la formación de productos alquilantes del ADN [Manso & al. 2008], dando lugar a mutaciones que eventualmente inducirían la aparición de tumores y cáncer.

Cuando la investigación progresó, se pensó que el tratamiento de animales con N-nitrosocompuestos conduciría a la alquilación del ADN en diferentes órganos. Así, especies químicas que actúan como agentes metilantes a través de un metildiazonio intermedio (Fig. 1) muestran resultados análogos dosis/capacidad alquilante del ADN en varios órganos de ratas y hámsteres.

Aunque la administración de esos compuestos indujo la formación de tumores en animales, no lo hizo en todos los órganos donde se había detectado ADN metilado. Así, la metilnitrosourea, metilnitrosoetilurea y azoximetano (isómero de la NDMA) no siempre dieron lugar a la aparición de tumores en ratas, y la nitrosobis(2-oxopropil) amina tampoco lo hizo en ratas macho a pesar de metilar el ADN hepático (Tabla 1). Parece, pues, que la alquilación del ADN no es causa suficiente para conducir a la formación de tumores en ausencia de otros factores.

FIGURA 1
AGENTES METILANTES *IN VIVO*

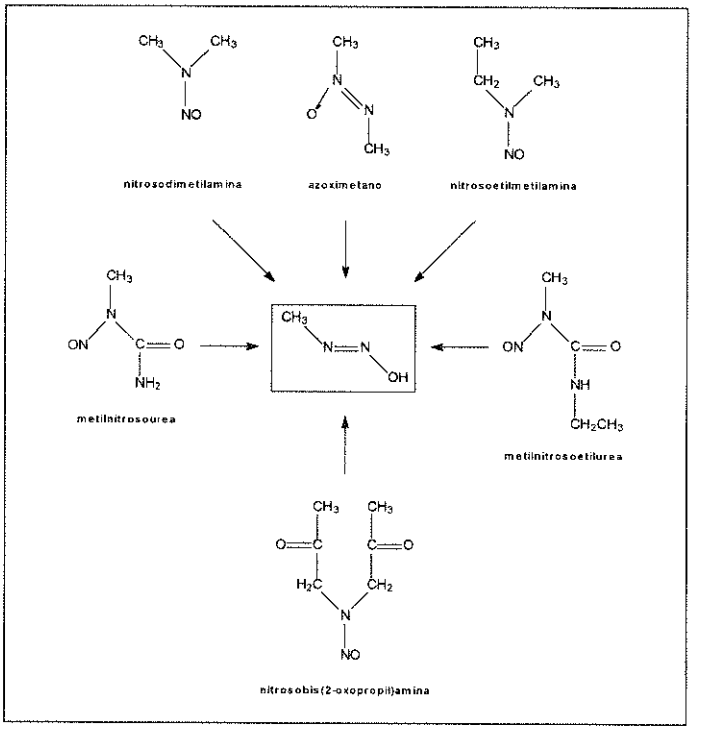
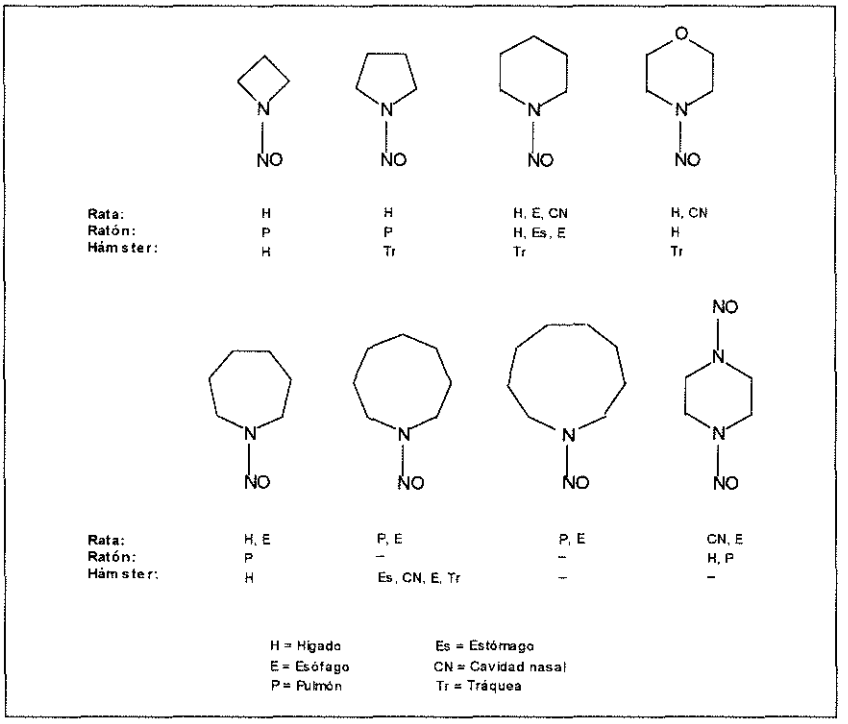


TABLA 1
METILACIÓN DE ADN POR CARCINÓGENOS ALQUILANTES SEIS HORAS DESPUÉS DEL TRATAMIENTO

COMPUESTO	DOSIS (μmol)	ESPECIE	ÓRGANO	METILACIÓN DE ADN (pmol/mg ADN)		
				N^7- Metil-guanina	O^7- Metil-guanina	*Tumores*
Nitrosodimetilamina	18	Rata	Hígado	380	23	+
			Riñón	51	2,4	+
		Hámster	Hígado	420	29	+
Azoximetano	27	Rata	Hígado	740	48	-
			Riñón	21	2	+
			Colon	19	1	+
	27	Hámster	Hígado	110	110	+
Nitrosoetilmetilamina	20	Rata	Hígado	270	24	+
			Riñón	44	5,5	-
			Bazo	84	8	-
			Pulmón	22	5	+
	20	Hámster	Hígado	1000	71	+
			Riñón	40	5	-
			Pulmón	30	5	-
Metilnitrosourea	20	Rata	Hígado	103	11	-
			Riñón	111	16	-
			Pulmón	54	5	-
			Cerebro	23	2,4	+
			Bazo	180	14	-
	20	Hámster	Hígado	130	16	-
			Riñón	108	11	-
			Pulmón	22	2,7	
Metilnitrosoetilurea	20	Rata	Hígado	54	3,4	-
			Pulmón	21	2,2	+
			Cerebro	17	1,8	+
Nitrosobis(2-oxopropil) amina	17	Rata	Hígado	43	6	-
		Rata	Hígado	180	14	+
	13	Hámster	Hígado	800	35	+

También hay resultados empíricos procedentes del estudio de nitrosaminas cíclicas. Las que muestra la Figura 2 producen efectos cancerígenos análogos a los de los correspondientes compuestos alifáticos. Su potencial patógeno es parecido, incluso aquellos que –como la nitrosopirrolidina– promueven mecanismos de alquilación débiles o indetectables sobre el ADN de tejidos y órganos de animales de experimentación (Chung & al., 1989). Ello hace pensar que factores diferentes de la alquilación, condicionan también la capacidad cancerígena de esas nitrosaminas.

FIGURA 2
TUMORES INDUCIDOS POR NITROSAMINAS CÍCLICAS: NITROSOACETIDINA, NITROSOPIRROLIDINA, NITROSOPIPERIDINA, NITROSOMORFOLINA, NITROSOHEXAMETILENIMINA, NITROSOHEPTAMETILENIMINA, NITROSOOCTAMETILENIMINA, DINITROSOPIPERACINA



En este contexto es de interés conocer los mecanismos de formación de nitroso compuestos potencialmente inductores de mecanismos de mutagénesis/carcinogénesis, y buscar posibles vías de bloqueo o inhibición de esos mecanismos. Con tal objetivo, la primera pregunta surge del propio concepto de nitrosación:

NITROSATION: "*When secondary amines are treated with nitrous acid, N-nitroso compounds (also called nitrosamines) are formed*" (March, 1992)

$$R_2NH + HONO \rightarrow R_2N\text{-}NO$$

¿Cómo transcurren las reacciones de nitrosación?

2. MECANISMOS DE NITROSACIÓN

Son numerosas las reacciones de nitrosación cuyos mecanismos se conocen, habiéndose llegado a identificar el agente nitrosante efectivo, a pesar de la gran diversidad de vías cinéticas por las que puede transcurrir una reacción aparentemente tan simple como la esquematizada más arriba. Por su relevancia, a lo largo de mi intervención voy a referirme a algunas de esas vías:

1) *Mecanismos controlados por difusión.*
2) *Mecanismos de control orbitálico.*
3) *Mecanismos intramoleculares.*
4) *Reacciones de nitrosación de aminoácidos con grupo* $-NH_2$.

2.1. Mecanismos controlados por difusión

Los primeros resultados sobre este tipo de mecanismos adolecían de cierta ambigüedad [*cf.*, por ej., Williams, 1988; Zollinger, 1994, 1995]. Mientras que algunos autores encontraban correlación entre el pK_a del substrato nitrosable (amina) y la constante de velocidad de nitrosación, los resultados de otros sugerían independencia entre unas y otras magnitudes.

Para tratar de entender esa discordancia, se investigó exhaustivamente la nitrosación de una serie de aminas secundarias en condiciones en que el agente nitrosante efectivo era el trióxido de dinitrógeno. Las reacciones de nitrosación se seguían mediante espectrometría (UV) diferencial, midiendo la absorbancia de cada nitrosocompuesto formado. Así se encontró la ecuación de velocidad:

$$v_0 = \frac{\alpha[\text{nitrito}]_0^2[\text{amina}]_0[H^+]}{(\beta + [H^+])^2}$$

Los resultados obtenidos [Casado & al., 1981, 1983] y los encontrados previamente [Cachaza & al., 1978; Casado & al., 1979] condujeron al siguiente mecanismo:

$$NO_2^- + H^+ \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} HNO_2$$

$$R_2NH + H^+ \overset{K_2}{\rightleftharpoons} R_2NH_2^+$$

$$HNO_2 + H^+ \overset{K_3}{\rightleftharpoons} H_2NO_2^+$$

$$H_2NO_2^+NO_2^- \overset{K_4}{\rightleftharpoons} N_2O_3 + H_2O$$

$$R_2NH + N_2O_3 \xrightarrow{K} R_2NNO + NO_2H$$

que conduce a la ecuación:

$$v_0 = \frac{(kK_3K_4/K_1K_2)[nitrite]_0^2[amine]_0H^+]}{(1/K_1 + [H^+])^2}$$

Como se desprende del mecanismo, $K = K_3K_4/K_1$ que es, precisamente, la constante del equilibrio $2\ NO_2H \overset{K}{\rightleftharpoons} N_2O_3 + H_2O$ cuyo valor, $K = 3{,}03 \cdot 10^{-3}\ M^{-1}$, se había determinado pocos años antes [Markovits & al., 1981].

La Tabla 2 recoge los valores obtenidos para *k*. Como puede verse, se sitúan en el intervalo 10^7-10^8. Estos valores y los de la entalpía de activación (Tabla 3) de la reacción de ataque de los substratos nitrosables por el N_2O_3 apoyan la idea de un control por difusión [Ridd, 1961].

TABLA 2
VALORES DE K PARA DIFERENTES SUBSTRATOS NITROSABLES EN AGUA, A 25 °C [CASADO & AL., 1983]

Substrato	pK_a	$k, M^{-1}s^{-1}$
4-Trimetilamonio anilina (0 °C)	2,51	$4{,}7 \cdot 10^6$
2-Cloroanilina	2,63	$1{,}4 \cdot 10^7$
3- Cloroanilina	3,46	$9{,}6 \cdot 10^7$
4- Cloroanilina	3,92	$2{,}8 \cdot 10^8$
2-Metilanilina	4,39	$4{,}2 \cdot 10^8$
Anilina	4,60	$7{,}5 \cdot 10^8$
3-Metilanilina	4,69	$8{,}2 \cdot 10^8$
N-Metilanilina	4,85	$4{,}0 \cdot 10^8$
4-Metilanilina	5,07	$1{,}9 \cdot 10^9$
4-Metoxianilina (0 °C)	5,29	$1{,}8 \cdot 10^8$
Piperacina	5,55	$1{,}3 \cdot 10^8$
Hidroxilamina	5,90	$2{,}0 \cdot 10^8$
Mononitrosopiperacina	6,80	$7{,}5 \cdot 10^7$
Morfolina	8,70	$2{,}2 \cdot 10^8$
Metilbencilamina	9,54	$1{,}8 \cdot 10^8$
Etilbencilamina	9,68	$3{,}1 \cdot 10^8$
N-Metilglicina	10,20	$1{,}5 \cdot 10^8$
2-Butilamina	10,56	$1{,}6 \cdot 10^8$
Propilamina	10,67	$9{,}4 \cdot 10^7$
Metilamina	10,70	$1{,}6 \cdot 10^8$
Diisobutilamina	10,82	$1{,}3 \cdot 10^8$
Dimetilamina	10,87	$1{,}2 \cdot 10^8$

TABLA 3
VALORES DE $\Delta H^{\neq}$ PARA LA NITROSACIÓN DE DIFERENTES SUBSTRATOS POR N_2O_3 [CASADO & AL., 1983]

Substrato	$\Delta H^{\neq}, kJ\ mol^{-1}$	*Substrato*	$\Delta H^{\neq}, kJ\ mol^{-1}$
Dimetilamina	1	Dibutilamina	12
Dipropilamina	12	Morfolina	7
Di-isopropilamina	7	2-Butilamina	19

2.2. Mecanismos de control orbitálico

Tras los estudios de Oae & al. (1978) sobre hidrólisis y aminolisis de nitritos de alquilo, los mecanismos de nitrosación en medio alcalino fueron poco estudiados, a pesar de su interés biológico y bioquímico. A diferencia de las nitrosaciones *in vivo* que pueden tener lugar en medio ácido –estómago– la formación de nitrosocompuestos en medios alcalinos, como saliva, intestino, páncreas, orina, etc, había sido menos analizada.

Por otro lado, el empleo de nitritos de alquilo como saporantes y aromatizantes en tecnología de alimentos y como fármacos vasodilatadores, les ha conferido notorio interés. Por esa última propiedad se han utilizado ocasionalmente como afrodisíacos y relajantes musculares, habiéndose relacionado con patogenias asociadas al síndrome de inmunodeficiencia adquirida [García Rodríguez, 1984].

En 1992 [Calle & al.; *cf.* también Casado & al., 1984; García Santos & al., 1996; Iglesias & Casado, 2002] se investigaron los mecanismos de nitrosación por nitritos de alquilo en medio alcalino. Se estudiaron las reacciones entre nitritos de propilo y butilo y dieciséis substratos nitrosables (seis alquilaminas y diez aminas cíclicas).

En lugar del seguimiento de los productos de reacción –como en casos anteriores– se midió la desaparición del nitritoéster. El método presenta dos ventajas: 1) con la misma técnica se puede estudiar en paralelo la cinética de hidrólisis de los propios nitritos; 2) evita tener que despreciar la absorción de los nitritos de alquilo frente a la de los nitrosocompuestos formados.

El mecanismo es más simple que el que acabamos de ver en el caso del control por difusión:

$$R_2NH_2^+ \rightleftharpoons R_2NH + H^+$$

$$R_2NH + R^1ONO \xrightarrow[\text{slow}]{k_2} R_2NNO + R^1OH$$

Este esquema conduce inmediatamente a la ecuación de velocidad:

$$v = k_2 \frac{[amina][nitrito]}{1 + [H^+]/K_a}$$

que, en medio fuertemente alcalino, coincide con la experimental:

$$v = k_{2obs}[amina][nitrito]$$

La Tabla 4 recoge los valores de k_2 encontrados para diferentes reacciones de nitrosación por nitritos de propilo (PrONO) y butilo (BuONO).

El análisis de los diagramas log k_2/pK_a y log $k_2/E_i(v)$ [$E_i(v)$ son los potenciales de ionización vertical de los substratos] indica que las reacciones de nitrosación transcurren

TABLA 4
CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCIONES DE NITROSACIÓN POR PrONO, k_{2Pr} Y BuONO, k_{2Bu} A 25 °C. [OH] = 0,1 M I = 0,25 M; MARGEN DE CONCENTRACIONES INICIALES, $[PrONO]_o$ = (3,6-8,4)·10-3 M, $[BuONO]_o$ = (3,6-6,5)·10^{-3} M, $[nucleófilo]_o$ = (3,6-42,0)·10^{-3} M

Nucleófilo	$10^{-3}\cdot k_{2Pr}$ M^{-1} s^{-1}	$10^{-3}\cdot k_{2Bu}$ M^{-1} s^{-1}	Nucleófilo		$J(^{13}C-H)$ Hz[b]
			pK_a	E_i(v),eV	
1 Dimetilamina	66,4 ± 0,7		10,73		
2 Dietilamina	12,5 ± 0,3		10,93		
3 Dipropilamina	13,6 ± 0,2		11,00		
4 Diisopropilamina	1.47 ± 0,02		11,20		
5 Dibutilamina	21,9 ± 0,2		11,25		
6 Diisobutilamina	15,2 ± 0,3		10,59		
7 2-Metilaziridina	*a*	*a*		9,57	161
8 Azetidina	21,3 ± 0,3	18,2 ± 0,3	11,29	9,04	134
9 Pirrolidina	175 ± 3	166 ± 4	11,35	8,77	128
10 Piperidina	26,0 ± 0,4	31,9 ± 0,4	11,12	8,64	123, 124
11 2-Metilpiperidina	6,40 ± 0,08	5,59 ±0,09	10,93		
12 Homopiperidina	314 ± 7	281 ± 3	10,89	8,41	123
13 Heptametilenimina	1080 ± 20	8990 ± 10	10,78		122
14 Piperazina	2,54 ±0.03	3,06 ± 0.03	10,20		
15 1-Metil-piperazina	0,280 ±0,005	0,171 ± 0,003	9,16		
16 Morfolina	0,0957±0,0016	0,0740 ±0,0018	8,45		

[a] No se observó reacción; [b] Para el correspondiente cicloalcano.

mediante control orbitálico. Estos resultados, junto al hecho de que la reactividad de las diferentes aminas disminuye cuando la constante de acoplamiento espín-espín $J(^{13}C-H)$ aumenta, sugieren que el átomo de nitrógeno amínico del ciclo, pasa de un estado de hibridación sp^2 en el nucleófilo triangular metilaziridina a un estado sp^3 en los ciclos de mayor tamaño.

Los resultados obtenidos a diferentes temperaturas en varios medios agua/THF permiten concluir que las reacciones de nitrosación transcurren a través de un complejo activo altamente ordenado y que la solvatación no puede despreciarse. Los valores del efecto isotópico k_{2H}/k_{2D} y su disminución cuando se trabaja en presencia de THF [Casado & al., 1987] se interpretaron como prueba de transferencia protónica [Shiner, 1970; *cf.* también Casado & al., 1986*a*].

2.3. Mecanismos intramoleculares

Aunque, como se ha dicho antes, los estudios sobre mecanismos de nitrosación son numerosos, la nitrosación de los aminoácidos (AA) no ha sido tan investigada como la de otros substratos [Williams, 1988], pese a su interés químico y bioquímico. Por eso se emprendió el estudio de los mecanismos de nitrosación de una serie de substratos que incluye α–, β– y γ–aminoácidos (Casado & al., 1985; Gil & al., 1994, 1997). Algunas de las especies nitrosables investigadas poseen interés en Tecnología de alimentos, Bioquímica y Medicina [*cf.*, por ej., Meister, 1965].

La cinética de nitrosación se siguió analizando espectrofotométricamente la formación del nitrosocompuesto. Para soslayar el problema de la descomposición del ácido nitroso, se utilizó un método de velocidades iniciales [Casado & al., 1986b; Connors, 1990].

Los resultados han conducido a la ecuación de velocidad:

$$v^0 = (b[nit]_0 + c[nit]_0^2)[AA]_0$$

En principio, esta ecuación coincide con la encontrada en la nitrosación de aminas secundarias, con ataque de los substratos por trióxido de dinitrógeno y ion nitrosonio. Sin embargo, cuando se estudió la influencia del pH, se observó que la relación *b/c* encontrada no era acorde con ese esquema general.

Ese hecho llevó a proponer una tercera vía de nitrosación, ausente en el caso de las aminas secundarias. Consiste en la formación de un aminocarboxilato de nitrosilo, seguida de la pérdida de un protón y posterior migración intramolecular del grupo –N=O.

El Esquema 2 ilustra el mecanismo propuesto. Las etapas 7-9 corresponden a esa nueva ruta de nitrosación.

De este mecanismo se deduce la siguiente ecuación de velocidad:

$$r_o = \varphi \frac{[AA]_o [nitrito]_o^2 [H^+]_o^2}{(K_1 + [H^+]_o)(K_a + [H^+]_o)^2} + \eta \frac{[AA]_o [nitrito]_o [H^+]_o^2}{(K_1 + [H^+]_o)(K_a + [H^+]_o)} + \xi \frac{[AA]_o [nitrito]_o [H^+]_o}{(K_1 + [H^+]_o)(K_a + [H^+]_o)}$$

cuyo primer término refleja el ataque por trióxido de dinitrógeno, el segundo la nitrosación por el catión nitrosonio, y el tercero da entrada al mecanismo de reordenamiento interno.

Así se llegó a un excelente acuerdo con los resultados experimentales.

La concordancia entre el valor calculado para pK_1 y el medido por vía no cinética constituye un sólido apoyo al mecanismo propuesto [Greenstein & Winits, 1961; Brun & Rosset, 1972].

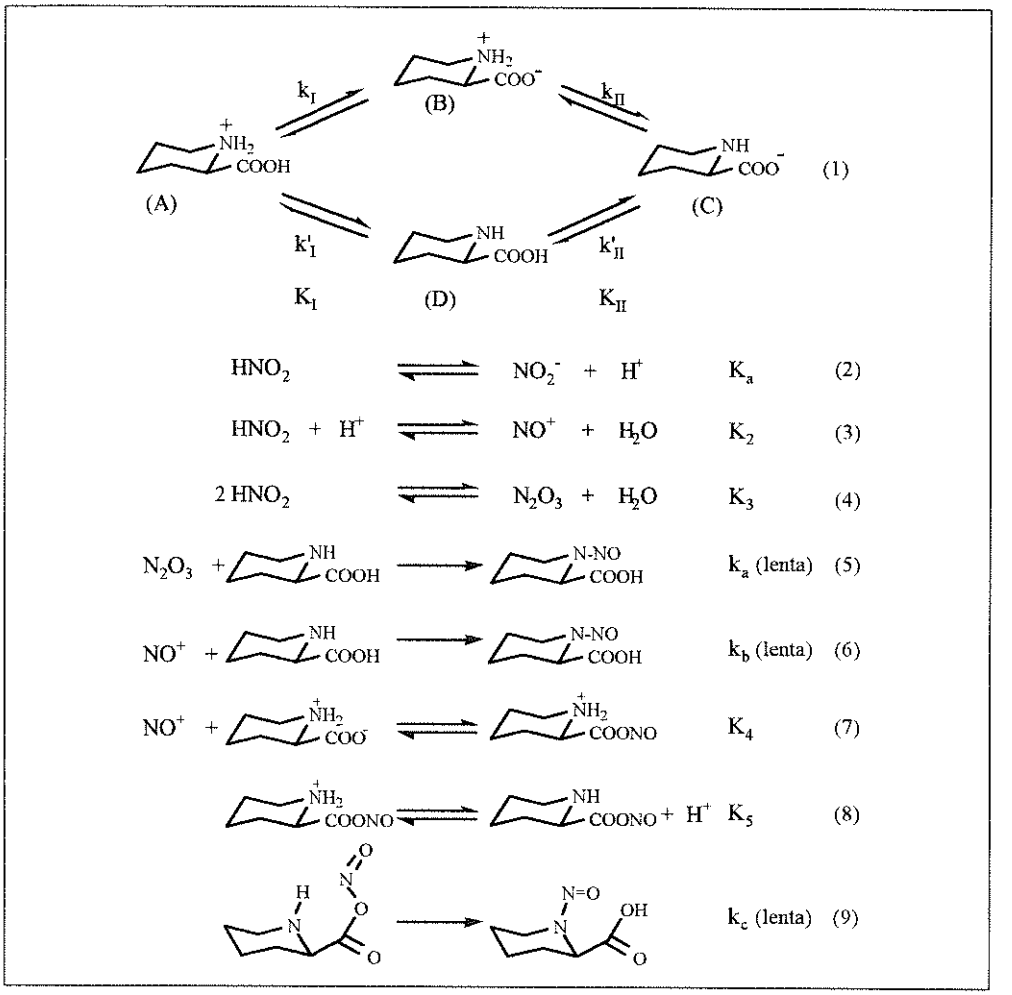
El cumplimiento de la ecuación de Arrhenius por parte de ξ confirma su significado como constante de velocidad de un proceso real.

Cuando, para bloquear el mecanismo de reordenamiento interno, se estudió la nitrosación de los esteres etílicos de los aminoácidos, la ecuación de velocidad encontrada coincidió con la observada en la nitrosación de aminas.

Los valores de φ, η y ξ (Tabla 5) muestran que la nitrosación por reordenamiento interno es, en términos relativos, menos significativa, que la nitrosación por N_2O_3 y NO^+.

El Esquema 4 muestra que ξ para los α-aminoácidos es 5-10 veces mayor que para los β-aminoácidos. En los γ-aminoácidos ξ no es significativamente distinto de cero.

ESQUEMA 2
MECANISMO GENERAL DE NITROSACIÓN DE AMINOÁCIDOS



Estos resultados se han interpretado en términos estereoquímicos: el anillo pentagonal formado durante la transferencia del grupo -NO en los α-aminocarboxilatos de nitrosilo (I) se ve favorecido estéricamente (Esquema 3).

La formación de un anillo hexagonal en los β-aminoácidos (II) implica el paso de una conformación ecuatorial a otra axial de mayor energía [Hirsch, 1967].

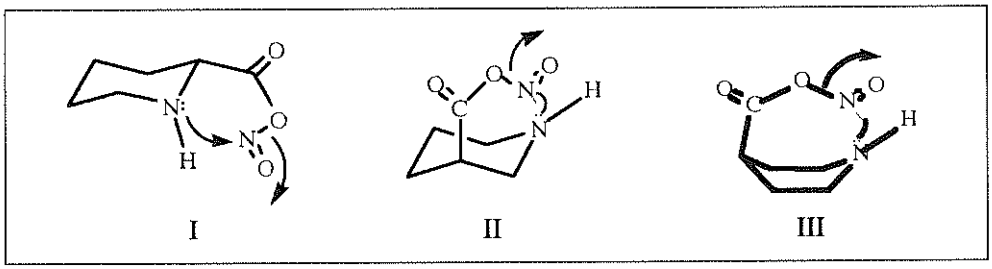
En el caso de los γ-aminoácidos (III) el anillo heptagonal formado requiere no sólo el paso de una conformación ecuatorial a otra axial, sino también la conversión de la molécula piperidina de su forma en silla a la de barco, de energía 20 kJ/mol más alta [Eliel & al., 1965].

TABLA 5
VALORES OPTIMIZADOS DE LOS PARÁMETROS φ, η, ξ y K_1 DE LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE NITROSACIÓN DE AMINOÁCIDOS [GIL & AL., 1994]

	$10^4 \cdot \varphi$, $M^{-1}s^{-1}$	$10^6 \cdot \eta$, $M^{-1}s^{-1}$	$10^8 \cdot \xi$, s^{-1}	$10^3 \cdot K_1$, M	pK_1
α-*Aminoácidos*					
Ácido 2-azetidincarboxílico	18,3 ± 0,6	NS[a]	26 ± 2	13,0 ± 0,6	1,89
Ácido 2-pirrolidincarboxílico	17,5 ± 0,9	2,3 ± 0,3	8,7 ± 0,3	9,7 ± 0,7	2,01
Ácido 2-piperidincarboxílico	5,7 ± 0,3	NS	11 ± 3	5,9 ± 0,5	2,23
β-*Aminoácidos*					
Ácido 3-piperidincarboxílico	3,0 ± 0,2	7 ± 3	2,4 ± 0,8	7,0 ± 0,8	2,16
γ-*Aminoácidos*					
Ácido 4-piperidincarboxílico	1,42 ± 0,08	NS	NS	8,8±0,8	2,06

[a] NS: No significativamente distinto de cero.

ESQUEMA 3
ESTEREOQUÍMICA DE LA NITROSACIÓN



Con objeto de verificar esta hipótesis se llevaron los valores de ξ medidos para los ácidos 2-piperidincarboxílico y 3-piperidincarboxílico a la ecuación de Eyring:

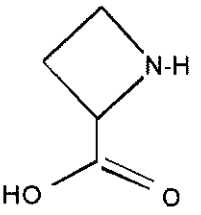
$$\xi = \frac{\mathbf{k}T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\#}}{RT}}$$

para calcular los valores de $\Delta G^{\#}$. Por diferencia se puede conocer la variación de $\Delta G^{\#}$ correspondiente al paso de la forma ecuatorial a la axial del enlace C_{anillo}-$C_{carboxilo}$. El resultado, 3,8 kJ/mol, coincide bien con la diferencia de energía correspondiente a ese cambio de conformación [Eliel & al., 1965].

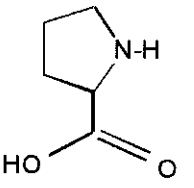
Más aún, si se lleva a la ecuación de Eyring el cambio de energía correspondiente al paso de forma silla a barca (20 kJ/mol), se encuentra un valor de ξ no significativamente distinto de cero, como se ha observado (Esquema 4).

ESQUEMA 4
PARTICIPACIÓN DEL MECANISMO DE MIGRACIÓN MOLECULAR EN LA NITROSACIÓN DE AMINOÁCIDOS

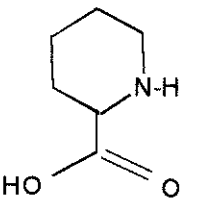
α-Aminoácidos



Ác. 2-azetidincarboxílico
$10^8 \cdot \xi(s^{-1}) = 26 \pm 2$

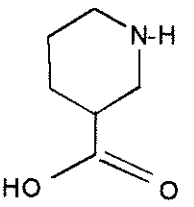


Ác. 2-pirrolidincarboxílico
(prolina)
$10^8 \cdot \xi(s^{-1}) = 8{,}7 \pm 0{,}3$



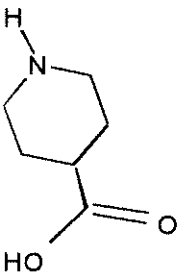
Ác. 2-piperidincarboxílico
(ácido pipecólico)
$10^8 \cdot \xi(s^{-1}) = 11 \pm 3$

β-Aminoácidos



Ác. 3-piperidincarboxílico
(ácido nipecólico)
$10^8 \cdot \xi(s^{-1}) = 2{,}4 \pm 0{,}8$

γ-Aminoácidos



Ác. 4-piperidincarboxílico
(ácido isonipecólico)
ξ no significativamente distinto de cero

2.4. Reacciones de nitrosación de aminoácidos con grupo –NH_2

Debido a la inestabilidad de los productos, la nitrosación de aminas primarias y aminoácidos con grupo -NH_2 ha sido poco estudiada [Williams, 1988]. En el caso de aquéllas, sería explicable desde una perspectiva biológica, dado el bajo riesgo de formación endógena de nitrosocompuestos, comparado con el de exposición exógena. Sin embargo, los *N*-nitrosoaminoácidos implican mayor riesgo ya que, si los péptidos nitrosados pudieran ser origen de un transporte de *N*-nitrosoaminoácidos hasta el interior de la célula, su potencialidad como carcinógenos independientes de activación justificaría por sí misma una investigación más a fondo.

Como ejemplo de la importancia de este tipo de estudios puede citarse el caso del dipéptido aspartamo, éster metílico de la L-aspartil-L-fenilalanina, edulcorante bajo en calorías, de amplio uso. Algunos estudios (Challis & al., 1994) sugieren que el aspartamo se diazota fácilmente en las condiciones gástricas. Se sabía también que la nitrosación del aspartamo conduce a un agente alquilante no identificado (Meier & al., 1990) y que los productos resultantes de su nitrosación producen efectos mutágenos.

Estudios cinéticos llevados a cabo con aspartamo y el dipétido glicina-triptófano (Shephard & al., 1993) han hecho pensar que los productos mutágenos proceden de la nitrosación del grupo amino. Por eso, la inclusión en la dieta de especies capaces de desencadenar mecanismos de alquilación es mirada con prevención creciente.

Todos esos hechos aconsejaron estudiar sistemáticamente la nitrosación de aminoácidos con grupo amino primario y la capacidad alquilante de los productos, con el fin de tratar de establecer una escala de *potencial alquilante de nitrosocompuestos*. Para ello se estudió cinéticamente el mecanismo de nitrosación de α-, β- y γ-amino ácidos cuyos productos de reacción pueden actuar como agentes alquilantes del ADN. Con objeto de lograr el mayor acercamiento posible a los medios biológicos, de las dos etapas del mecanismo estudiado (nitrosación y alquilación), las reacciones de nitrosación se estudiaron en medio ácido (*in vivo* la nitrosación transcurre principalmente en la cavidad estomacal), mientras que la alquilación se llevó a cabo en medio de p*H* neutro (mucosa estomacal).

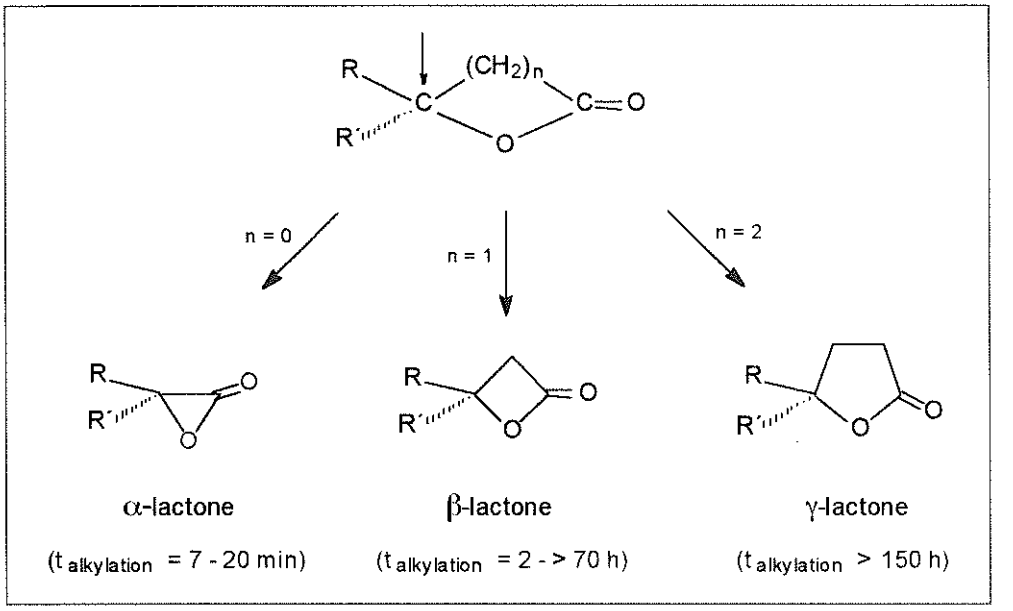
Esta investigación condujo a las siguientes conclusiones [García Santos & al. 2001, 2002, 2003]:

1) Los agentes alquilantes resultado de la nitrosación de los aminoácidos con grupo –NH_2 son las correspondientes lactonas, 2) la secuencia de potencial alquilante es la siguiente: α-lactonas > β-lactonas > γ-lactonas provenientes, respectivamente, de la nitrosación de α-, β- y γ-aminoácidos; 3) los resultados obtenidos pueden ser útiles para predecir la efectividad mutágena de los productos de nitrosación de aminoácidos; 4) el orden de magnitud de las constantes de nitrosación bimoleculares, muestra que estas reacciones están controladas por difusión.

El Esquema 5 refleja comparativamente el potencial alquilante de los productos de nitrosación de diferentes aminoácidos con grupo –NH_2.

La capacidad alquilante de las lactonas y otros agentes se continúa investigando [Casado, 2007; Pérez Prior & al., 2005, 2008; Manso & al., 2005, 2008].

ESQUEMA 5
LACTONAS RESULTANTES DE LA NITROSACIÓN DE α-, β- y γ-AMINO ÁCIDOS; LA FLECHA ↓ INDICA EL SITIO ELECTRÓFILO; $t_{alkylation}$ CORRESPONDE A LA MÁXIMA CONCENTRACIÓN DE ADUCTO [GARCÍA SANTOS & AL., 2001]



3. *IMPLICACIONES MEDIOAMBIENTALES DE LOS MECANISMOS DE NITROSACIÓN: LA CONTAMINACIÓN POR NITRATOS*

Como se ha indicado antes, una de las vías de exposición humana a los nitroso compuestos cancerígenos es el contacto concurrente con agentes nitrosantes y substratos nitrosables.

En la lista de responsables de *exposición endógena* los nitritos son protagonistas. Como es bien sabido, los nitritos son un frecuente conservante alimentario. Su empleo se remonta a 3.000 años a.C. en Mesopotamia. La sal mineral, sal de roca, utilizada para la conservación de carne contenía nitratos como impurezas, que se convertían en nitritos por reducción *post mortem* en el tejido muscular de los animales sacrificados.

En 1986, en la revista *Cancer*, Mirvish señaló que existe relación entre cáncer de estómago e ingestión continuada de nitratos. Esta conclusión es de interés, porque el 80% de los nitritos presentes en el estómago proviene, no de la ingestión directa de nitrito como tal, sino de la reducción bacteriana, endógena, de los nitratos ingeridos. Y otro tanto ocurre más tarde en el intestino.

Debido sobre todo a los métodos de la moderna agricultura y ganadería intensivas, cada año más de dos millones de toneladas de nitratos atraviesan el subsuelo, llegando a la capa freática. Son causa de que cada día 'bebamos' 50 mg de nitratos.

La extrapolación del desarrollo actual de la agricultura y ganadería intensivas ha hecho pensar que, en menos de 50 años, la contaminación por nitratos será, no ya problema significativo, sino alarma social [Burt & al, 1993; Casado, 1996]. Así, en las páginas de La Vanguardia (23.04.2005) bajo el título "La contaminación por nitratos crece" podía leerse que casi 80.000 catalanes reciben agua contaminada por encima del nivel establecido por la Organización Mundial de la Salud: "La presencia de nitratos en el agua potable es consecuencia de la contaminación de las reservas subterráneas por efecto, sobre todo, de los vertidos de purines procedentes de las explotaciones ganaderas, utilizado como abono agrícola con un uso desmedido, desproporcionado o sin control."

En la Unión Europea, la situación es muy distinta de unos países a otros, así como la adopción de medidas para combatir la contaminación por nitratos. En el excelente trabajo "*The Politics of Nitrate in the UK*" [O'Riordan & Bentham, 1993] se señala que, mientras en Gran Bretaña el promedio de abonos nitrogenados por hectárea es 350 kg, en Holanda asciende a 550 kg. Niveles tan elevados de fertilizante, dejan al cabo de 7-10 años de aplicación, un residuo de, aproximadamente, 250 kg por hectárea [Goodman & Redclift, 1991].

La proyección social de lo que se ha denominado *The Nitrate Issue* es causa [O'Riordan & Bentham, loc. cit.] de que, en menos de una década, el consumo de agua embotellada en Gran Bretaña haya pasado, de ser una excentricidad, a constituir un floreciente negocio.

La Unión Europea ha establecido un marco de medidas dirigidas a reducir y prevenir la contaminación directa o indirecta de las aguas por nitratos utilizados en la agricultura. Entre esas medidas se incluye la obligación de definir las zonas contaminadas y las que contribuyen a la contaminación, así como elaborar códigos de buenas prácticas y programas de acción. La Directiva de nitratos entró en vigor en 1991 con dos objetivos principales: reducir la contaminación del agua por nitratos de origen agrícola y prevenirla en el futuro. La aplicación de la Directiva corresponde a los Estados miembros y supone las siguientes actuaciones: vigilancia de la calidad del agua en relación con la agricultura; designación de zonas vulnerables a los nitratos; establecimiento de códigos (voluntarios) de buenas prácticas agrarias y de medidas (obligatorias) que se materializarán en programas de acción para esas zonas vulnerables. Para estas últimas, la Directiva establece además un límite máximo de nitrógeno procedente de estiércol de ganado: 170 kg N/ha al año.

Los códigos de buenas prácticas agrarias regulan aspectos como los períodos de aplicación de abonos, su utilización en las inmediaciones de pendientes y cursos de agua, métodos de almacenamiento de estiércol, métodos de dispersión y rotación de cultivos y otras medidas de gestión de la tierra. Los programas de actuación deben incluir medidas obligatorias que regulen la prohibición de aplicar determinados tipos de abono en períodos específicos, la capacidad de los contenedores para almacenamiento de estiércol, restricciones de la aplicación de abonos (en pendientes pronunciadas, en suelos saturados de agua, inundados, helados o cubiertos de nieve, cerca de cursos de agua), así como otras medidas definidas en los códigos de buenas prácticas agrarias.

La aplicación de la Directiva por parte de los Estados miembros es un proceso complejo. Hasta la fecha, sólo un pequeño número de ellos lo ha hecho plenamente y la Comisión ha incoado varios expedientes de infracción contra los Estados que no lo han hecho. La vinculación entre las buenas prácticas agrarias y el respeto a la normativa legal de medio ambiente (incluidas las disposiciones de la Directiva de nitratos), tal como se establece en el marco de la política comunitaria de desarrollo rural, puede contribuir a una mejor aplicación de la Directiva por parte de los Estados miembros.

Agradecimientos

A la Unión Europea se le agradece su apoyo al Proyecto "*Nitrate and Nitrite in Drinking Water and Nitrosatable Molecules Present in Foodstuffs: A Chemical and Genotoxicity Study*" y al Ministerio de Educación y Cien¬cia (Proyectos CTQ2007-63263, CTQ2004-05048/BQU y anteriores) y Junta de Castilla y León (Proyecto SA 011A05 y anteriores) las ayudas recibidas.

4. BIBLIOGRAFÍA

BRUN, A. & ROSSET, R. (1972). Potentiometric determination of acid-base dissociation-constants of some amino-acids-pipecolic acid, 4-hydroxypipecolic acid and dihydroxyphenil alanine. *C.R. Acad. Sc. Paris* 274 C, 1810.

BURT., T.P., HEATHWAITE, A.L. & TRUDGILL, S.T., Eds. (1993). *Nitrate, Processes, Patterns and Management*. Wiley, Chichester, G.B.

CACHAZA, J.M., CASADO, J., CASTRO, A. & LÓPEZ QUINTELA, M.A., (1978). Kinetic studies on the formation of nitrosamines. I. Formation of dimethylnitrosamine in aqueous solution of perchloric acid. *Z. Krebsforsch.* 91: 279-290.

CALLE, E., CASADO, J., CINOS, J.L., GARCÍA MATEOS, F., & TOSTADO, M. (1992). Formation of nitrosamines in alkaline conditions: a kinetic study of the nitrosation of linear and cyclic secondary amines by alkyl nitrites. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2 987-991.

CASADO, J. (1994). *Nitrosation Reactions.* Invited Lecture in *Fast Reactions in Solution*, FRIS, Royal Soc. Chem. Annual Meeting, Burgos.

CASADO, J. (1996). El problema de los nitratos/nitritos en aguas y alimentos: nitrosaciones. Parte I, IBÉRICA, Actualidad Tecnológica 391: 542-547; Parte II, *ibid.* 392: 580-583.

CASADO, J. (1997). *Chemistry of Nitrosation Reactions in Solution;* Invited Lecture in *Kolloquien der Ortsverbände*, Universität Leipzig.

CASADO, J. (2007). Nitrosation of amino acids as a precursor of alkylation mechanisms. Reactivity of lactones. Univ. de Sevilla. *Recent Studies in Solution Chemistry: Fundamentals and Applications* 78: 139-200.

CASADO, J., CASTRO, A., LÓPEZ QUINTELA, M.A. & RODRÍGUEZ PRIETO, M.F. (1979). Kinetic studies on the formation of N-nitroso compounds. III. Formation of dimethyl nitrosamine in aqueous solution: effect of chloride ions. *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 118: 43-57.

CASADO, J., CASTRO, A. & LÓPEZ QUINTELA, M.A. (1981). Kinetic studies on the formation of N-nitroso compounds. IV. Formation of mononitrosopiperazine and general discussion of N-nitrosation mechanisms in aqueous perchloric solution. *Monatsh. Chem.* 112: 1221-1238.

CASADO, J., CASTRO, A., LEIS, J.R., LÓPEZ QUINTELA, M.A. & MOSQUERA, M. (1983). Kinetic studies on the formation of N-nitroso compounds.VI. The reactivity of N2O3 as a nitrosating agent. Monatsh. Chem. 114: 639-646.

CASADO, J., CASTRO, A., LÓPEZ QUINTELA, M.A., MOSQUERA, M. & RODRÍGUEZ PRIETO, M.F. (1983). Kinetic studies on the formation of N-nitroso compounds.VII. Nitrosation of morpholine in acetate buffer. *Monatsh. Chem. 114*: 647-660.

CASADO, J., LORENZO, F.M., MOSQUERA, M. & RODRÍGUEZ PRIETO, M.F. (1984). A kinetic study of the influence of alcohols on the nitrosation of morpholine in acid media. Equilibrium constants for the formation of alkyl nitrites. *Can. J. Chem. 62:*136-138.

CASADO, J., CASTRO, A., LEIS, J.R., MOSQUERA, M. & PEÑA, M.E. (1985). The mechanism of the nitrosation of α-amino acids: Evidence for an intramolecular pathway. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1859-1864.

CASADO, J., CASTRO, A., IGLESIAS, E., PEÑA, M.E. & VÁZQUEZ TATO (1986a). Kinetics of acid nucleophile catalysis of the diazotization of 1-naphthylamine. *Can. J. Chem. 64:* 133-137.

CASADO, J., LÓPEZ QUINTELA, M.A. & LORENZO BARRAL, F.M. (1986b). The Initial Rate Method in chemical kinetics. *J. Chem. Educ. 63*: 450-452.

CASADO, J., CASTRO, A., LÓPEZ QUINTELA, M.A. & LORENZO BARRAL, F.M. (1987). Structure-reactivity correlations in nitrosation reactions of secondary amines by alkyl nitrites in basic media. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 401-404.

CHALLIS, B.C., CARMAN, N., FERNÁNDES, M.H.R., GLOVER, B.R., LATIF, F., PATEL, P., SANDHU, J.S., SHUJA, S. (1994). Peptide nitrosations. En *Nitrosamines and Related N-Nitroso Compounds.Chemistry and Biochemistry*, Loeppky, R.N., Michejda C. J. Eds., American Chemical Society, Washington DC, pp 74-92.

CHUNG, F.-L., WANG, M. & HECHT, S.S. (1989). Detection of exocyclic guanine adducts in hydrolisates of hepatic DNA of rats treated with N-nitrosopyrrolidine and in calf thymus DNA reacted with α-acetoxy-N-nitrosopyrrolidine. *Cancer Res.* 49: 2034-2041.

CONGRESS OF THE UNITED STATES (1987). *Identifying and Regulating Carcinogens* Background Paper OTA-BP-H-42, Washington.

CONNORS, K.A. (1990). *Chemical Kinetics. The Study of Reaction Rates in Solution.* VCH, N.Y., p. 28.

ELIEL, E.L., ALLINGER, N.L., ANGYAL, S.J. MORRISON G.A. (1965). *Conformational Analysis*, Interscience, N.Y., p. 244.

GARCÍA RODRÍGUEZ, J.A. *SIDA, ¿Precursor de una nueva patología infecciosa?* Discurso de Apertura del Curso Académico 1984-85, Univ. de Salamanca.

GARCÍA SANTOS, M.P., Calle, E., González Mancebo, S. & Casado, J. (1996). Kinetics of aminolysis and hydrolysis of alkyl nitrites: evidence for an orbital controlled mechanism. *Monatsh. Chem. 127:* 997-1003.

GARCÍA SANTOS, M.P., CALLE, E. & CASADO, J. (2001). Amino acid nitrosation products as alkylating agents. *J. Am. Chem. Soc. 123:* 7506-7510.

GARCÍA SANTOS, M.P., GONZÁLEZ MANCEBO, S., HERNÁNDEZ BENITO, J., CALLE, E. & CASADO, J. (2002). Reactivity of amino acids in nitrosation reactions and its relation to the alkylating potential of their products. *J. Am. Chem. Soc. 123:* 7506-7510.

GARCÍA SANTOS, M.P., CALLE, E. & CASADO, J. (2003). A method for the kinetic study of amino acid nitrosation reactions. *Polyhedron 22:* 1059-1066.

GIL, R., CASADO, J. & IZQUIERDO, C. (1994). The nitrosation of amino acids. *Int. J. Chem. Kinet. 26:* 1167-1178.

GIL, R., CASADO, J. & IZQUIERDO, C. (1997). Structural effects on the nitrosation of amino acids. *Int. J. Chem. Kinet, 29:* 495-504.

GONZÁLEZ MANCEBO, S., GASPAR, J., CALLE, E., PEREIRA, S., MARIANO, A., RUEFF, J. & CASADO, J.(2004).Stereochemical effects in the metabolic activation of nitrosopiperidines: correlations with genotoxicity. *Mutat. Res. 558:* 45-51.

GOODMAN, D. & REDCLIFT, M. (1991). *Refashioning Nature: Food Ecology and Culture*, Routledge, Londres, p. 211.

GREENSTEIN, J.P. & WINITZ, M. (1961). *Chemistry of Amino Acids,* Wiley, N.Y., p. 486.

HIRSCH, J.A. (1967). En *Topics in Stereochemistry*, N. L. Allinger, E. Eliel, Eds., Interscience, N.Y., p. 208.

IGLESIAS, E. & CASADO, J. (2002). J. Mechanisms of hydrolysis and nitrosation reactions of alkyl nitrites in various media. *Int. Rev. Phys. Chem. 21:* 37-74.

KRAUSE, R., MATULLA-NOLTE, B., ESSERS, M., BROWN, A. & HOPFENMÜLLER, W. (2006). UV radiation and cancer prevention: what is the evidence? *Anticancer Res. 26:* 2723-2727.

LIJINSKY, W. (1992). *Chemistry and Biology of N-nitroso compounds;* CUP, Cambridge.

LIJINSKY, W. (1994). Chemical Structure of Nitrosamines Related to Carcinogenesis. En *Nitrosamines and Related N-Nitroso Compounds. Chemistry and Biochemistry,* Eds. R.N. Loeppky y C.J. Michejda, ACS Symposium Series 553, American Chemical Society, N.Y.

MAGEE, P.N. & BARNES, J.M. (1956). The production of malignant primary hepatic tumours in the rat by feeding dimethylnitrosamine. *Br. J. Cancer 10:* 114-122.

MANSO, J.A., PÉREZ PRIOR, M.T., GARCÍA SANTOS, M. P., CALLE, E. & CASADO, J. (2005). A kinetic approach of the alkylating potential of carcinogenic lactones. Chem. Res. Toxicol. 18: 1161-1166.

MANSO, J.A., PÉREZ PRIOR, M.T., GARCÍA SANTOS, M.P.; CALLE, E.; CASADO J. (2008). Solvent Effects on the Enthalpy and Entropy of Activation for the Hydrolysis of β-Lactones. *J. Solution Chem. 37:* 451-457.

MANSO, J.A., PÉREZ PRIOR, M.T., GARCÍA SANTOS, M.P., CALLE, E. & CASADO, J. (2008). Steric effect in alkylation reactions by N-alkyl-N-nitrosoureas: a kinetic approach. *J. Phys. Org. Chem.* DOI 10.1002/poc.1402.

MARCH, J. (1992). *Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure.* Wiley, N.Y., p. 637.

MARKOVITS, G.Y., SCHWARTZ, S.E. & NEWMAN, L. (1981). Hydrolysis equilibrium of dinitrogen trioxide in dilute acid-solution. *Inorg. Chem. 20:* 445-450.

MEIER, I., SHEPHARD, S.E., LUTZ, W.K. (1990). Nitrosation of aspartic acid, aspartame, and glycine ethylester. Alkylation of 4-(para-nitrobenzyl)pyridine (NBP) in vitro and binding to DNA in the rat. *Mutat. Res. 238:* 193-201.

MEISTER, A. (1965). *Biochemistry of the Amino acids,* Academic Press, N.Y.

MIRVISH, S.S. (1986). Effects of vitamin-C and vitamin-E on N-nitroso compound formation, carcinogenesis, and cancer. *Cancer 58:* 1842-1850.

OAE, S., ASAI, N. & FUJIMORI, K. (1978). Alkaline hydrolyses of alkyl nitrites and related carboxylic esters. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 571-577.

OAE, S., ASAI, N. & FUJIMORI, K. (1978). Kinetics and mechanism of aminolysis of phenethyl nitrite. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2 1124-1130.

O'RIORDAN, T. & BENTHAM, G. (1993). *The Politics of Nitrate in the UK.* En *Nitrate, Processes, Patterns and Management,* Burt., T.P., Heathwaite, A.L. & Trudgill, S.T., Eds., Wiley, Chichester, G.B.

PÁREZ PRIOR, M.T., MANSO, J.A., GARCÍA SANTOS, M.P., CALLE, E. & CASADO, J. (2005). Reactivity of lactones and GHB formation. *J. Org. Chem. 70:* 420-426.

PÁREZ PRIOR, M.T., MANSO, J.A., GARCÍA SANTOS, M.P., CALLE, E. & CASADO, J. (2005). Alkylating potential of potassium sorbate. *J. Agric. Food Chem. 53:* 10244-10247.

PÉREZ PRIOR, M.T.; MANSO, J.A.; GARCÍA SANTOS, M.P.; CALLE, E.; CASADO, J. (2008). Sorbic Acid as an Alkylating Agent. *J. Solution Chem. 37:* 459-466.

RIDD, J.H. Nitrosation, diazotisation, and deamination (1961). *Q. Rev. 15:* 418-441.

SEARLE, C.E. (1984). En *Chemical Carcinogens,* Vol 1, ACS Monograph 182, American Chemical Society, Washington.

SHEPHARD, S.E., WAKABAYASHI, K. & NAGAO, M. (1993). Mutagenic activity of peptides and the artificial sweetener aspartame after nitrosation. *Food Chem. Toxicol. 31:* 323-329.

SHINER, JR., V. J. (1970). *Isotope Effects in Chemical Reactions*, C. J. Collins, N. S. Bowman, Eds., Van Nostrand Reinhold, N.Y.

WILLIAMS, D.L.H. (1988). *Nitrosation*, CUP, Cambridge.

ZOLLINGER, H. (1994, 1995). *Diazo Chemistry*, VCH, Weinheim; Vols. I y II.

QUÍMICA CUÁNTICA Y PROCESOS CON ELECTRONES DESAPAREADOS: TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA Y ACOPLAMIENTO MAGNÉTICO

Por la Dra. Dª Carmen Jiménez Calzado,
Departamento de Física Química
de la Universidad de Sevilla.
Premio del año 2005, para Investigadores Jóvenes
de la Real Academia Sevillana de las Ciencias.
Conferencia pronunciada el 5 de Marzo de 2007

Resumen

El objetivo central de esta comunicación es mostrar el papel que la Química Cuántica puede jugar en la racionalización y mejor comprensión de los mecanismos que controlan los procesos de transferencia electrónica y de acoplamiento magnético. Se muestran algunas de las herramientas disponibles para el análisis teórico de este tipo de sistemas, y se ilustra la potencialidad de las mismas a través de un estudio reciente sobre las propiedades magnéticas de polioxovanadatos de valencia mixta. Esta contribución resume la conferencia que bajo el mismo título se impartió el pasado 5 de Marzo de 2007, respondiendo a la invitación de la Real Academia Sevillana de Ciencias.

Abstract

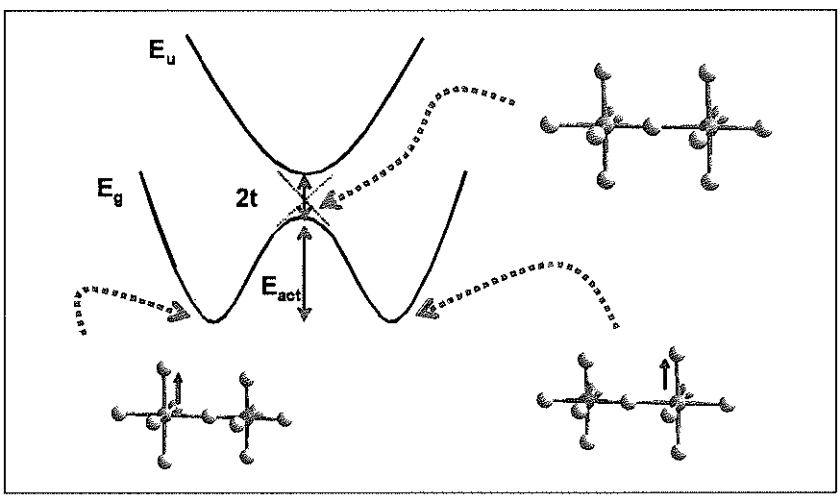
The aim of this communication is to show the role that Quantum Chemistry can play on the understanding and deeper comprehension of processes involving unpaired electrons, essentially electron transfer processes and magnetic coupling exchanges. A brief overview of some of the available tools will be shown, and their potentiality will be illustrated by means of a recent study dealing with the amazing magnetic properties of mixed-valence polyoxovanadates. This communication summarizes the conference given on 5 March 2007, in response to the kind invitation of the Real Academia Sevillana de Ciencias.

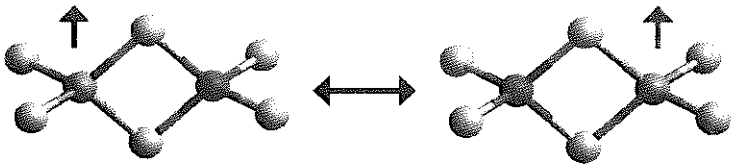
1. INTRODUCCIÓN

Las reacciones de transferencia electrónica y el acoplamiento magnético son procesos omnipresentes en la naturaleza, claves en la sociedad tecnológica en que vivimos, los cuales frecuentemente están íntimamente relacionados. Tienen en común estar asociados a la presencia de electrones desapareados, así como el hecho de que su manifestación macroscópica se debe a fenómenos cooperativos o colectivos.

La transferencia electrónica tiene lugar en un sistema donde existen vacantes o bien un exceso de electrones, de manera que un electrón vecino puede moverse hacia la vacante, lo cual produce un intercambio de hueco y electrón. El tránsito electrónico viene acompañado de cambios estructurales (Figura 1). Consideremos dos metales, en distinto estado de oxidación, con coordinación octaédrica y enlazados mediante un ligando puente. El centro dador presenta distancias metal-ligando mayores que las del centro aceptor. Cuando el electrón es transferido, las esferas de coordinación de ambos metales deben reestructurarse a fin de adaptarse a la nueva población electrónica. Para dos centros equivalentes, el perfil de la reacción puede ser el mostrado en la Figura 1, donde distinguimos dos pozos, que corresponden al electrón situado a la izquierda o a la derecha, y un máximo, el cual corresponde a la configuración del estado de transición, cuya función de onda es una mezcla de las dos configuraciones localizadas (electrón a la derecha o a la izquierda). La diferencia entre el máximo y uno de los pozos corresponde a la energía de activación del proceso, E_{act}, y la separación entre los dos estados adiabáticos está relacionada con la integral de acoplamiento electrónico, llamado t_{ab}, V_{ab} o H_{ab}, según el texto, una magnitud clave en los procesos de transferencia electrónica [Marcus (1992); Cannon (1980)].

FIGURA 1
TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA Y CAMBIOS ESTRUCTURALES ASOCIADOS AL TRÁNSITO ELECTRÓNICO





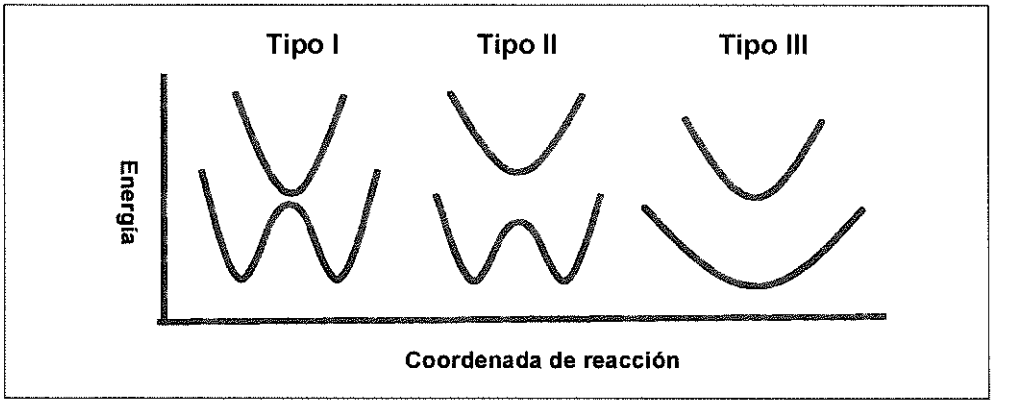
$$t_{ab} = \langle ...a|H|...b\rangle = \frac{1}{2}\left(E_g - E_u\right) \qquad (I)$$

$$\Psi_g = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|a\rangle + |b\rangle\right) \quad , \quad \Psi_u = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|a\rangle - |b\rangle\right)$$

Este parámetro afecta a la velocidad de la reacción de transferencia electrónica. A mayor t_{ab}, más deslocalizado está el sistema, y mayor la constante de velocidad de transferencia electrónica. En un modelo de dos estados, es fácil demostrar que tab es igual a la mitad de la separación entre los dos estados que resultan de las combinaciones simétrica y antisimétrica de las dos configuraciones localizadas, en la geometría correspondiente al estado de transición (ecuación 1).

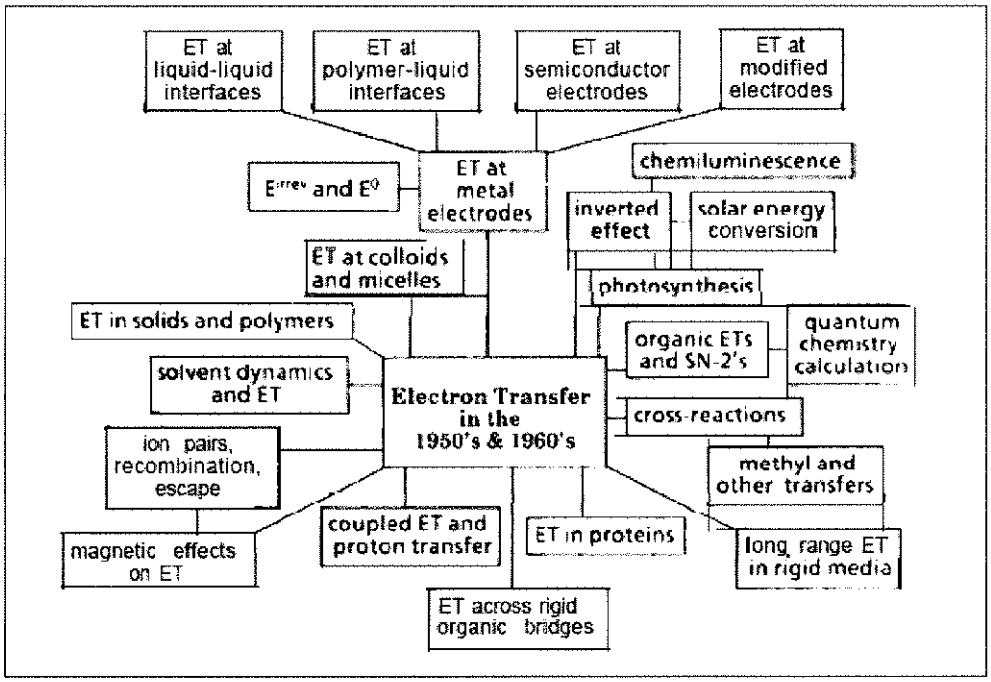
Dependiendo de la relación entre el acoplamiento electrónico y la energía de activación del proceso, podemos distinguir tres tipos de perfiles (Figura 2), lo que corresponde a los tres tipos de sistemas de valencia mixta conforme a la clasificación de Robin y Day [Robin & Day (1967)]. Se conocen como sistemas de tipo I a aquellos que están completamente localizados, el acoplamiento es muy pequeño respecto a la energía de activación y por tanto la transferencia es muy lenta. Tipo III corresponde a los sistemas completamente deslocalizados, no hay barrera y el acoplamiento es muy grande. La reacción es muy rápida. Los sistemas de tipo II presentan un comportamiento intermedio, y por regla general, son los más empleados en distintas aplicaciones tecnológicas.

FIGURA 2
PERFILES DE REACCIÓN CARACTERÍSTICOS DE LOS SISTEMAS DE VALENCIA MIXTA CONFORME A LA CLASIFICACIÓN DE ROBIN Y DAY



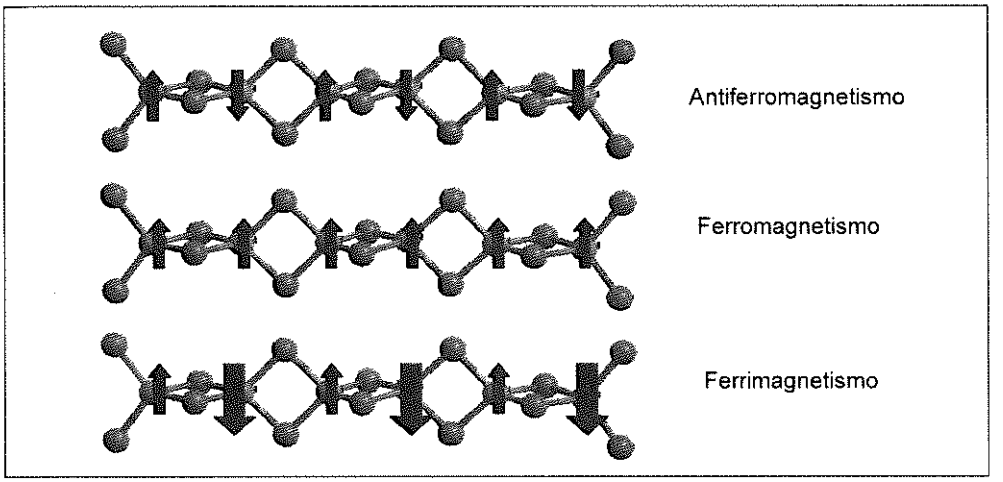
La importancia de estos procesos radica en su versatilidad y ubicuidad, tal y como muestra la Figura 3. Esta figura ha sido extraída de la conferencia impartida por Rudolph A. Marcus, tras recibir el premio Nobel en Química en 1992, en reconocimiento a su aportación en el desarrollo de la teoría de las reacciones de transferencia electrónica [Marcus (1992)]. Existen procesos de transferencia electrónica en la cadena respiratoria, así como en la fotosíntesis, gobernados por las proteínas de transferencia electrónica tales como los citocromos, las proteínas azules de cobre y las proteínas de hierro-azufre. En la parte tecnológica, se puede mencionar el vasto y emergente campo de los dispositivos moleculares, cuya investigación ocupa a numerosos grupos teóricos y experimentales.

FIGURA 3
IMPACTO DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA, CONFORME A R. MARCUS (NOBEL LECTURE, 1992)



En lo que respecta al magnetismo, podemos decir que todos los materiales presentan comportamiento magnético, de un tipo u otro. Nos centraremos aquí en el magnetismo intenso, responsable del orden magnético. Este aparece en sistemas con electrones desapareados, de modo que el orden resulta de la interacción entre los spines asociados a estos electrones. Podemos distinguir tres tipos de comportamiento magnético (Figura 4):

FIGURA 4
TIPOS DE COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO.



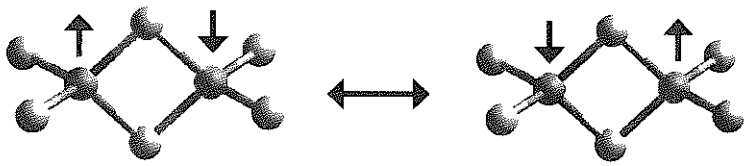
i) Antiferromagnetismo, en el que los spines se alternan en posiciones vecinas de modo que la resultante es un material no magnetizado.
ii) Ferromagnetismo, los spines se alinean de manera paralela, resultando en un momento magnético neto.
iii) Ferrimagnetismo, donde existen dos centros con spines diferentes, de modo que, aunque estén alternados, no se compensan, presentando un momento magnético neto.

Ejemplos de estos tres sistemas son los cupratos superconductores de alta temperatura crítica, antes de ser dopados, o el óxido de manganeso, el hierro y el complejo Mn_{12}, prototipo de imanes moleculares, cuyas aplicaciones discutiremos a continuación.

A nivel microscópico, el estudio de estos sistemas se basa en el Hamiltoniano de Heisenberg -Dirac -Van Vleck [Heisenberg (1928); Dirac(1929); Dirac (1947); Van Vleck (1932)], que toma la forma que aparece en la ecuación 2, donde S_i y S_j son los operadores de spin de los centros *i* y *j* vecinos, y J_{ij} es una magnitud clave, denominada constante de acoplamiento magnético, que mide la naturaleza y magnitud de la interacción entre dos centros vecinos.

$$\hat{H}_J = -\sum_i J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \cdot \delta_i \cdot \delta_j \qquad (2)$$

En esta ecuación δ_i es igual a 1 cuando hay un electrón en el centro i, 0 en caso contrario. J toma valores positivos para interacciones ferromagnéticas, es negativa si la situación más favorable es aquella en la que los spines están orientados de forma antiparalela.



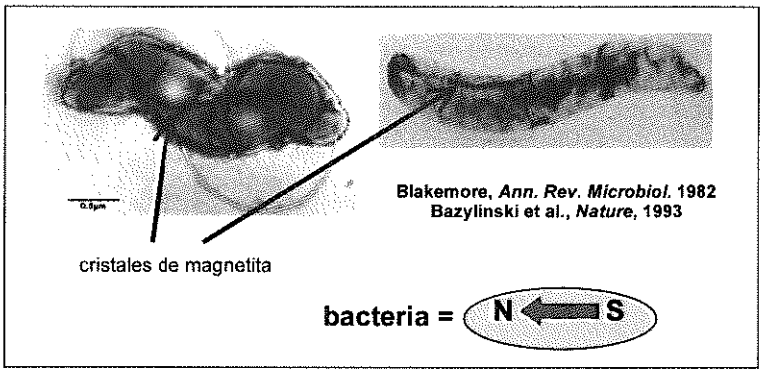
$$J = 2\left\langle ..a\bar{b}..\middle|\hat{H}\middle|..\bar{a}b..\right\rangle \tag{3a}$$

$$\left.\begin{aligned}\left|S\right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|a\bar{b}\right\rangle + \left|b\bar{a}\right\rangle\right)\\ \left|T\right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|a\bar{b}\right\rangle - \left|b\bar{a}\right\rangle\right)\end{aligned}\right\} \quad J = E_S - E_T \tag{3b}$$

Para dos centros con spin S=½ la constante es igual a la integral de acoplamiento entre las dos formas localizadas, relacionadas por la inversión simultánea de los spines en ambos centros (ecuación 3a), y puede ser obtenida a partir de la diferencia de energía entre los estados singulete y triplete, que resultan de las combinaciones simétrica y antisimétrica de los dos estados localizados (ecuación 3b). De manera que si se conocen estas energías se tiene J.

En el campo de las aplicaciones, se pueden citar dos ejemplos bien diferenciados, uno relacionado con la naturaleza, el otro con implicaciones tecnológicas. Para el primer caso, las bacterias magnéticas viven en sedimentos lodosos, tanto salados como dulces, de todo el mundo (Figura 5). Disponen de una o varias cadenas, de cristales de magnetita. La alineación de estos cristales da lugar a un momento magnético permanente elevado, que se orienta respecto al campo magnético terrestre, de manera que permite a la bacteria dirigirse al fondo, asegurando su crecimiento. Para comprobar esto, se llevaron bacterias del norte al hemisferio sur, y se observo que estas se dirigían a la superficie en lugar de al fondo. De modo que existen diferencias "estructurales" dependiendo de donde hayan crecido las bacterias. Se encuentra este

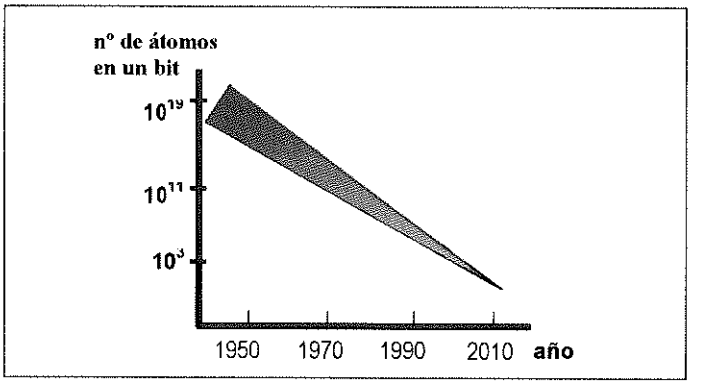
FIGURA 5
BACTERIAS MAGNÉTICAS



mismo comportamiento en otros microorganismos tales como algunas algas, así como en peces e incluso aves, y se cree que en todos los casos la capacidad de orientación animal y humana responde a este mismo mecanismo.

En lo que se refiere a los aspectos más tecnológicos, uno de las áreas que más vertiginosamente ha crecido en los últimos años ha sido la electrónica. Uno de los retos en este campo es la miniaturización de los dispositivos, y ello pasa por el diseño de bits cada vez más pequeños. En la Figura 6 se presenta la evolución en los últimos 50 años del número de átomos contenidos en un bit, reduciéndose este número en 16 órdenes de magnitud. Un bit es una porción de material magnético, usualmente hierro, magnetita u óxido de cromo, cuyo magnetismo está basado en átomos con spines centrados en orbitales d ó f. Cada bit contiene varios dominios magnéticos. Grabar información equivale a orientar la mayoría de los dominios en la dirección de un campo externo. La disminución del tamaño tiene sólo un inconveniente y es que viene asociado a la disminución de la temperatura de bloqueo, temperatura por encima de la cual la agitación térmica destruye la magnetización inducida por el campo externo. La temperatura de bloqueo de un material depende del tamaño de la partícula, de modo que para cada material magnético hay un tamaño límite por debajo del cual no se puede usar como memoria a temperatura ambiente.

FIGURA 6
EVOLUCIÓN DEL NÚMERO DE ÁTOMOS CONTENIDOS EN UN BIT EN LOS ÚLTIMOS 50 AÑOS



En lo que se refiere a la tecnología, uno de las áreas que más vertiginosamente ha crecido en los últimos años ha sido la electrónica. Uno de los retos en este campo es la miniaturización de los dispositivos, y ello pasa por el diseño de bits cada vez más pequeños. En la Figura 6 se presenta la evolución en los últimos 50 años del número de átomos contenidos en un bit, reduciéndose este número en 16 órdenes de magnitud. Un bit es una porción de material magnético, usualmente hierro, magnetita u óxido de cromo, cuyo magnetismo está basado en átomos con spines centrados en orbitales d ó f. Cada bit contiene varios dominios magnéticos. Grabar información equivale a orientar la mayoría de los dominios en la dirección de un campo externo. La disminución

del tamaño tiene sólo un inconveniente y es que viene asociado a la disminución de la temperatura de bloqueo, temperatura por encima de la cual la agitación térmica destruye la magnetización inducida por el campo externo. La temperatura de bloqueo de un material depende del tamaño de la partícula, de modo que para cada material magnético hay un tamaño límite por debajo del cual no se puede usar como memoria a temperatura ambiente.

Por lo tanto, existe un límite físico a la miniaturización de los dispositivos electrónicos, y por tanto, un límite a la capacidad de almacenamiento, el cual se estima en torno a tres veces el actual, unos 150 Gb/in^2. La alternativa es el uso de materiales magnéticos basados en moléculas en lugar de basados en átomos, y en particular en lo que se ha venido en llamar los imanes moleculares [Sessoli & al. (1993); MAGMANet]. Estos son clusters moleculares polinucleares de elevado spin, de modo que una sola molécula podría ser usada como partícula magnética, con la ventaja de que el tamaño sería unas 10000 veces menor y por tanto, la capacidad de almacenamiento aumentaría en unas 10000 veces respecto a los dispositivos actuales. ¿Cómo se espera que funcione el almacenamiento de datos a nivel molecular? Sobre un soporte se depositarán estas moléculas de elevado spin. Se impondrá un campo externo, de modo que cambiará la orientación del momento magnético de la molécula. Se habrá grabado un bit de información. Se desplazará a continuación la punta y se repetirá el proceso sobre la molécula vecina.

Entre los retos en este campo podemos destacar la preparación de nuevos materiales que retengan la magnetización a temperatura ambiente. En el campo de los dispositivos moleculares, se persigue el control de la transferencia electrónica, de la separación de cargas y de la transmisión de los efectos electrónicos. En pocas palabras, se busca comprender y controlar los factores que gobiernan ambos procesos. Se trata pues de encontrar la conexión entre las interacciones microscópicas y su manifestación macroscópica. La ciencia experimental va a aportar las evidencias macroscópicas de este tipo de fenómenos, tales como la susceptibilidad magnética o la conducción eléctrica. La teoría permite establecer cuales son las interacciones microscópicas que determinan estos comportamientos, a través de un modelo. Podemos pensar en tres posibles relaciones entre ciencia experimental y teoría:

i) La ciencia experimental valida el modelo.
ii) Experiencia y teoría son complementarios, de modo que en una especie de sinergia el modelo permite la comprensión de los fenómenos y la interpretación de los datos experimentales.
iii) La teoría predice comportamientos experimentales.

Dependiendo del campo y del sistema en estudio, se puede estar en uno u otro escenario, pero lo que resulta indiscutible es la complementariedad entre las dos áreas y que el avance en este campo de investigación, como en casi cualquier otro, requiere de la sinergia de ambas ramas de conocimiento. Como prueba de esta complementariedad, se muestra en la sección siguiente un estudio reciente en colaboración con el Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia, donde la teoría ayuda a comprender

las propiedades magnéticas excepcionales encontradas en ciertos polioxometalatos de vanadio al ser oxidados [Calzado & al. (2008)].

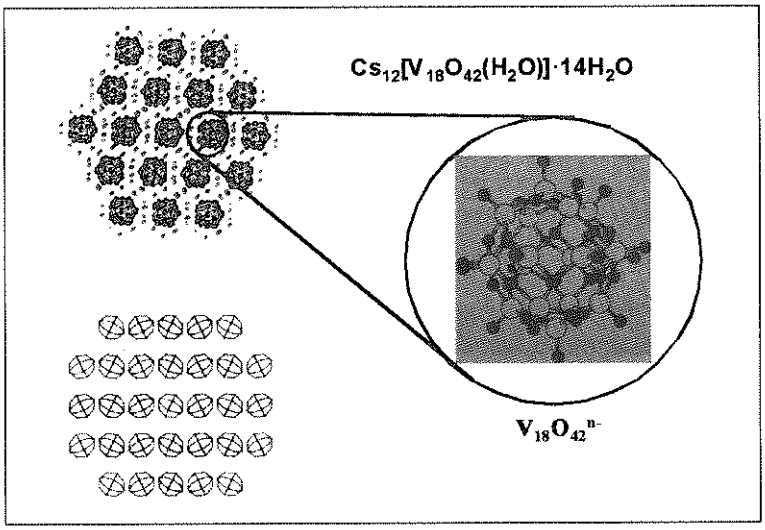
2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA

Los polioxovanadatos constituyen un tipo particular de polioxometalatos, de alta nuclearidad y una rica e interesante química redox, actuando como sumideros/ fuentes de electrones, con la particularidad de que su población electrónica puede ser controlada químicamente [Müller & al. (1998)]. Este es el caso de la familia de compuestos $[V_{18}O_{42}]^{-n}$ que incluye clusters completamente reducidos$[V_{18}O_{42}]^{-12}$, donde cada átomo de vanadio porta un electrón localizado, clusters de valencia mixta oxidados por dos electrones $[V_{18}O_{42}]^{-10}$ y compuestos de valencia mixta oxidados por ocho electrones $[V_{18}O_{42}]^{-4}$ [Müller & al. (1997)]. Esta serie de polioxovanadatos presenta un comportamiento magnético sorprendente: conforme la población electrónica disminuye, lo cual implica que la distancia media entre los electrones desapareados aumenta, se observa un aumento en el acoplamiento antiferromagnético. Este comportamiento es justamente el opuesto al que cabría esperar basándose única y exclusivamente en las interacciones magnéticas entre los centros metálicos, que deberían atenuarse al aumentar la distancia promedio entre los electrones activos.

El objetivo de este trabajo es el de clarificar el origen de este comportamiento. Para ello, se hace uso de una metodología que combina cálculos ab initio y la simulación de la susceptibilidad magnética (χ) con la temperatura (curva χ·T vs T) de los aniones V_{18} completamente reducidos y parcialmente oxidados. A través de los cálculos ab initio se estiman todas las interacciones magnéticas y de acoplamiento electrónico entre primeros y segundos vecinos del anión V_{18} (un total de 25 interacciones diferentes). Estas interacciones sirven para parametrizar un Hamiltoniano modelo, de tipo t-J, destinado a reproducir la energía de los estados electrónicos del anión. Conocidas las energías, se puede evaluar la susceptibilidad magnética y comparar con las curvas experimentales.

Para modelizar los polioxovanadatos de formula general $[V_{18}O_{42}]^{-n}$ se emplearon los datos cristalográficos del compuesto $Cs_{12}[V_{18}O_{42}H_2O)]\cdot 14H_2O$ (compuesto 1a en Muller & al. (1997)). Dado que las diferencias estructurales entre los distintos vanadatos sintetizados son pequeñas, cabe esperar que los resultados obtenidos sean útiles para interpretar las propiedades magnéticas de otros compuestos de la misma clase, al menos aquellos que presentan estructuras muy similares. El compuesto $Cs_{12}[V_{18}O_{42}H_2O)]\cdot 14H_2O$ está formado por aniones $[V_{18}O_{42}]^{-12}$ separados por iones Cs^+ (Figura 7). En el interior de cada anión V_{18} hay una molécula de agua encapsulada, que no será incluida en los cálculos cuánticos al no disponer de datos cristalográficos precisos para los átomos de hidrógeno de estas moléculas. Cada átomo de V presenta una coordinación piramidal de base cuadrada (unidades VO_5). Estas pirámides están conectadas por medio de átomos de oxigeno, y presentan la estructura mostrada en la Figura 7. Hay nueve átomos de vanadio no equivalentes, con hasta 25 interacciones distintas entre primeros y segundos vecinos.

FIGURA 7
ESTRUCTURA DEL COMPUESTO $CS_{12}[V_{18}O_{42}(H_2O)]\cdot 14H_2O$. DOS VISTAS DEL CRISTAL, MOSTRANDO SU SIMETRÍA, Y UNA AMPLIACIÓN SOBRE UNO DE LOS ANIONES V_{18}



3. METODOLOGÍA Y RESULTADOS

En este estudio teórico se pueden distinguir dos etapas: (i) la evaluación de los parámetros efectivos a partir de cálculos ab initio, y (ii) la simulación del comportamiento magnético macroscópico.

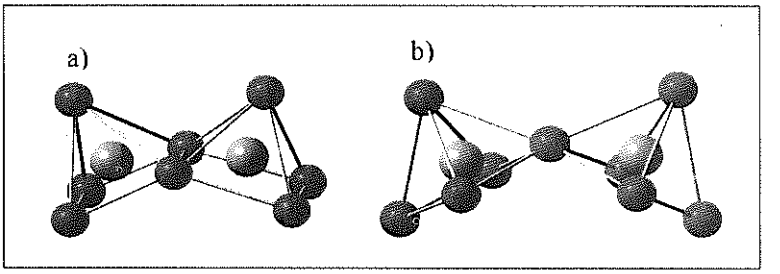
3.1. Evaluación de los parámetros efectivos a partir de cálculos ab initio

Tal y como se indica en la introducción es posible evaluar las constantes de acoplamiento magnético (J) y electrónico (t) a partir de las energías de los estados involucrados en el proceso. Para fragmentos binucleares, J puede ser determinado a partir de la diferencia de energía entre los estados singlete y triplete. En el caso de los acoplamientos electrónicos, podemos distinguir entre fragmentos simétricos y asimétricos. Para los primeros, t es justo la mitad de la separación energética entre los dos dobletes de menor energía. Para los fragmentos asimétricos, t no puede ser evaluada directamente a partir de una diferencia de energía, sino que es necesario conocer la composición de la función de onda del estado fundamental. El procedimiento resulta algo más complejo, y hace uso de la teoría de Hamiltonianos Efectivos. Para una descripción más detallada, se puede consultar la ref. Calzado & al. (2008) y las referencias que ahí se citan.

La determinación de las energías y funciones de onda se realiza a través de cálculos de Interacción de Configuraciones, mediante la metodología DDCI (*Difference Dedicated*

Configuration Interaction) desarrollada por los equipos de Tarragona y Toulouse en el pasado [Miralles & al. (1992); Miralles & al. (1993)]. Este método proporciona valores de J y t en excelente acuerdo con los datos experimentales disponibles tanto en sistemas moleculares como en sólidos periódicos. Para ello se selecciona un fragmento binuclear del anión V_{18}, bien V_2O_8 o V_2O_9 dependiendo de la posición relativa de los dos átomos de V (Figura 8), y se rodea de cargas puntuales que emulan el efecto del resto del cristal sobre los átomos del fragmento. Se seleccionan hasta 25 fragmentos diferentes, y se evalúa para cada uno de ellos tanto J como t.

FIGURA 8
TIPO DE FRAGMENTOS EMPLEADOS EN LAS EVALUACIONES DE T Y J EN POLIOXOVANADATOS: (A) FRAGMENTO V_2O_8 PARA ANALIZAR LAS INTERACCIONES ENTRE PRIMEROS VECINOS, CON PUENTE DOBLE M_3-O; (B) FRAGMENTO V_2O_9 PARA ESTUDIAR LAS INTERACCIONES ENTRE SEGUNDOS VECINOS, CON PUENTE SIMPLE M_3-O.



En general, las interacciones magnéticas en el seno de los aniones V_{18} tienen carácter antiferromagnético, con valores en torno a los 100 cm^{-1}, con excepción de las interacciones entre átomos de V situados en el anillo central y uno de los anillos de cuatro miembros, que son ferromagnéticas. Se distinguen dos grupos de valores, dependiendo de que en el fragmento seleccionado exista un solo oxigeno puente o bien un doble puente entre los átomos metálicos. Se observa así mismo, que para los fragmentos con un único oxigeno puente, la contribución más importante al acoplamiento procede del superintercambio a través del ligando puente (controlada por el término $-4t^2/U$) mientras que en los fragmentos con doble puente, tiene un peso importante la interacción directa (ferromagnética, $2K_{ab}$) entre los orbitales magnéticos centrados en los átomos de V [Calzado & al. (2002)].

En lo que respecta al acoplamiento electrónico, igual que sucede con J, los resultados se agrupan en dos tipos, según el número de ligandos puente. En la mayor parte de los fragmentos analizados, el acoplamiento electrónico es entre uno y dos órdenes de magnitud mayor que el correspondiente acoplamiento magnético, lo que tiene un efecto crucial sobre las propiedades magnéticas de los polioxovanadatos de valencia mixta.

3.2. Simulación de las propiedades magnéticas

Los parámetros obtenidos a partir de los cálculos ab initio se incluyen a continuación en un Hamiltoniano modelo de tipo t-J, $\hat{H}_{tJ}$ el cual da cuenta de la deslocalización electrónica en los aniones de valencia mixta, a través de t, y de las interacciones magnéticas a través de J, (ecuación 4),

$$\hat{H}_{tJ} = \hat{H}_t + \hat{H}_J \tag{4}$$

donde $\hat{H}_J$ viene descrito por la ecuación 2 y $\hat{H}_t$ corresponde a:

$$\hat{H}_t = \sum_i \sum_{j>i} t_{ij} \cdot \delta_i \cdot (1-\delta_j) \tag{5}$$

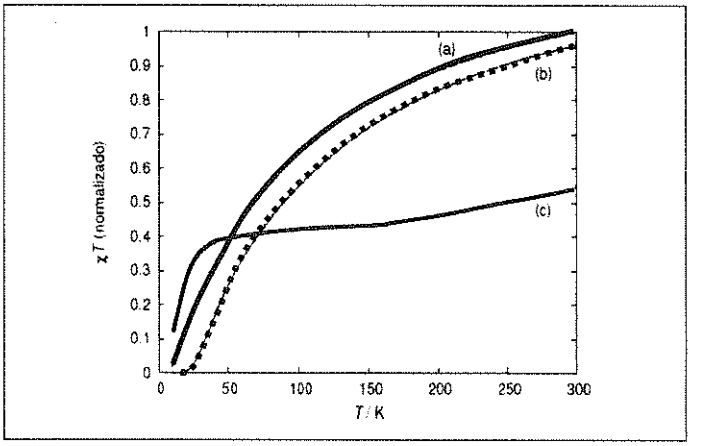
La diagonalización de la matriz resultante de sustituir los valores de t y J da lugar a un conjunto de niveles de energía, a partir de los cuales se evalúa la susceptibilidad magnética. Este proceso se lleva a cabo a través del programa MAGPACK [Borrás-Almenar & al. (2001); Borrás-Almenar & al. (1999)], desarrollado por el grupo liderado por el Prof. Coronado en el Instituto de Ciencia Molecular de la Universidad de Valencia.

Para el anión completamente reducido se obtiene una curva $\chi \cdot T$ en buen acuerdo con la experimental con valores de J que se desvían no más del 10% de los valores ab initio. La simulación del comportamiento magnético de los iones de valencia mixta es una tarea compleja, que sobrepasa los recursos computacionales disponibles, esencialmente debido al elevado número de configuraciones que resultan de distribuir 10 electrones en 18 sitios. Se requiere de algunas aproximaciones adicionales, en particular del uso de un modelo simplificado V_{10} que mantiene la misma topología magnética, pero reduce considerablemente la talla de las matrices t-J a diagonalizar. Los detalles se explican en extensión en Calzado & al. (2008). Para este modelo V_{10} se realizan tres tipos de cálculos:

a) Aniones completamente reducidos (1 electrón /V) con un Hamiltoniano t-J que sólo introduce J. El objeto de este cálculo es comparar la curva $\chi \cdot T$ con la obtenida para el anión completo, que reproduce la curva experimental, a fin de poder estimar la fiabilidad del modelo V_{10}.
b) Aniones parcialmente oxidados con un Hamiltoniano t-J que sólo introduce J. Con estos cálculos se pretende analizar si el reforzamiento del antiferromagnetismo puede ser debido al hecho de que en el sistema parcialmente oxidado se atenúa el número de frustraciones de spin.
c) Aniones parcialmente oxidados con un Hamiltoniano t-J que incluye t y J. El objeto de estos cálculos es determinar si la deslocalización electrónica juega un papel crucial en las propiedades magnéticas del sistema.

En la Figura 9 se tienen las curvas χ·T vs T obtenidas en los tres casos. Se tiene que un Hamiltoniano de tipo Heisenberg, que no incluya la deslocalización (curva b), no reproduce el comportamiento experimental. Se observa una ligera atenuación de la señal, sólo debida a la disminución de centros magnéticos (comparación entre las curvas a y b). Esto indica que la intensificación del acoplamiento antiferromagnético no se debe a una disminución del número de situaciones con frustración de spin. Sólo cuando se introduce la posibilidad de deslocalizar los electrones activos en el anión, o sea, sólo cuando el hamiltoniano modelo incluye t y J, se recupera el comportamiento experimental [Müller & al (1997)], con una fuerte atenuación de χ·T vs T, correspondiente a una intensificación del acoplamiento antiferromagnético en el anión parcialmente oxidado.

FIGURA 9
CURVAS X·T VS T PARA TRES SITUACIONES: A) SISTEMA COMPLETAMENTE REDUCIDO; B) SISTEMA PARCIALMENTE OXIDADO CON UN HAMILTONIANO T-J QUE SÓLO INCLUYE LOS ACOPLAMIENTOS MAGNÉTICOS; C) SISTEMA PARCIALMENTE OXIDADO CON UN HAMILTONIANO T-J QUE INCLUYE ACOPLAMIENTO MAGNÉTICO Y DESLOCALIZACIÓN ELECTRÓNICA



4. CONCLUSIONES

Hasta donde sabemos, este es el sistema más complejo jamás estudiado desde un punto de vista teórico entre los polioxometalatos magnéticos de valencia mixta, y quizás entre los clusters de valencia mixta. Este estudio muestra la utilidad de combinar cálculos ab initio con Hamiltonianos modelos, a fin de explorar las propiedades macroscópicas de sistemas grandes y complejos tales como los polioxovanadatos considerados. La diagonalización del Hamiltoniano modelo proporciona los niveles de energía del sistema completo en función de unos cuantos parámetros, pero se requiere información externa sobre el valor relativo de estos parámetros. Dado que los ajustes

experimentales no son unívocos, resulta crucial disponer de un conjunto de parámetros fiables, proporcionados por cálculos ab initio, que permitan explicar la física del sistema y ayuden en el diseño racional de compuestos con propiedades tan interesantes como las presentadas por los polioxovanadatos de valencia mixta.

Este ejemplo es solo uno más de los múltiples que se encuentran hoy en día en revistas científicas, tradicionalmente exclusivamente experimentales. La creciente popularización de los métodos teóricos entre los grupos experimentales ilustra la complementariedad de las técnicas y pone de manifiesto que, más allá de las modas, el científico de la nueva era deberá conocer y manejar ambos lenguajes.

Agradecimientos

El trabajo mostrado en estas líneas ha sido el resultado de la colaboración con excelentes científicos y maestros, con quienes he tenido el privilegio de trabajar en estos años, y continuar trabajando hoy en día. Quisiera dedicarles a ellos este trabajo y agradecerles su incesante estímulo.

Por último, mi sincero agradecimiento a la Real Academia Sevillana de Ciencias por haberme distinguido con el Premio para Investigadores Jóvenes 2005, lo que ha constituido un motivo de enorme satisfacción personal y profesional.

5. BIBLIOGRAFÍA

MARCUS, R.A. (1992) *Electron transfer reactions in chemistry: Theory and experiment.* Nobel Lecture.

CANNON, R.D. (1980) *Electron transfer reactions.* Butterworths, London.

ROBIN, M.B & P. DAY (1967). Mixed-valence compounds: A survey and classification. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 10, 247.

HEISENBERG, W. (1928). Zur Theorie des Ferromagnetismus. Z. *Phys.* 49, 619.

DIRAC, P.A.M. (1929). Quantum Mechanics of Many-Electron Systems. *Proc. R. Soc. London* A, 123, 714.

DIRAC, P.A.M. (1947). *The principles of quantum mechanics.* Clarendon Press. Oxford.

VAN VLECK, H. (1932). *The theory of electric and magnetic susceptibilities.* Oxford University Press. Oxford.

SESSOLI, R., D. GATTESCHI, A. CANESCHI & M. A. NOVAK (1993) Magnetic bistability in a metal-ion cluster, *Nature* 365: 141-143.

MAGMANet *Molecular approach to Nanomagnets and Multifunctional Materials.* Network of centres of Excellence by the European Commission. http://www.mangmanet-eu.net

MÜLLER, A., F. PETERS, M.T. POPE & D. GATTESCHI (1998). Polyoxometalates: Very large clusters-nanoscale magnets, *Chem. Rev.*, 98, 239-271.

MÜLLER, A., R. SESSOLI, E. KRICKEMEYER, H. BOGGE, J. MEYER, D. GATTESCHI, L. PARDI, J. WESTPHAL, K. HOVEMEIER, K.; R. ROHLFING, J. DORING, F. HELLWEG, C. BEUGHOLT & M. SCHMIDTMANN (1997). Polyoxovanadates: High-nuclearity spin clusters with interesting host-guest systems and different electron populations. Synthesis, spin organization, magnetochemistry and spectroscopic studies. *Inorg. Chem.* 36, 5239.

CALZADO, C.J., J. M. CLEMENTE-JUAN, E. CORONADO, A. GAITA-ARIÑO & N. SUAUD (2008). Role of electron transfer and magnetic exchange interactions in the magnetic properties of mixed-valence polyoxovanadate complexes. *Inorg. Chem.* 47, 5889.

MIRALLES, J., J.P. DAUDEY & R. CABALLOL (1992). Variational calculation of small energy differences. The singlet-triplet gap in $[Cu_2Cl_6]2-$. *Chem. Phys.* Lett. 198, 555.

MIRALLES, J., O. CASTELL, R. CABALLOL & J.P. MALRIEU (1993). Specific CI calculation of energy differences: Transition energies and bond energies. *Chem. Phys.* 172, 33.

CALZADO, C.J., J. CABRERO, J.P. MALRIEU & R. CABALLOL (2002). Analysis of the magnetic coupling in binuclear complexes.I. Physics of the coupling. *J. Chem. Phys. 116*, 2727; II. Derivation of valence effective Hamiltonians from ab initio CI and DFT calculations, *ibid. 116*, 3985.

BORRÁS-ALMENAR, J.J., J.M. CLEMENTE-JUAN, E. CORONADO & B.S. TSUKERBLAT (2001). MAGPACK1 A package to calculate the energy levels, bulk magnetic properties, and inelastic neutron scattering spectra of high nuclearity spin clusters, *J. Comput. Chem. 22*, 985.

BORRÁS-ALMENAR, J.J., J. M. CLEMENTE-JUAN, E. CORONADO & B. S. TSUKERBLAT (1999). High-nuclearity magnetic clusters: Generalized spin hamiltonian and its use for the calculation of the energy levels, bulk magnetic properties, and inelastic neutron scattering spectra, *Inorg. Chem. 38*, 6081.

ACEITE DE OLIVA: LA SALUD A TRAVÉS DE UN ALIMENTO FUNCIONAL HISTÓRICO

Por la Dra. Dª Valentina Ruíz Gutiérrez,
Profesora de Investigación del CSIC,
Instituto de la Grasa, Sevilla.
Conferencia pronunciada el 5 de Noviembre de 2007

Resumen

La obtención de aceite de oliva para alimento se conoce desde la prehistoria, unos 6.000 años a. de C. De los frutos del olivo, la aceituna, se extrae por simple presión un líquido amarillento, transparente y aromático que adereza, cuece y conserva los alimentos.

La cultura del aceite de oliva ha estado ligada al Mediterráneo desde tiempo inmemorial, tanto que podríamos decir que la cultura mediterránea desaparece en la franja donde desaparece el olivo.

En esta conferencia hemos hablado de los tipos de aceite de oliva, su composición y sobre todo de sus efectos en la prevención del riesgo cardiovascular (describiendo el proyecto PREDIMED) y de otras enfermedades tales como el cáncer y terminando esta intervención con novedosas bases científicas que marcaran las líneas fundamentales para investigaciones futuras.

Summary

The obtaining of olive oil as a food is known from Prehistory, since 6000 years before Christ. From the fruit of olive trees, the olives, a yellowish, transparent and aromatic liquid is extracted only by means of pressure, which is used to season, cook and preserve the food.

Olive oil culture has been linked to the Mediterranean basin from time immemorial, and it has been so strong that we could say that Mediterranean culture disappears close to the border where also disappear olive trees.

At this conference, we will talk about the different type of olive oils, their composition, and mainly, the effects of olive oil on the prevention of cardiovascular risk, describing the PREDIMED Study; and its effects on certain diseases like cancer. Finally,

I will conclude with the newly scientific bases that have been established which will draw future investigations.

1. UN ZUMO NATURAL QUE NOS PERMITE COCINAR

La obtención de aceite de oliva para alimento se conoce desde la prehistoria, unos 6.000 años a. de C. De los frutos del olivo, la aceituna, se extrae por simple presión un líquido amarillento, transparente y aromático que adereza, cuece y conserva los alimentos. El aceite así obtenido ha sido considerado como alimento, y líquido "revitalizador" del organismo, por fenicios, cartagineses y demás pueblos Mediterráneos; quienes, con sabiduría, fueron capaces de transmitir sus conocimientos a las generaciones integradas en el marco físico del *Mare Nostrum*. Por lo tanto, la confluencia de tres continentes y multitud de culturas en el Mediterráneo han hecho posible que el aceite de oliva haya sido considerado historicamente, como un lujo insólito por cardiólogos y especialistas en nutrición, al ser la única grasa vegetal que se obtiene de un fruto (zumo de la aceituna), ya que las demás se obtienen de las semillas.

Tal vez a los romanos y a su diosa Atenea se deba su extensión por la cuenca mediterránea. De su lengua, el latín, vienen palabras como "oleum" que significa aceite, pero también ungüento para sanar heridas o ungir a héroes. Ningún pueblo mediterráneo que se precie por su historia puede obviar la presencia del aceite de oliva: así Egipto describía en sus pirámides todo el proceso de recogida y obtención del aceite. Cuentan que un siglo antes de Cristo la Bética era ya famosa por su aceite, que era recogido por todo el valle y transportado por el Guadalquivir, desde el Guadalimar y Genil que entonces eran navegables. Así se hicieron famosas las ánforas de Alcolea del río que llegaron hasta Roma, donde sus desechos se acumularían formando el Monte Testaccio que literalmente significa monte de los tiestos.

De los árabes andalusíes tomamos la palabra árabe "az-zait" quiere decir "el jugo de la oliva". Es la forma de denominar un producto natural que se obtiene por presión de la aceituna (el aceite de oliva) y que ha servido durante siglos como alimento, sobre todo en la civilización Mediterránea. Posteriormente de los pueblos del Aljarafe sevillano tales como, el pueblo de Olivares salieron los mejores plantones de olivo para ser cultivados en las Américas, cimentando sus mejores raices en Argentina, Mejico, etc.

2. VENTAJAS DEL ACEITE DE OLIVA

Escribir a estas alturas sobre las ventajas del aceite de oliva virgen es bastante difícil, ya que todos sabemos que el aceite de oliva virgen tiene propiedades nutricionales y curativas que no tienen otros aceites. No obstante, cada vez que oímos una noticia como la emitida por los medios de comunicación anunciando que se están haciendo perlas de aceite virgen para darlas como si fuera un medicamento, nos da un poco de tristeza, y no por lo ingenioso del invento (que lo es y mucho), sino más bien por

nuestra idiosincrasia de entusiastas del aceite de oliva. La verdad es que para los países alejados de la Cuenca Mediterránea es una buena idea darles píldoras de aceite de oliva, así por ejemplo en Japón y todo Oriente, donde el consumo de aceite de oliva no representa mas del 1% del total de los aceites utilizados, el método de las cápsulas haría que se potenciara el consumo. Pero, para los españoles, y más concretamente para los andaluces de más de 40 años, nos cuesta pensar que a nuestros hijos no les vamos a enseñar y acostumbrar a comer nuestros magníficos aceites de oliva vírgenes. Nosotros, tenemos una maravillosa cultura aceitera que empezaba cuando nuestras madres a la temprana edad de 2-3 años nos comenzaban a dar para merendar el famoso pan con un hoyo relleno de aceite con ó sin azúcar. Para mí sigue siendo uno de mis dulces favoritos. Claro que no se pueden quedar atrás las tostadas con aceite, tomate, jamón y sal. Tampoco nuestros gazpachos, salmorejos, ensaladas, porras y pestiños que nunca saben lo mismo cuando se utiliza un aceite de oliva virgen (si puede ser extra). No en balde la cultura del aceite de oliva ha estado ligada al Mediterráneo desde tiempo inmemorial, tanto que en una ocasión leí que la cultura Mediterránea.

3. TIPOS DE ACEITES DE OLIVA

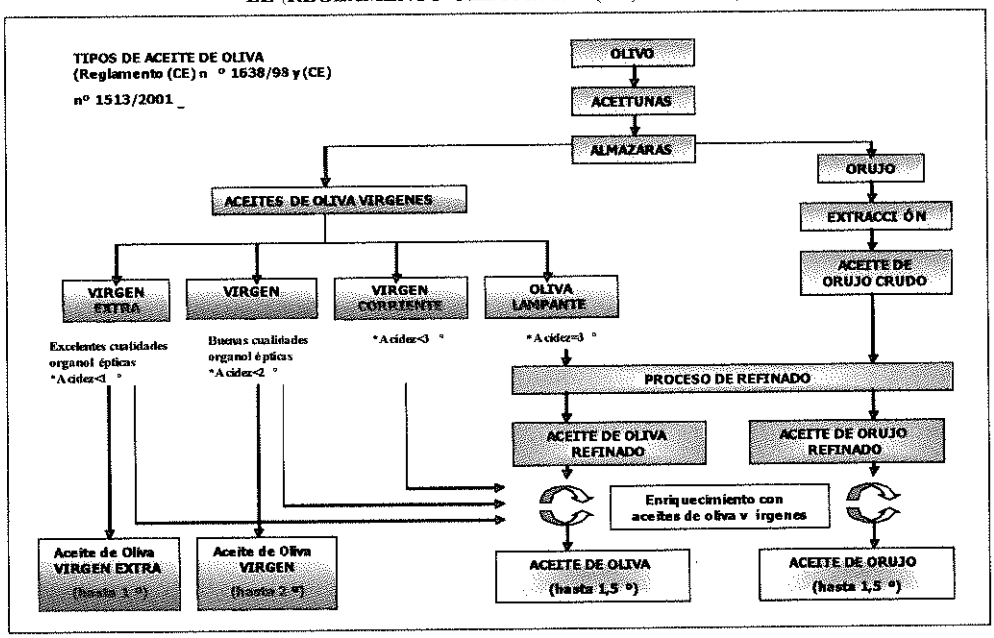
Antes de pasar a ver las propiedades sanitarias y nutricionales, quiero describir los distintos aceites de oliva para aclararle un poco al consumidor lo que compra cuando va al supermercado y adquiere una "botella de aceite de oliva". Según el Consejo Oleicola Internacional (COI), el aceite de oliva virgen es aquel que se obtiene únicamente del fruto del olivo (*Olea europaea sativa* Hoffg, Link) mediante procedimientos mecánicos o físicos en condiciones térmicas especiales, que no produzcan alteraciones del aceite. Tan sólo se contemplan en esta definición los tratamientos de lavado, decantado, centrifugado y filtrado. El producto así obtenido es un zumo natural (al que se le ha quitado el agua) que conserva el sabor, aroma, vitaminas, oligoelementos y características químicas de la aceituna de la que procede.

Los aceites de oliva se clasifican de acuerdo a dos criterios: su puntuación organoléptica (olor, sabor, color y aspecto a 20° C durante 24 horas), y su acidez libre (expresada en ácido oleico, donde 1° representa 1 gramo por 100 gramos de aceite). Los aceites de oliva virgen presentan una puntuación organoléptica igual o superior a 6,5, y una acidez menor de 3,5°.

Si este grado es menor que 1° da lugar al llamado aceite de oliva virgen EXTRA. Si el grado de acidez está entre 1 y 1.5 se denominan FINOS. Si están entre 1.5° y 3° se les llama CORRIENTES o SEMIFINOS y por último, si tienen mas de 3° se denominan LAMPANTES.

El aceite de oliva virgen "lampante" y los aceites de mayor acidez, es decir los corrientes de baja puntuación organoléptica, no son aptos para el consumo, y requieren un proceso de refinación o rectificación completa del cual resulta, sin modificaciones de la estructura gliceridica inicial, el aceite de oliva refinado. (Fig. 1) Este aceite puede consumirse tal cual o combinarse con aceite de oliva virgen apto para el consumo

FIGURA 1
TIPOS DE ACEITE DE OLIVA: ACEITES DE OLIVA VÍRGENES SE CLASIFICAN SEGÚN EL (REGLAMENTO CEE 356/92. Y (CE) 1513/2001)



NOTA: Desde el 01/11/03 y de acuerdo con la reglamentación comunitaria, desaparece la categoría denominada "aceite de oliva virgen corriente" y se modifican los límites máximos de acidez en las categorías virgen extra, virgen, aceite de oliva y aceite de orujo de acuerdo con la siguiente descripción.

(generalmente con aceite de oliva virgen "extra") para dar lugar al denominado aceite de oliva. Finalmente, el aceite de orujo de oliva es aquel que se obtiene por tratamiento con disolventes de los orujos de la aceituna, es decir, de los restos de pulpa y huesos después de la extracción del aceite de oliva virgen, o bien mediante centrifugación, a partir del alperujo.

4. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACEITE DE OLIVA

A diferencia de la mayoría de aceites de semillas, que requieren un proceso de extracción con disolventes y otro de refinado para ser aptos para el consumo, el aceite de oliva virgen se obtiene del fruto de las aceitunas, únicamente mediante un proceso de extracción mecánica. Este sistema de obtención convierte al aceite de oliva virgen en un producto único, ya que durante el proceso de extracción se transfieren al aceite algunos compuestos de las hojas y de la piel del fruto, que no se encuentran presentes en ningún otro aceite comestible.

Desde un punto de vista cuantitativo, el aceite de oliva virgen puede clasificarse en dos fracciones: una fracción mayoritaria que incluye los compuestos saponificables,

y una fracción minoritaria constituida por los componentes menores que incluyen la materia insaponificable, los polifenoles y las ceras.

La fracción mayoritaria constituye un 98-99% del aceite y está formada, principalmente, por compuestos glicerídicos saponificables como los triglicéridos (TG). Los TG son ésteres formados por la combinación de una molécula de glicerol con tres moléculas de ácidos grasos. La abundancia de ácidos grasos monoinsaturados (MUFA), concretamente de ácido oleico (18:1, n-9c), es característica del aceite de oliva y su porcentaje, respecto al total de ácidos grasos de TG, varía entre el 60% y el 84%. El ácido linoleico (18:2, n-6) es el principal ácido graso esencial y el ácido graso pool insaturado (PUFA) más abundante en nuestra dieta, el cual está presente en el aceite en concentraciones que van del 3% al 21%. Con respecto a la distribución de ácidos grasos, los ácidos grasos saturados (SFA) ocupan preferentemente las posiciones 1 y 3 del glicerol, aunque también se encuentran cantidades apreciables de ácido oleico en esta posición y sobre todo en posición 2.

Los componentes menores del aceite de oliva virgen (que son la fracción insaponificable y los polifenoles) tienen una gran importancia cualitativa; pues aunque constituyen sólo el 1-2% del aceite, tienen un alto valor biológico. El insaponificable del aceite de oliva contiene hidrocarburos, entre los que destacan el escualeno y el β-caroteno. Los esteroles también constituyen una parte importante de la fracción insaponificable, principalmente el β-sitosterol que junto a otros esteroles menores, constituyen hasta el 93% del total de esteroles del aceite de oliva virgen y se les atribuye un efecto hipocolesterolemiante. El aceite de oliva virgen tiene tocoferoles, siendo las cantidades >-tocoferol, muy superiores al contenido de las formas beta, gamma y delta, que actúan como antioxidantes. Además, en el insaponificable del aceite de oliva virgen encontramos los alcoholes triterpénicos eritrodiol y uvaol. Estos compuestos están presentes fundamentalmente en la piel de la aceituna, por ese motivo se encuentran en tan baja proporción en el aceite de oliva virgen, mientras que son muy ricos en el aceite de orujo de oliva (hasta el punto que la determinación de alcoholes triterpénicos se utiliza como uno de los criterios de pureza para diferenciar aceites obtenidos por presión y los obtenidos mediante disolventes). Por último, la fracción de polifenoles es ciertamente importante porque confiere un alto poder antioxidante al aceite de oliva virgen, estabilizándolo frente a la autooxidación; entre estos polifenoles se encuentran ácidos benzoicos y cinámicos, compuestos flavonoides y otros como la oleuropeína, tirosol e hidroxitirosol.

5. EFECTOS BENEFICIOSOS DEL ACEITE DE OLIVA EN LA PREVENCIÓN DEL RIESGO CARDIOVASCULAR

La aterosclerosis es una enfermedad multifactorial en la que además de los factores ambientales y genéticos, la dieta juega un papel muy importante, siendo la cantidad y el tipo de grasa uno de los determinantes principales. Según en el informe anual del año (2006) de la Organización Mundial de la Salud (OMS), la principal causa de muerte

en el mundo es la enfermedad isquémica del corazón y la enfermedad cerebrovascular; por estas dos enfermedades cardiovasculares mueren en el mundo más de 12 millones de personas, el 23,2 % del total de muertes mundiales Según el informe del Instituto Nacional de estadística de ESPAÑA en 2005 se produjeron 126.000 muertes por enfermedades cardiovasculares lo que supone un 32,8% del total de mortalidad.

De todos estos factores de riesgo cardiovascular, la hipercolesterolemia y la hipertensión parecen ser los más determinantes. De hecho, una disminución del 10% en los valores de colesterol total en sangre puede reducir la mortalidad por enfermedad cardiovascular en un 15%. Y una disminución de 5 a 10 mm Hg en la presión sanguínea diastólica y de 10 a 20 mm Hg en la sistólica pueden reducir hasta un 17% los accidentes vasculares en personas hipertensas de alto riesgo (hipertensión severa). La hipertensión produce cambios hialinos y degenerativos de la íntima y media de las pequeñas arterias y arteriolas, que afecta principalmente al bazo, páncreas, suprarrenales y riñón. Además, la hipercolesterolemia y la hipertensión arterial se encuentran asociadas frecuentemente presentando un efecto conjunto sinérgico sobre el riesgo cardiovascular.

Las primeras evidencias científicas que sugirieron un papel beneficioso del aceite de oliva en la prevención de las enfermedades cardiovasculares se deben a los estudios de Ancel Keys y sus colaboradores. En los años 70 Ancel Keys y su equipo llevaron a cabo el estudio de los siete países, en el que participaban EE.UU., Finlandia, Grecia, Holanda, Italia, Japón y Yugoslavia, todos ellos con diferentes hábitos alimenticios. Los resultados de dicho estudio revelaron un bajo índice de enfermedades cardiovasculares en la isla de Creta (Grecia), aún cuando sus habitantes consumían una gran cantidad de grasas en comparación con el resto de los países. El aceite fundamental de la dieta en esta isla era el aceite de oliva, aceite rico en ácido oleico, por lo que la conclusión de este estudio fue que el ácido oleico debía tener un papel protector sobre el sistema cardiovascular.

Desde entonces, son numerosas las evidencias científicas que apuntan a los MUFA, concretamente el ácido oleico del aceite de oliva, como el componente clave de la Dieta Mediterránea y el responsable de su efecto protector. De hecho, se cree que los MUFA son tan efectivos como los PUFA de la serie n-6 a la hora de disminuir la concentración de colesterol total y colesterol-LDL cuando sustituyen los SFA de la dieta. Además, también se ha publicado que una dieta controlada y basada en el consumo de aceite de oliva puede incluso disminuir los niveles de TG en suero.

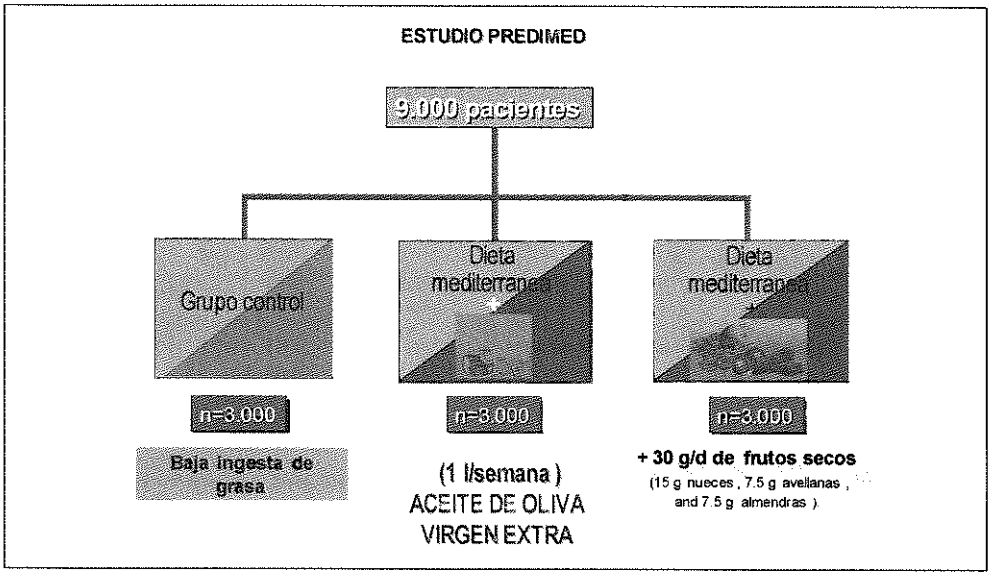
Sin embargo, a pesar de los múltiples beneficios atribuidos a los MUFA, son cada vez más los estudios que señalan que el contenido de ácido oleico no puede explicar en su totalidad los beneficios del aceite de oliva virgen sobre la salud. Esta es la conclusión a la que llegamos tras la revisión de varios estudios realizados en humanos en el que se comparaban los efectos de varias dietas enriquecidas con distintos aceites ricos en MUFA. Los resultados revelan que por ejemplo el aceite de girasol alto oleico, a diferencia del aceite de oliva virgen, no es capaz de reducir la presión sanguínea de pacientes hipertensos a pesar de tener la misma concentración de ácido oleico. También, los estudios en animales muestran diferencias entre el efecto de la ingesta de ambos

aceites; sobre la reactividad vascular y la composición lipídica de diferentes órganos y tejidos. Los trabajos mas recientes han confirmado el efecto diferencial de distintos aceites ricos en ácido oleico sobre la oxidación de LDL en sujetos normolipémicos tras la administración de aceite de oliva virgen comparado con otros aceites alto oleico. Por tanto, estos datos apoyan la idea de que los efectos protectores del aceite de oliva sobre las enfermedades cardiovasculares deben ser atribuidos no sólo al ácido oleico, sino también a otros componentes del aceite.

Actualmente, nuestro grupo participa en un importante estudio para la Prevención primaria de las enfermedades cardiovasculares a través de la Dieta Mediterránea, conocido como estudio PREDIMED. En él participan 17 grupos de investigación de diferentes puntos de España y está financiado por el Ministerio de Sanidad –a través del Instituto Carlos III– y algunas industrias, entre ellas el Patrimonio Comunal Olivarero, que han contribuido con la dotación gratuita de la materia prima, es decir, aceite.

Los 772 participantes del estudio piloto fueron distribuidos en tres grupos de intervención. Dos de estos grupos consumieron una dieta mediterránea suplementada, bien con aceite de oliva virgen (grupo A), o bien con frutos secos (grupo B). El tercer grupo siguió una dieta baja en grasas, de acuerdo con las recomendaciones habituales en la práctica clínica actual (Figura 2).

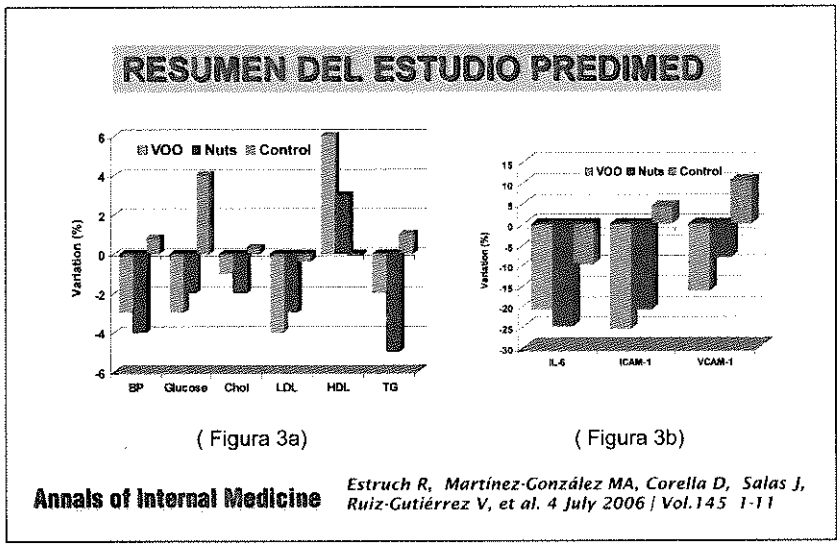
FIGURA 2
EL ESTUDIO PREDIMED PERSIGUE CONVERTIRSE EN EL PRIMER ESTUDIO ALEATORIZADO Y CONTROLADO QUE PROPORCIONA EVIDENCIAS CIENTÍFICAS PARA EFECTUAR RECOMENDACIONES DIETÉTICAS EN LA PREVENCIÓN DE ENFERMEDADES CARDIOVASCULARES. POR ELLO, CON EL FIN DE CONTINUAR CON LA INVESTIGACIÓN TRAS LOS EXCELENTES RESULTADOS DEL ESTUDIO PILOTO, SE HAN RECLUTADO 9.000 PACIENTES CON ALTO RIESGO DE COMPLICACIONES VASCULARES PERTENECIENTES A 20 CENTROS DE SALUD DE OCHO COMUNIDADES AUTÓNOMAS



La presión arterial sistólica se redujo en los grupos A y B un 3% y un 4%, respectivamente, mientras que en el grupo que consumió una dieta baja en grasas no varió. La fracción del colesterol HDL, protectora contra la arteriosclerosis, aumentó un 6% y un 3%, respectivamente, en los grupos A y B, al tiempo que en el grupo bajo en grasa se mantuvo estable. Los tres grupos registraron un descenso de la fracción LDL del colesterol, factor de riesgo cardiovascular, pero la mayor merma se registró en el grupo A (un 3%). En cuanto a los indicadores de inflamación en las arterias, se registraron disminuciones de un 8% en el grupo A y de un 9% en el grupo B. En el grupo bajo en grasa, en cambio, creció un 1%. Por último, el índice de glucosa decreció en los grupos A y B un 3% y un 2%, respectivamente, mientras que en el grupo control se elevó un 2% (Figura 3a).

Estas primeras conclusiones apuntan que una dieta suplementada con un mínimo de 50 gramos (tres cucharadas soperas) de aceite de oliva virgen y 30 gramos de frutos secos no provoca variación del peso corporal. Asimismo, se ha apreciado una reducción significativa de la presión arterial y de la resistencia a la insulina de los pacientes. Además, en estos grupos que han suplementado su dieta con aceite de oliva virgen y frutos secos, se ha observado de una reducción de la concentración sérica de los marcadores de inflamación vascular relacionados con la aparición y desarrollo de la arteriosclerosis (Figura 3b).

FIGURA 3
SE MUESTRAN LOS RESULTADOS DEL ESTUDIO PREDIMED DE 790 SUBJETOS A LOS 3-MESES DE INTERVENTION. DIVIDIDOS EN 3 GRUPOS: CONTROL, OLIVA VIRGEN Y FRUTOS SECOS, PODEMOS OBSERVAR QUE EN RESUMEN ENCONTRAMOS MEJORAS EN TODOS LOS PARÁMETROS SANGUÍNEOS DE RIESGO CARDIOVASCULAR (FIGURA 3A) E IMPORTANTES MEJORAS EN LOS PARÁMETROS INFLAMATORIOS (FIGURA 3B)



Estruch R, Martínez-González MA, Corella D, Salas-Salvadó J, Ruiz-Gutiérrez V, et al: PREDIMED Study Investigators. Effects of a Mediterranean-style diet on cardiovascular risk factors: a randomized trial. Ann Intern Med. 2006 Jul 4;145(1):1-11.

Los primeros resultados de este trabajo corroboran los efectos beneficiosos de una alimentación caracterizada por el consumo de aceite de oliva virgen extra y frutos secos. El ensayo ratifica de forma rigurosa el efecto protector de la dieta mediterránea, al conseguir a corto plazo, tres meses, bajar la tensión arterial, disminuir el colesterol total (LDL) e incrementar el efecto protector del colesterol considerado 'bueno' (HDL).

Los investigadores destacan que los resultados del proyecto piloto que se ha publicado ya suponen que la preservación de la dieta mediterránea sea considerada como una "medida de salud pública de primer orden", de hecho en la revista Ann Intern Med.donde se han pblicado los resultados aparece una recomendación para los pacientes que ha sido distribuida ampliamente en USA (ver: Summary for patients in: Ann Intern Med. 2006 Jul 4;145(1):11). El estudio PREDIMED persigue convertirse en el primer estudio aleatorizado y controlado que proporciona evidencias científicas para efectuar recomendaciones dietéticas en la prevención de enfermedades cardiovasculares. Por ello, con el fin de continuar con la investigación tras los excelentes resultados del estudio piloto, se han reclutado 9.000 pacientes con alto riesgo de complicaciones vasculares pertenecientes a 20 centros de salud de ocho comunidades autónomas.

6. HIPERTENSIÓN ARTERIAL

Es muy probable que la hipertensión arterial resulte el factor de riesgo cardiovascular "cuantitativamente" más importante, por su repercusión en la mortalidad cardiovascular, incidencia de cardiopatía isquémica, accidentes cerebro-vasculares y enfermedad obliterante de las arterias inferiores. Su presencia es además extremadamente alta, pudiendo decirse que en España, en conjunto, el 20% de la población adulta es hipertensa.

El aceite de oliva virgen ha demostrado que no solo actúa como preventivo sino que también tiene propiedades curativas. Varios estudios realizados por nuestro grupo han demostrado que el aceite de oliva virgen puede producir una reducción significativa de la tensión arterial sistólica (alta) y diastólica (baja), tanto en sujetos sanos como en pacientes hipertensos (con o sin hipercolesterolemia) tras una intervención dietética relativamente corta.

Se ha descrito que el efecto hipotensor del aceite de oliva virgen, está ligado a la composición lipídica de las membranas celulares. La hipertensión es una enfermedad multifactorial que se caracteriza por una alteración de los sistemas de transporte iónico que están insertados en la bicapa lipídica que conforma las membranas. Por lo tanto, se supone que una modificación de la composición lipídica de las membranas puede modular la actividad de sus proteínas funcionales (incluyendo los transportadores iónicos).

La mayoría de las investigaciones sobre la composición lipídica de las membranas y transportadores iónicos han sido realizadas con eritrocitos humanos, como modelo experimental de membrana biológica. Nuestro grupo de investigación, desde el año 1990, ha intentado, determinar el efecto de aceites alto contenido en oleico sobre distintos

parámetros asociados a la hipertensión esencial, entendiendo la hipertensión como un factor de riesgo de diversas enfermedades cardiovasculares.

Hasta que llevamos a cabo esta investigación, todos los trabajos se habían hecho sobre individuos que no presentaban patologías relacionadas con el metabolismo lipídico, por ello buscamos una comunidad que tuviera suficientes hipertensos, la oportunidad se nos dio en una comunidad religiosa del convento de Santa Paula de Sevilla. Elaboramos un estudio con 36 mujeres divididas en 3 grupos: mujeres sanas, pacientes hipertensas-normocolesterolémicos y pacientes hipertensas-hipercolesterolémicos. Los parámetros estudiados fueron los siguientes: perfil lipídico en plasma sanguíneo, composición lipídica de la membrana de eritrocito (incluyendo la composición en ácidos grasos), contratransporte sodio-litio en eritrocito, presión sanguínea, y distribución y transporte del colesterol en la membrana de eritrocito.

Los resultados mostraron que, tanto el aceite de girasol alto-oleico como el de oliva virgen no modificaron la concentración de colesterol total (ni en el grupo de mujeres sanas ni en los de hipertensas normo- o hipercolesterolémicas) con respecto a la dieta basal. Sin embargo, ambos aceites fueron capaces de reducir de manera significativa la concentración plasmática de las lipoproteínas de baja densidad (LDL) en sanas y de aumentar la concentración plasmática de las lipoproteínas de alta densidad (HDL) en los tres grupos experimentales.

Pero lo más significativo de los resultados es que el aceite de oliva virgen, y no el de girasol alto oleico, era capaz de bajar la hipertensión arterial y no sólo en sanas sino que lo hacía, aún cuando no de forma tan drástica, en pacientes normo e hipercolesterolémicos. El mecanismo, no cabía la menor duda, tenía que ver con el intercambio de transportadores sodio-litio en la membrana del eritrocito y sus modificaciones en la composición lipidica de esta membrana y por tanto un efecto sobre la actividad de las proteínas funcionales insertadas en dicha membrana.

7. EFECTOS BENEFICIOSOS DEL ACEITE DE OLIVA EN LA PREVENCIÓN DE OTRAS ENFERMEDADES

La Fundación Española del Corazón ha destacado sus cualidades en el sistema endocrino al mejorar las funciones metabólicas (mejor control de diabetes, disminución de triglicéridos y aumento de colesterol HDL o «bueno», menor obesidad a igual ingesta calórica, menor incidencia de síndrome metabólico). Así, por ejemplo, mejora el funcionamiento del estómago y páncreas, el nivel hepatobiliar y el nivel intestinal, ya que es bien sabido que el aceite de oliva, debido a la gran cantidad de ácido oleico que contiene es coleretico y colagogo, es decir, que tiene un papel importante en el funcionamiento de la vesícula biliar, favoreciendo la secreción de la bilis. También reduce la acidez gástrica y ayuda a la cicatrización de las úlceras.

Hay evidencia, demostrada en los últimos años, de que el aceite de oliva tiene efectos beneficiosos sobre la piel, determinados cánceres (estudios en cáncer de mama y colon y adenocarcinomas inducidos en animales), Incluso hay un estudio a favor del aceite de oliva y la aparición de artritis reumatoide.

8. *BASES CIENTÍFICAS NOVEDOSAS PARA LÍNEAS FUNDAMENTALES DE UNA INVESTIGACIÓN FUTURA*

La composición en ácidos grasos de los aceites comestibles ha sido uno de los principales argumentos para definir el valor nutritivo de estos aceites y de los alimentos que los contienen. Son diversos los estudios que han demostrado una correlación entre los ácidos grasos mayoritarios de la dieta y sus beneficios para la salud. De hecho, la sustitución en la dieta de aceites ricos en ácidos grasos saturados por aceites ricos en ácidos grasos monoinsaturados y ácidos grasos poliinsaturados resulta, por el momento, la mejor estrategia nutricional en aquellas enfermedades cardiovasculares asociadas con el metabolismo lipídico. Y por lo tanto, la producción de aceites con una composición en ácidos grasos mayoritarios definida ha determinado casi en exclusiva todo el esfuerzo de la industria oleícola.

Pero sabemos que los ácidos grasos no se encuentran como tales (libres) en la dieta, sino que se estructuran de manera estable con la molécula de glicerol, formando los TG. En los procesos de digestión y absorción gastrointestinal estos TG se hidrolizan, y después se reesterifican y ensamblan con distintas apolipoproteínas en el enterocito para formar los quilomicrones que pasan vía linfática a la sangre. En sangre, los TG de las lipoproteínas ricas en TG (quilomicrones de origen exógeno y VLDL de origen endógeno) se metabolizan por la acción "selectiva" (hidrólisis preferente de las posiciones 1 y 3) de la lipoproteína lipasa y lipasa hepática; por lo que nuestra hipótesis se basa en la importancia de la distribución de los ácidos grasos en la molécula de glicerol, de la cual dependería la "utilidad metabólica" de los TG (ácidos grasos) de la dieta.

En definitiva, en las líneas fundamentales de una investigación futura lo que se pretende es establecer si la concentración de un(os) TG(s) determinado(s) en un aceite comestible puede tener tanta relevancia como para explicar los efectos biológicos de este aceite; es decir, considerando no sólo importante la composición en ácidos grasos sino también la composición en especies moleculares de TG. La confirmación de esta hipótesis revolucionaría completamente el concepto de valor nutricional de las grasas, y conformaría el desarrollo de técnicas agrícolas de obtención de aceites con una composición en TG de utilidad en el tratamiento nutricional de las dislipidemias en sujetos normales y, en general, de alteraciones metabólicas asociadas a los lípidos (hipertensión, obesidad, diabetes).

Por otra parte las líneas fundamentales de una investigación futura para los componentes menores pasarían por detectar y cuantificar la presencia dichos componentes menores en plasma, desarrollar métodos reproducibles por HPLC y CG para la determinación de estos compuestos matrices y realizarlos en grandes estudios como PREDIMED.

9. BIBLIOGRAFÍA

PERONA, J.S., MARTÍNEZ-GONZÁLEZ, J., SÁNCHEZ-DOMÍNGUEZ, J.M., BADIMON, L., RUIZ-GUTIÉRREZ, V. The unsaponifiable fraction of virgin olive oil in chylomicrons from men improves the balance between vasoprotective and prothrombotic factors released by endothelial cells (2004) Journal of Nutrition, 134 (12), pp. 3284-3289.

ALONSO, Á., RUIZ-GUTIÉRREZ, V., MARTÍNEZ-GONZÁLEZ, M.Á. Monounsaturated fatty acids, olive oil and blood pressure Epidemiological, clinical and experimental evidence (2006) Public Health Nutrition, 9 (2), pp. 251-257.

ESTRUCH, R., MARTÍNEZ-GONZÁLEZ, M.A., CORELLA, D., SALAS-SALVADÓ, J., RUIZ-GUTIÉRREZ, V., COVAS, M.I., FIOL, M., GÓMEZ-GRACIA, E., LÓPEZ-SABATER, M.C., VINYOLES, E., ARÓS, F., CONDE, M., LAHOZ, C., LAPETRA, J., SÁEZ, G., ROS, E. Effects of a Mediterranean-Style Diet on Cardiovascular Risk Factors a Randomized Trial (2006) Annals of Internal Medicine, 145 (1), pp. 1-11.

PERONA J.S., CABELLO-MORUNO, R., RUIZ-GUTIERREZ, V. The role of virgin olive oil components in the modulation of endothelia function. J Nutr Biochem. 2006 Jul;17(7):429-45.

LOS ÚLTIMOS NEANDERTALES EN EL SUR DE IBERIA (GIBRALTAR): HÁBITAT Y REGISTRO PALEOAMBIENTAL

Por el Dr. D Joaquín Rodríguez Vidal,
Catedrático de Geodinámica Externa,
Universidad de Huelva.
Conferencia pronunciada el 12 de Noviembre de 2007

Resumen

El lapso temporal entre hace 50 y 12 Ka fue de una gran importancia para el poblamiento y la supervivencia de los humanos. El cambio climático que experimentó Europa durante el Pleistoceno superior, especialmente entre 50 y 30 Ka, fue brusco y de gran magnitud. Ciertas áreas bien localizadas, de latitudes meridionales (penínsulas de la Europa mediterránea), mantuvieron una importante cubierta de vegetación y bosque templado durante todo este periodo, y actuaron como refugio para muchas especies. En Gibraltar, en la punta más meridional de la Península Ibérica, los eventos climáticos se vincularon con momentos de ocupación o abandono de las cuevas por los neandertales. La no ocupación parece que estuvo relacionada con eventos muy fríos (Heinrich Events-HE), mientras que el hábitat se favoreció con climas templados mediterráneos, más o menos húmedos. La estratigrafía de la Cueva de Gorham, entre 33 y 24 Ka, registra exclusivamente una ocupación Neandertal, con la típica manufactura lítica de tipo Musteriense. La reconstrucción bioclimática se ha realizado de forma cuantitativa, utilizando una combinación de datos ecológicos actuales, a distintas escalas, y comparándola con el registro estratigráfico de plantas y aves del interior de la cueva. Estos datos muestran, más que una distribución bioclimática zonal, un mosaico de vegetación, que aporta al medio una gran riqueza de biodiversidad mediterránea. El paisaje del Pleistoceno superior final fue el resultado de las fluctuaciones climáticas, con distintos escenarios de mayor o menor humedad, pero sin llegar a la aridez.

Abstract

The period 50–12 thousand years ago (kya) was of huge significance for humans. The climatic changes that Europe experienced during the Late Pleistocene, particularly during 50–30 kya, were abrupt and severe. Localized areas in southerly latitudes (southern European peninsulas) maintained a significant cover of humid and warmth-

loving woody vegetation throughout the entire period, and acted as glacial strongholds for many species. At Gibraltar, in the extreme south of Iberian peninsula, events are seen in terms of regular periods of occupation by Neanderthals, interrupted at times that in some cases at least can be related to cool periods associated with Heinrich Events (HE). The stratigraphy of Gorham's Cave, between 33 and 24 ka BP, exclusively records Neanderthal occupation and is characterised by Mousterian technology. The quantitative reconstruction of bioclimate using a combination of multi-scale ecological datasets of present-day distributions of species with fossil plant and bird data derived from cave deposits, show a mosaic of vegetation for the south-western Iberian area. This landscape would reflect the climatic oscillations in the Gibraltar area between humid and dry scenarios, without intensification towards semi-arid.

1. INTRODUCCIÓN

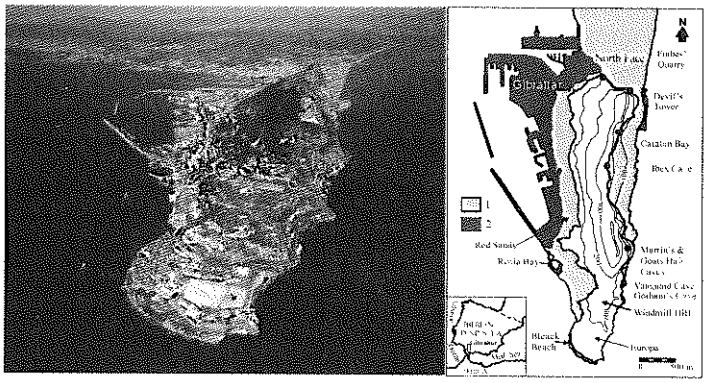
Tradicionalmente (ver todos los topónimos en la figura 1), ya desde mediados del siglo XVIII, Gibraltar ha sido fuente de interesantes hallazgos paleontológicos de época cuaternaria (Currant, 2000), como las descripciones de las brechas óseas de Rosia Bay por John Boddington en 1770. Dentro de estos hallazgos pueden incluirse el descubrimiento del cráneo de un Neandertal adulto en Forbes' Quarry, en 1848 (Busk, 1865), y de un fragmento del cráneo de un niño Neandertal en el cercano abrigo de Devil's Tower (Garrod & al., 1928). Además, los depósitos de varias cuevas han sido objeto de excavaciones durante los últimos 130 años (Stringer & al., 1999) y, en la actualidad, se han iniciado o recomenzado trabajos en las más importantes cavidades del flanco oriental del Peñón, como Rich Sand, Bennett's, Gorham's, Vanguard e Ibex (Barton & al., 1999; Giles & al., 2001; Santiago & al., 2000, Finlayson & al., 2006). Los resultados preliminares de estas investigaciones han sido publicados en la monografía "Neanderthals on the Edge" (Stringer & al., 2000). El Peñón de Gibraltar se confirma, por tanto, como un lugar privilegiado del registro cuaternario mediterráneo, imprescindible en la reconstrucción de la historia paleontológica y paleoclimática del Pleistoceno superior.

2. PALEOGEOGRAFÍA DESDE EL ÚLTIMO INTERGLACIAL

El Peñón calizo de Gibraltar es un marcado hito geográfico (Fig. 1) que ha servido, a lo largo de los tiempos geológicos, como referencia visual, tanto para la fauna como para los humanos en sus viajes migratorios y desplazamientos N-S (intercontinentales) o E-O (intermares). Ha sido, en definitiva, una encrucijada biogeográfica de primera magnitud y así ha continuado a lo largo de los tiempos históricos.

Las evidencias geoarqueológicas y paleoantropológicas encontradas en las cuevas costeras del flanco de levante (Finlayson & al., 2006) y los registros geológicos pleistocenos de todo el Peñón (Rodríguez-Vidal & al., 2004) muestran que su paleogeografía

FIGURA 1
VISTA AÉREA OBLICUA DEL PEÑÓN DE GIBRALTAR. MAPA TOPOGRÁFICO CON LA SITUACIÓN DE LUGARES GEOGRÁFICOS DE REFERENCIA. LEYENDA: 1. DEPÓSITOS GEOLÓGICOS DEL PLEISTOCENO SUPERIOR, 2. TERRENO GANADO AL MAR



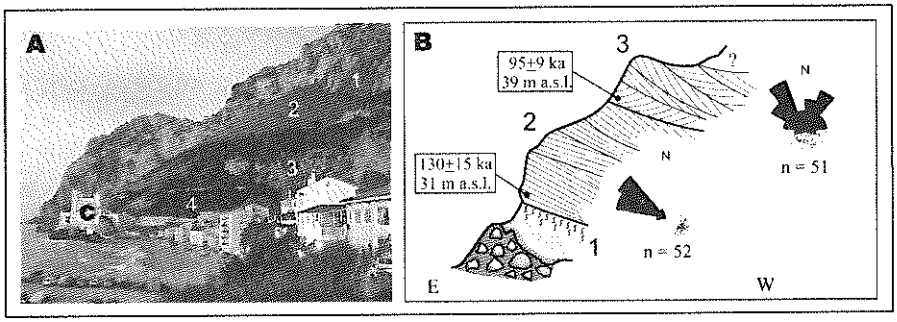
se ha modificado drásticamente en función de los cambios del nivel marino Cuaternario y que eso ha condicionado las migraciones de fauna y la temporalidad de su ocupación. De esa forma, tenemos los siguientes modelos paleogeográficos generales:

- *Peñón-isla*: situación durante los subestadios isotópicos OIS-7a y OIS-5e. En estos subestadios el nivel del mar se encontraba por encima del nivel actual, con cotas cercanas a +6m s.n.m. Durante varios miles de años, el Peñón se vio aislado del continente y la fauna terrestre no tuvo acceso a este reducto insular. Descensos eustáticos intermedios permitieron la entrada de esta fauna, junto con homínidos, por el istmo y corredor costero de poniente hacia las llanuras meridionales (Europa y Windmill Hill). Las bajadas eustáticas glaciales favorecieron la inestabilidad de laderas y frecuentes avalanchas rocosas, con ambiente hostil para los humanos en sus abrigos y cuevas al pie de los acantilados.
- *Peñón-península*: Los neandertales y hombres modernos (Paleolítico superior) habitaron preferentemente zonas con recursos variados y abundantes. Las vías de acceso eran muy cómodas por el corredor de levante. Las cuevas a mayor altitud serían menos frecuentadas y de muy difícil acceso, salvo aquellos lugares escarpados con rampas eólicas (Ibex Cave). Los ocupantes de los grandes llanos de Europa y Windmill Hill (Beefsteak Cave, Genista Caves) serían ocasionales y sólo para la caza de grandes herbívoros, con un acceso por la costa de poniente (Red Sands, Poca Roca Cave) y camino escarpado por la esquina SO (Buenavista y Bleack Beach). El camino a Europa Flats debió de producirse por la vía costera más fácil, es decir, por Bleack Beach y ascenso por el acantilado-rampa de Punta Europa.

3. REGISTRO MORFOSEDIMENTARIO

El Último Interglacial (estadio isotópico 5), desde 130 a 74 Ka (Ka = miles de años), se evidencia en Gibraltar por varios altos niveles marinos, que hoy se observan en varios afloramientos del flanco oriental. Numerosas cuevas previas fueron ampliadas por la acción del oleaje y los depósitos de playa se situaron en su interior o en la base de los cantiles (Rodríguez-Vidal & al., 2007a). Pulsaciones frías intermedias, con descenso relativo del nivel del mar, permitieron el paso de fauna hacia el Peñón y la ocupación de las estrechas llanuras litorales. En este periodo, cálido y húmedo, fueron frecuentes las formaciones de espeleotemas en cuevas, que cementaron y recubrieron los depósitos previos (Rodríguez-Vidal & al., 2004).

FIGURA 2
INTERPRETACIÓN MORFOSEDIMENTARIA DEL DESLIZAMIENTO Y DUNAS EN CATALAN BAY. A. EL PUEBLO DE LA CALETA CON EL HOTEL (C): 1, ESCARPE DE CABECERA DEL DESLIZAMIENTO ROTACIONAL; 2, RAMPA ARENOSA; 3, ESCARPE SECUNDARIO DEL DESLIZAMIENTO; 4, DUNAS DE PIE DE ACANTILADO. B. SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA BASE DE LAS DUNAS CON SUS EDADES OSL, Y DIAGRAMAS EN ROSA Y POLARES DE INCLINACIÓN DE LÁMINAS CRUZADAS DE LAS ARENAS



A partir del estadio isotópico 4 (< 70 Ka), el nivel del mar no vuelve a alcanzar las cotas precedentes, y todo el sector acantilado litoral es abandonado en favor del medio continental. Gibraltar se convirtió, así, en una península permanentemente unida al continente. Geomorfológicamente, fueron frecuentes los movimientos gravitacionales que inestabilizaron las laderas (Catalan Bay, Fig. 2), buscando perfiles más equilibrados, con amplias coberteras de coluviones en permanente evolución que perduraron hasta los 20 Ka (Forbes' Quarry). En las áreas de ensenada (Fig. 2) y en el interior de algunas cavidades penetraron dunas de levante, procedentes de playas próximas, que conforman el actual registro sedimentario (de hasta 20 m de espesor) de la casi totalidad de las cuevas en la costa oriental (Rodríguez-Vidal & al., 2007b).

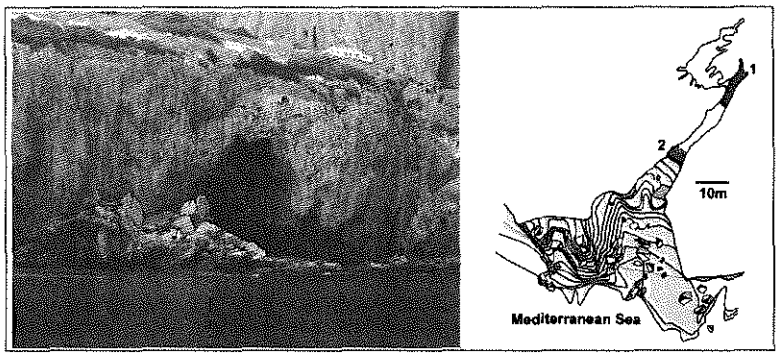
Durante el estadio 3 interglacial (59 a 24 Ka), de bajo nivel marino, se produjo un máximo ascenso relativo, hasta los 20-30 m b.n.m., hace 50-40 ka. La llanura costera se amplió sensiblemente, acompañándose de campos dunares que migraron hacia el

continente, rellenando cuevas (p.e. Gorham's y Vanguard) (Fig. 3) y abrigos (Devil's Tower y Forbes' Quarry) y ascendiendo por rampas de coluviones (Catalan Bay, Fig. 2). Este ambiente de dunas litorales al pie de cuevas y acantilados tuvo su máxima actividad entre 50 y 40 Ka. Parte de estos depósitos han sido conservados por precipitación química de calcita, sobre todo en las cuevas y en algunas laderas encostradas. El principal registro de la ocupación humana en las cuevas del Peñón, corresponde a este estadio interglacial (OIS 3).

Esta llanura costera de amplitud temporal variable, durante los estadios isotópicos 4 y 3 (70-30 Ka), al pie de fuertes acantilados con grandes cuevas de fácil acceso, fue el relieve dominante como hábitat de los Neandertales en la península de Gibraltar (Finlayson & Giles, 2000). Otras cuevas a mayor altitud e inaccesibilidad (p.e. Ibex, Martin's, Goat's Hair), en repisas acantiladas, sirvieron de refugio y defensa a comunidades humanas menos numerosas y, tal vez, desprotegidas.

El Peñón de Gibraltar alberga, por tanto, una amplia secuencia morfosedimentaria, representativa de casi todo el Cuaternario mediterráneo. Su expresión cartográfica y las dataciones absolutas disponibles muestran una rápida y compleja evolución geomorfológica, ligada a fases sucesivas cuaternarias de génesis tectonoeustática (Rodríguez-Vidal & al., 2004).

FIGURA 3
VISTA DESDE EL MAR DE GORHAM'S CAVE. TOPOGRAFÍA DE LA CUEVA Y SITUACIÓN DE LAS ÚLTIMAS CAMPAÑAS DE EXCAVACIONES INICIADAS EN 1997 (1) Y 1991 (2)

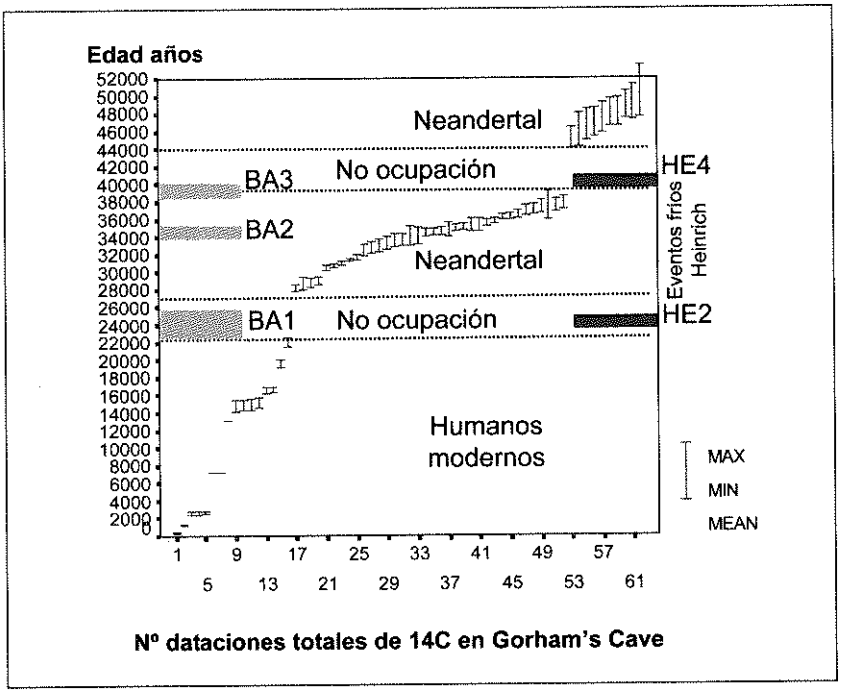


4. EL REGISTRO DE LOS ÚLTIMOS NEANDERTALES

El registro de industria Musteriense, típica de los neandertales euroasiáticos, en las cuevas costeras de Gibraltar, se remonta al inicio del estadio isotópico 5, desde hace unos 120 Ka. Los altos niveles eustáticos de esta época erosionaron y ampliaron la base de estas cuevas marinas y prepararon el hábitat subterráneo de los neandertales. Posteriores y definitivos descensos marinos crearon una amplia llanura costera, cubierta de dunas y zonas húmedas, que se asemejaría al paisaje actual de la zona de Doñana.

La secuencia más completa hasta el presente, y más intensamente excavada, corresponde a la Cueva de Gorham (Fig. 3), que se localiza en la fachada Este del Peñón, y casi al nivel del mar. Las primeras excavaciones fueron realizadas por John Waechter en la década de los 50 del pasado siglo XX. Sus descubrimientos mostraron que fue ocupada durante largos periodos de tiempo en el Paleolítico medio y superior. La parte alta de la estratigrafía mostraba la visita esporádica de marinos fenicios y cartagineses, entre los siglos VIII y III a.C. Las investigaciones más recientes, iniciadas en el año 1991 (Fig. 3 derecha, 2) y retomadas en 1997 (Fig. 3 derecha, 1), han excavado en la zona más interna de la cueva, no trabajada con anterioridad. Las primeras conclusiones de este primer estudio reciente, han confirmado la presencia de neandertales, con hogares de habitación, que perduraron hasta hace sólo unos 28 Ka (Fig. 4), con posibilidad de llegar hasta 24 Ka (Finlayson & al., 2006). Este hallazgo permite situar en la Cueva de Gorham el registro más tardío de ocupación neandertal, en secuencia continua, de todo el mundo; es decir, podríamos hablar de los Últimos Neandertales.

FIGURA 4
PERÍODOS DE OCUPACIÓN HUMANA DE LA CUEVA DE GORHAM, EN FUNCIÓN DE LAS DATACIONES DE RADIOCARBONO. HE, EVENTOS FRÍOS HEINRICH; BA, PERIODOS AMBIENTALES ADVERSOS PARA EL HÁBITAT HUMANO (JIMÉNEZ-ESPEJO & AL., 2007)



5. LA SECUENCIA DE LA CUEVA DE GORHAM

La Cueva de Gorham (Fig. 3) tiene una altura de boca de unos 35 m y conserva, en su interior, una serie estratigráfica de unos 18 m de espesor, ocupando temporalmente los estadios isotópicos (OIS) entre 5 y 1. Esta zona exterior, donde inicialmente se realizaron las primeras excavaciones, estaba formada por una acumulación de arenas eólicas, de tipo duna de pie de acantilado (Rodríguez-Vidal & al., 2007b), cuya morfología de depósito impide la disposición estratigráfica horizontal y dificulta la correcta excavación horizontal de los restos arqueológicos. En cambio, la zona excavada desde 1997 se sitúa en el fondo de la cueva (Fig. 5A), en disposición horizontal y con sedimentos bien compactados, homogeneizados y geoquímicamente bien diferenciados (Tabla I). Hasta ahora, estas excavaciones han alcanzado una profundidad máxima de 2 m y se han diferenciado cuatro niveles.

TABLA I
DISTRIBUCIÓN DE DATACIONES AMS DE LOS NIVELES III Y IV DE LA CUEVA DE GORHAM, CON LA INDUSTRIA LÍTICA RECOLECTADA Y SUS INDICADORES GEOQUÍMICOS.
(*) VALOR PROMEDIO

	Número dataciones AMS <24Ka	Número dataciones AMS >24Ka	Edad más reciente (95%) años BP	Edad más antigua (95%) años BP	Número artefactos musterienses	Número artefactos Pal. superior	Mg/Al*	K/Al*	La/Lu*
Nivel III	8	0	10.800	18.600	0	240	0.285	0,70	117,1
Nivel IV	0	22	23.040	33.340	103	0	0,175	0,555	125,0

Los dos primeros, de arriba hacia abajo, son poco potentes:

a) El Nivel I es equivalente al Nivel (a) de Waetcher (1951, 1964), con ocupación fenicia y cartaginesa.
b) El Nivel II es esporádico y está asociado con el periodo Neolítico.

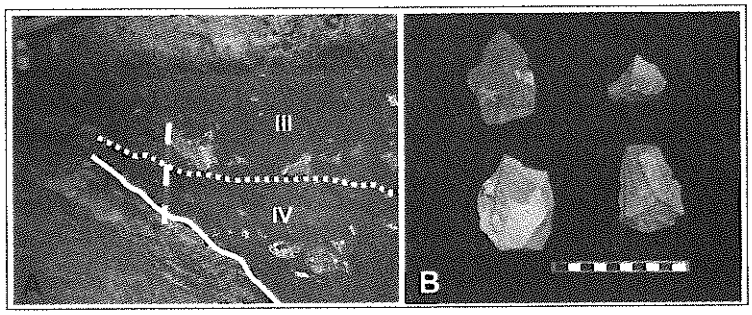
Los niveles más interesantes son los Niveles III y IV (Fig. 5A):

c) El Nivel III pertenece al Paleolítico superior y tiene horizontes del Magdaleniense y Solutrense.
d) El Nivel IV es del Paleolítico medio y posee una industria de tipo Musteriense.

El Auriñaciense y el Gravetiense no están representados en la estratigrafía.

Estos niveles han sido intensamente muestreados (Fig. 4 y Tabla I) para su datación radiocarbónica (AMS) y ofrecen un rango de edades sin calibrar entre 33 y 23 Ka, para el Nivel IV, y entre 18,6 y 10,8 Ka, para el Nivel III, correspondientes a los periodos

FIGURA 5
(A) NIVELES ESTRATIGRÁFICOS III Y IV DE LA ZONA MÁS INTERNA DE LA CUEVA, (B) INDUSTRIA LÍTICA DE TIPO MUSTERIENSE



de ocupación de neandertales y humanos modernos, respectivamente. El lapso temporal intermedio, de unos 4,5 Ka, supone un período de no ocupación humana de la cueva, tal vez motivado por cambios climáticos drásticos, puesto que coincide con momentos fríos (HE 2 en Fig. 4) del Último Glacial.

Durante las excavaciones de Agosto de 2005 se han encontrado, en las galerías más profundas y estrechas, pinturas de tipo Magdaleniense, con un ciervo de marcada cornamenta y pintado en color negro, aun sin fechar.

El análisis polínico y antracológico de la vegetación de los niveles III y IV (Carrión & al., en prensa) muestra una semejanza casi total con una vegetación de tipo termo/meso-Mediterráneo, que indica unas condiciones climáticas templadas, aunque algo más frescas que la actual (Finlayson & al., 2008), con predominio de pino termófilo, olivo y lentisco, y baja proporción de vegetación montana.

Los macromamíferos también están en consonancia con el paleoambiente exterior, principalmente conejo (*Oryctolagus cuniculus*), ibex (*Capra ibex*) y ciervo (*Cervus elaphus*). Caballo (*Equus caballus*), oso (*Bos primigenius*), jabalí (*Sus scrofa*) y foca monje (*Monachus monachus*) aparecen en menos proporción en ambos niveles estratigráficos, junto con algunos carnívoros. La avifauna también es muy rica en especies, típica de hábitat costeros rocoso-acantilado, arenoso y de marisma. Los reptiles y anfibios son típicamente mediterráneos, con veranos cálidos pero disponibilidad de agua dulce permanente en el entorno, que indica una aridez no acusada.

Las especies humanas que habitaron este entorno dispusieron, permanentemente, de unas condiciones climáticas mediterráneas, vegetación muy rica y diversa, y vertebrados de llanuras arenosas, humedales, acantilados y montañas escarpadas.

6. EL REFUGIO CLIMÁTICO DEL SUR DE IBERIA

Los cambios climáticos que experimentó Europa durante el Pleistoceno superior, especialmente entre 50 y 30 Ka, fueron muy abruptos y severos. Estos cambios han

sido detectados principalmente a partir de las secuencias polínicas, que indican modificaciones en la estructura y composición de la vegetación, con oscilaciones entre bosque y medios abiertos. También se han observado estos cambios en la distribución de los mamíferos y los humanos.

Las penínsulas meridionales de Europa mantuvieron, durante el Pleistoceno final, áreas bien localizadas de cobertera vegetal de clima cálido y húmedo, gran diversidad y topografías contrastadas, que les permitieron actuar como refugio para muchas especies, entre ellas las de los homínidos.

Hace 50 Ka, los únicos humanos que vivían en la amplia banda al sur de la zona Paleoártica, excluyendo el norte de África, fueron los neandertales. Sobre los 30 Ka, la banda Paleoártica era exclusiva de ocupación de humanos modernos; los neandertales sólo sobrevivieron en pequeñas bolsadas muy meridionales, refugios climáticos y con gran variedad en recursos alimenticios. En la época del Último Máximo Glacial, hace unos 18 Ka, todos los humanos se desplazaron y ocuparon permanentemente estos refugios meridionales. La posterior deglaciación facilitó la recolonización de la Europa septentrional.

La gran cantidad de fósiles humanos encontrados en Europa, en el lapso temporal entre el Pleistoceno medio tardío y el comienzo del Pleistoceno superior, hasta 35 Ka e incluso los más tardíos de Gibraltar (28 Ka), indican que eran principalmente de neandertales.

Los registros de sondeos realizados en el fondo del Mar de Alborán han proporcionado abundante información sobre las condiciones ambientales, durante esta época, para el sur de la Península Ibérica. Según Jiménez-Espejo & al. (2007) las condiciones más desfavorables para la ocupación humana de este territorio se produjeron en los eventos BA (Fig. 4), de elevado contenido en bario en los sedimentos, aumento del clima frío y árido, entrada de agua fría atlántica y aumento de la actividad eólica procedente de África.

El registro de la ocupación Neandertal en la Cueva de Gorham, según las dataciones de radiocarbono (Fig. 4), se prolongó desde hace al menos 50 Ka hasta 28 Ka. Durante este lapso temporal, correspondiente al estadio isotópico 3, el nivel medio del mar fue muy fluctuante y, de forma general, bastante más bajo que en la actualidad (Siddall & al., 2003), entre – 40 m y –100 m. El relieve del Peñón de Gibraltar constituía, por aquel entonces, una pequeña península montañosa, de entre 500 y 550 m de altitud, pero con una superficie que era de 3 a 7 veces mayor que la actual, debido al bajo relieve de la costa de levante. Desde los actuales acantilados de la Cueva de Gorham hasta las antiguas líneas de costa, la distancia hacia el Este era de entre 2 y 5 Km, formando una extensa llanura cubierta de campos de dunas litorales transgresivas.

La costa rocosa más cercana, para el marisqueo, se situaba hacia el Sur (Punta Europa) y SE, entre 2 y 3 Km de distancia. Hacia los actuales 20 m de profundidad parece localizarse, hacia el Este, el contacto tectónico entre las calizas y dolomías del Peñón con las facies margosas y areniscosas del Flysch, por donde se produjeron surgencias y manantiales de agua dulce que servían de abastecimiento a la fauna del entorno y, posiblemente, como zona de pequeñas lagunas temporales para aves.

El declive de la ocupación neandertal en Gibraltar parece que ha estado vinculado con los eventos BA1 y HE2 (Fig. 4), entre 25,5 y 22,5 Ka, que se relacionan con el tránsito entre los estadios isotópicos 3 y 2. Durante estos momentos, en el Mediterráneo occidental, se produjeron las condiciones ambientales más inhóspitas registradas en los últimos 250 Ka (Martrat & al., 2004). Parece probable, por tanto, que el final del estadio 3 fuese el momento de la definitiva desaparición de los últimos neandertales en el Sur de Iberia, hace unos 24 Ka.

Agradecimientos

A todos los colegas y compañeros que durante los últimos quince años han colaborado en las excavaciones de la Cueva de Gorham y han aportado información de su registro. A los proyectos financiados por el Gobierno de Gibraltar (Gibraltar Cave Project), Unión Europea (PalaeoMed) y Ministerio de Educación y Ciencia español (PaleoStrait). Al pueblo de Gibraltar por su hospitalidad y al gobierno gibraltareño por su permanente apoyo y comprensión.

7. BIBLIOGRAFÍA

BARTON, R.N.E., A.P. CURRANT, Y. FERNANDEZ-JALVO, J.C. FINLAYSON, P. GOLDBERG, R. MACPHAIL, P. PETTITT & C. STRINGER (1999). Gibraltar Neanderthals and results of recent excavations in Gorham's, Vanguard and Ibex Caves. *Antiquity* 73: 13-23.

BUSK, G. (1865). On a very ancient human cranium from Gibraltar. *Report of the 34th Meeting of the British Association for the Advancement of Science, Bath 186*, 91-92.

CARRIÓN, J.S., C. FINLAYSON, N. FUENTES, G. FINLAYSON, S. FERNÁNDEZ, E. ALLUÉ, A. LÓPEZ-SÁEZ, P. LÓPEZ-GARCÍA & P. GONZÁLEZ-SAMPÉRIZ (en prensa). A coastal reservoir of biodiversity for Upper Pleistocene human populations. En C. Finlayson, G. Bailey, J.S. Carrión & J. Rodríguez-Vidal (eds.). The Coastal Shelf in the Mediterranean and Beyond. Corridor and Refugium for Human Populations in the Pleistocene. *Quaternary Science Reviews* Special Volume.

CURRANT, A.P. (2000). A review of the Quaternary Mammals of Gibraltar. En C.B. Stringer, R.N.E. Barton & J.C. Finlayson (eds.). *Neanderthals on the Edge*. Oxbow Books: 201- 205, Oxford.

FINLAYSON, C. & F. GILES (2000). The southern Iberian Peninsula in the Late Pleistocene: geography, ecology and human occupation. En C.B. Stringer, R.N.E. Barton & C. Finlayson (eds.). *Neanderthals on the Edge*. Oxbow Books: 139-154, Oxford.

FINLAYSON, C., F. GILES PACHECO, J. RODRÍGUEZ-VIDAL, D.A. FA, J. M. GUTIERREZ LÓPEZ, A. SANTIAGO, G. FINLAYSON, E. ALLUÉ, J. BAENA PREYSLER, I. CÁCERES, J.S. CARRIÓN, Y. FERNÁNDEZ JALVO, C.P. GLEED-OWEN, F.J. JIMENEZ ESPEJO, P. LÓPEZ, J.A. LÓPEZ SÁEZ,, J.A. RIQUELME, J.A. SÁNCHEZ MARCO, F. GILES GUZMAN, K. BROWN, N. FUENTES, C.A. VALARINO, A. VILLALPANDO, C.B. STRINGER, F. MARTINEZ RUIZ & T. SAKAMOTO (2006). Late survival of Neanderthals at the southernmost extreme of Europe. *Nature* 443: 850-853.

FINLAYSON, G., C. FINLAYSON, F. GILES PACHECO, J. RODRÍGUEZ-VIDAL, J.S. CARRIÓN & J.M. RECIO ESPEJO (2008). Caves as archives of ecological and climatic changes in the Pleistocene – the case of Gorham's Cave, Gibraltar. *Quaternary International* 181: 55-63.

GARROD, D.A.E., L.H.D. BUXTON, G. ELLIOT SMITH & D.M.A. BATE (1928). Excavation of a Mousterian rock-shelter at Devil's Tower, Gibraltar. *Journal of the Royal Anthropological Institute of Great Britain and Ireland* 58: 33-111.

GILES, F., C. FINLAYSON, J. RODRÍGUEZ VIDAL, A. SANTIAGO, J.M. GUTIÉRREZ LÓPEZ, D. FA, E. MATA, G. FINLAYSON & F. GILES GUZMÁN (2001). Referencias a las dataciones en los sistemas kársticos con ocupaciones humanas del Peñón de Gibraltar, *Boletín SEDECK* 2: 86-90.

JIMÉNEZ-ESPEJO, F.J., F. MARTÍNEZ-RUIZ, C. FINLAYSON, A. PAYTAN, T. SAKAMOTO, M. ORTEGA-HUERTAS, G. FINLAYSON, K. IIJIMA, D. GALLEGO-TORRES & D. FA (2007). Climate forcing and Neanderthal extinction in Southern Iberia: insights from a multiproxy marine record. *Quaternary Science Reviews* 26: 836-852.

MARTRAT, B., J.O. GRIMALT, C. LÓPEZ-MARTÍNEZ, I. CACHO, F.J. SIERRO, J.A. FLORES, R. ZAHN, M. CANALS, J.H. CURTIS & D.A. HODELL (2004). Abrupt temperature changes in the Western Mediterranean over the past 250,000 years. *Science* 306: 1762-1765.

RODRÍGUEZ-VIDAL, J., L.M. CÁCERES, C. FINLAYSON, F.J. GRACIA & A. MARTÍNEZ-AGUIRRE (2004). Neotectonics and shoreline history of the Rock of Gibraltar, southern Iberia. *Quaternary Science Reviews* 23: 2017-2029.

RODRÍGUEZ-VIDAL, J., L.M. CÁCERES, M. ABAD, F. RUÍZ & A. MARTÍNEZ-AGUIRRE (2007a). Morphosedimentary evidences of the Last Interglacial Maximum on the coast of Governor's Beach, Gibraltar. *Geogaceta* 42: 107-110.

RODRÍGUEZ-VIDAL, J., L.M. CÁCERES, M. ABAD, F. RUIZ, R. NATHAN, J.L. SCHWENNINGER, C. FINLAYSON, G. FINLAYSON & D. FA (2007). The Catalan Bay cliff-front dune, Gibraltar: a Late Pleistocene palaeoclimatic record in the Western Mediterranean. En J. Lario & P.G. Silva (eds.). *Contribuciones al Estudio del Periodo Cuaternario*: 215-216. AEQUA, Avila.

SANTIAGO, A., J. LARIO, F. GILES, C. FINLAYSON, J.M. GUTIÉRREZ, R. DURELL, I. BRAMBLE, J.P. LATÍN & J. AGUILERA (2000). El depósito Neolítico de Rich Sand's Cave, Punta de Europa, Gibraltar. *Actas del I Congreso Andaluz de Espeleología, Ronda 2000. Ayuntamiento de Ronda*. F.A.E.: 177-183. Sevilla.

SIDDALL, M., E.J. ROHLING, A. ALMOGI-LABIN, CH. HEMLEBEN, D. MEISCHNER, I. SCHMELZER & D.A. SMEED (2003). Sea-level fluctuations during the last glacial cycle. *Nature* 423, 853-858.

STRINGER, C.B., R.N.E. BARTON, A.P. CURRANT, J.C. FINLAYSON, P. GOLDBERG, R. MACPHAIL & P.B. PETTITT (1999). Gibraltar Palaeolithic Revisited: New Excavations at Gorham's and Vanguard Caves 1995-7. En W. Davies & R. Charles (eds.), *Dorothy Garrod and the Progress of the Palaeolithic – Studies in the Prehistoric Archaeology of the Near East and Europe*. Oxbow Books: 84-96, Oxford.

STRINGER, C.B. (2000). Gibraltar and the Neanderthals 1848-1998. En C.B. Stringer, R.N.E. Barton & J.C. Finlayson (eds.). *Neanderthals on the Edge*. Oxbow Books: 133-137, Oxford y Oakville.

WAECHTER, J. D'A (1951). Excavations at Gorham's Cave, Gibraltar. *Proc. Prehist. Soc.* 17: 83-92.

WAECHTER, J. D'A (1964). The excavations at Gorham's Cave, Gibraltar, 1951-1954. *Bull. Inst. Archaeol. London* 4: 189-221.

MONSTRUOS HOLOMORFOS Y OPERADORES CON COMPORTAMIENTO CAÓTICO FRONTERIZO

Por la Dra. Dª María del Carmen Calderón Moreno,
Premio para Investigadores Jóvenes del año 2006
de la Real Academia Sevillana de Ciencias.
Conferencia pronunciada el 19 de Noviembre de 2007

1. MONSTRUOS HOLOMORFOS

En 1929 Birkhoff [15] construyó una función entera f con trasladadas universales, es decir, una $f \in H(\mathbb{C})$ tal que para cualquier compacto K con complemento conexo y cualquier función $g \in A(K) := H(K^0) \cap C(K)$ –donde K^0 denota el interior de K– existe una sucesión $(a_n) \subset \mathbb{C}$ tal que $a_n \to \infty$ $(n \to \infty)$ y $f(z + a_n) \to g(z)$ uniformemente en K. Hemos denotado, como es usual, por $\mathbb{C}$ el plano complejo, por $H(G)$ el espacio de funciones holomorfas en una región (= abierto conexo) $G \subset \mathbb{C}$, y por $C(B)$ el espacio de las funciones continuas en un subconjunto $B \subset \mathbb{C}$. Este clásico resultado se considera el primer ejemplo dentro de la teoría de la universalidad e hiperciclicidad, la cual ha experimentado un gran desarrollo a lo largo de las dos últimas décadas. Recordemos que, dados dos espacios topológicos X, Y y una familia $T_i : X \to Y$ $(i \in I)$ de aplicaciones continuas, un elemento $x \in X$ se dice *universal* (respecto de (T_i)) si su órbita $\{T_i x : i \in I\}$ es densa en Y. La familia (T_i) se dirá *universal* si posee elementos universales, y se dirá *densamente universal* si el conjunto $U((T_i))$ de elementos universales es denso en X. Si $T : X \to X$ es una autoaplicación continua, diremos que T es *universal* si la sucesión de iteradas $(T^n = T \circ \cdots \circ T)$ es universal. Así pues, la teoría de la universalidad entra dentro de la línea de investigación de la dinámica de autoaplicaciones continuas. El nombre "hipercíclico" se usa como sinónimo de "universal" cuando X, Y y las T_i son lineales. Observemos que en el caso $I = \mathbb{N} = \{1, 2, 3, \ldots\}$ el espacio de llegada Y debe ser separable. Según este concepto, el teorema de Birkhoff nos asegura que la familia de operadores $\{C_{\tau_a} : H(\mathbb{C}) \to H(\mathbb{C})\}_{a \in \mathbb{C}}$, dada por $C\tau a\, f(z) = f \circ \tau_a(z) = f(z + a)$, es universal. En 1984 Duyos-Ruiz [24] probó usando métodos de Análisis Funcional que, de hecho, existe un conjunto residual (= su complemento es de primera categoría) de funciones enteras universales en el sentido de Birkhoff, ver también [27], [28]. Funciones enteras universales para la traslación con propiedades adicionales fueron construidas a partir de 1976 por Blair, Rubel y Luh (ver [16], [17], [37], [39], [40], [41]). Remitimos al lector interesado a la referencia [29], que es un excelente survey, actualizado hasta 1999, para consultar conceptos y resultados acerca de universalidad e hiperciclicidad.

El teorema de Birkhoff también puede considerarse como un resultado de existencia de funciones enteras con un comportamiento salvaje en el infinito, único punto frontera de $\mathbb{C}$ considerado como subconjunto del plano extendido $\mathbb{C}_\infty$. Del mismo modo puede interpretarse un resultado de Heins [30] de 1955 sobre existencia de un producto de Blaschke $B(z)$ y una sucesión $(x_n) \subset [0, 1)$ tal que la sucesión (B o φ_n) es densa en la bola unidad de $H\infty$:= {funciones holomorfas acotadas en el z+xn disco unidad $\mathbb{D}$} con la topología uniforme local, siendo

$$\varphi_n(z) = \frac{z+xn}{1 + x_n z}$$

En 1979 dicho resultado fue 1+xnz extendido por Chee [22] a la bola unidad y al polidisco de $\mathbb{C}^N$. A finales de los años 70 Luh estudia la existencia de funciones con un comportamiento caótico en abiertos más generales, ver [34], [35], [36].

En 1985 Luh [38] demuestra el siguiente sorprendente resultado: Si $G \subset \mathbb{C}$ es un subconjunto abierto con componentes simplemente conexas tal que $G \neq \mathbb{C}$, entonces existe una función con $f \in H(G)$ las siguientes propiedades de universalidad:

a) Para todo punto frontera t $\in \partial G$, todo compacto K con complemento conexo y toda función g $\in A(K)$, existe una sucesión de transformaciones lineales afines $\{\tau_n(z) = a_n z + b_n\}$ con $\tau_n(K) \subset$ G para todo $n \in \mathbb{N}$ y $\tau_n(z) \to t$ $(n \to \infty)$ uniformemente en K tal que $f(\tau_n(z)) \to$ g(z)$(n \to \infty)$ uniformemente en K.
b) Cada derivada y cada antiderivada $f^{(j)}$ $(j \in \mathbb{Z})$ de f tiene el comportamiento salvaje en la frontera descrito en (a).

Luh llamó a tales funciones "monstruos holomorfos" y probó la existencia de un conjunto denso de ellos. Nosotros los llamaremos Luh-monstruos. El consideró regiones $G \neq \mathbb{C}$, de modo que la frontera ∂G de G en $\mathbb{C}$ es no vacía. De este modo la propiedad de aproximación expresada en la definición es equivalente para cualquier antiderivada. En el caso general que consideraremos aquí, incluimos el caso $G = \mathbb{C}$ y ∂G denotará la frontera en el plano extendido. En tal caso, si G es una región, hay que fijar un punto $a \in G$ para definir las antiderivadas (si G es acotada, no hay variación en las definiciones). Las pruebas de los diversos resultados serían análogas sin más que usar distancias cordales. Utilizando resultados de Tomm y Trautner [52] y teoremas de aproximación de Runge y Mergelyan (ver [26]) y de Luzin, Luh prueba que los Luh-monstruos f cumplen además las dos siguientes propiedades:

a) Para cada punto $t \in \partial G$, cada abierto $\Omega \subset \mathbb{C}$ acotado con componentes simplemente conexas y cada $g \in H(\Omega)$, existe una sucesión de transformaciones lineales afines $\{\tau_n(z) = a_n z + b_n\}$con $\tau_n(\Omega) \subset G$ $(n \in \mathbb{N})$ y $\tau_n(z) \to t$ $(n \to \infty)$ uniformemente en Ω tal que $f(\tau_n(z)) \to g(z)$ $(n \to \infty)$ uniformemente en compactos de Ω.
b) Para cada punto $t \in \partial G$, cada S $\subset \mathbb{C}$ medible-Lebesgue acotado y cada $g : S \to \mathbb{C}\infty$ medible-Lebesgue existe una sucesión de transformaciones lineales afines $\{\tau_n(z) = a_n z + b_n\}$ con $\tau n(S) \subset G$ $(n \in \mathbb{N})$y $\tau_n(z) \to t$ $(n \to \infty)$ uniformemente en S tal que $f(\tau_n(z)) \to g(z)(n \to \infty)$ en casi todo S.

Grosse-Erdmann probaría poco después [28] que el conjunto de Luh-monstruos es de hecho residual en $H(G)$, y que la propiedad que los define equivale a la que se acaba de dar para abiertos acotados Ω tomando sólo $\Omega = \mathbb{D}$.

Antes de introducirnos en el comportamiento caótico a través de operadores, vamos a comentar algunos resultados relacionados. Recientemente Luh, Martirosian y Müller ([43], [44]) han estudiado funciones con series de Taylor lagunares con propiedades de comportamiento salvaje, y Schneider [50] ha obtenido monstruos univalentes lejos de la frontera. Comportamientos arbitrarios en sólo parte de la frontera del dominio son estudiados en [45] y [46]. En el marco de las funciones meromorfas anotamos que Kanatnikov ([31], [32]) consiguió ciertas propiedades de comportamiento fronterizo salvaje, y recientemente Luh y Martirosian [42] han estudiado propiedades sobre su crecimiento.

2. *OPERADORES OMNIPRESENTES Y FUERTEMENTE OMNIPRESENTES*

La propiedad de "monstruosidad" puede expresarse via unos *cluster sets* especiales, que el propio Luh consideró. Recordemos primero el concepto clásico de cluster set (para un estudio detallado, ver [23] y [49]) $S(f, t)$ de una función $f \in H(G)$ en un punto frontera t:

$$S(f, t) := \{w \in \mathbb{C}\infty : \text{existe } (z_n) \subset G \text{ con } z_n \to t \text{ y } f(z_n) \to w \ (n \to \infty)\}.$$

Tal cluster set se dice "maximal" cuando es igual a $\mathbb{C}_\infty$. A partir de ahora, dado cualquier $A \subset \mathbb{C}$, denotaremos por $LT(A)$ el conjunto de todas las transformaciones lineales afines $\tau(z) = az + b$ tales que $\tau(\mathbb{D}) \subset A$. Se denomina *cluster set generalizado* de f en t al conjunto

$$\tilde{S}(f, t) = \{g \in H(\mathbb{D}) : \text{existe una sucesión } (\tau_n) \subset LT(G) \text{ tal que } \tau_n(z) \to t \text{ uniformemente en } \mathbb{D} \text{ y } f \circ \tau_n \to g \text{ en } H(\mathbb{D})\}.$$

Por tanto, un Luh-monstruo es una función f tal que ella y todas sus derivadas y antiderivadas tienen cluster set generalizado maximal –es decir, igual a $H(\mathbb{D})$– en cada punto frontera.

Luh dio una prueba constructiva de la existencia de monstruos, mientras que Grosse-Erdmann demostró la residualidad del conjunto de Luh-monstruos usando la universalidad de ciertas familias de operadores de composición-derivación-antiderivación. Veremos que es posible extender ampliamente los resultados anteriores utilizando la teor´ıa de operadores.

Denotamos por $O(\partial G)$ el conjunto de abiertos de $\mathbb{C}\infty$ que cortan la frontera de la región G. En 1992 Bernal [1] introduce el siguiente concepto. Se dice que un operador (= autoaplicación continua, no necesariamente lineal) $T : H(G) \to H(G)$ es omnipresente (OP) cuando existe un conjunto residual de funciones $f \in H(G)$ tales que $S(Tf, t)$ es maximal para todo $t \in \partial G$. Se prueba que T es OP si y sólo si para cada $V \in O(\partial G)$ y cada

abierto no vacío $W \subset \mathbb{C}$, el conjunto

$$\{f \in H(G) : \text{existe } z \in V \cap G \text{ con } Tf(z) \in W\}$$

es denso en $H(G)$. En [1] se muestra que dada cualquier región G cada operador derivada D^N ($N \in \mathbb{N}_0 := \mathbb{N} \cup \{0\}$) es OP, así como cada operador integral de Volterra de primera especie

$$V_\varphi f(z) = \int_a^z f(t)\varphi(z, t)\, dt,$$

donde ahora G es simplemente conexa, $a \in G$, $\varphi : G > G \to \mathbb{C}$ es una función holomorfa de dos variables no idénticamente nula, y la integral está tomada a lo largo de cualquier arco rectificable en G que una a con z. En particular, cada operador antiderivada D_a^{-N}($N \in \mathbb{N}, a \in G$), donde $D_a^{-N} f$ es la única antiderivada F de orden N de f tal que $F^{(k)}(a)=0$($k = 0,\ldots,N-1$), es OP. Esto se deduce de la representación integral

$$D_a^{-N} f(z) = \int_a^z f(t) \frac{(z-t)^{N-1}}{(N-1)!} f(t)dt \qquad (f \in H(G)).$$

Observemos que la omnipresencia de los operadores D^N y D_a^{-N} se deduce del resultado de Grosse a Erdmann [28] expuesto anteriormente, aunque los métodos de obtención son diferentes.

En 2000 Bernal y la autora [7] (ver también [19]) introducen las nociones de "*T -monstruo*" y de operador "fuertemente omnipresente", ver Definición 2.1. Con la introducción de técnicas del Análisis Funcional y de la Teoría de Operadores, se obtendrá una extensión efectiva de los resultados de Luh, haciendo innecesaria la aproximación constructiva.

Definición 2.1. Sea $T : H(G) \to H(G)$ un operador, no necesariamente lineal.

a) Se dice que una función $f \in H(G)$ es un monstruo holomorfo cuando $S(f, t)$ es maximal para todo $t \in \partial G$.
b) Se dice que una función $f \in H(G)$ es un T -monstruo cuando Tf es un monstruo holomorfo.
c) Se dice que T es fuertemente omnipresente (SOP) cuando el conjunto $M(T)$ de T -monstruos es residual.

Por tanto, si G es simplemente conexa y fijamos un punto $a \in G$, un Luh-monstruo es una función que es simultáneamente un D^N-monstruo para todo $N \geq 0$ y un D^{-N} -monstruo para todo $N \geq 1$. Notemos que un I-monstruo (I = el operador identidad) es simplemente un monstruo holomorfo. Se prueba que T es SOP si y sólo si para toda $g \in H(\mathbb{D})$, todo $\varepsilon > 0$, todo $r \in (0, 1)$ y todo $V \in O(\partial G)$, el conjunto

$$U(T, g, \varepsilon, r, V) := \{f \in H(G) : \text{existe } \tau \in LT(V \cap G) \text{ tal que } |(Tf)(\tau(z)) - g(z)| < \varepsilon \text{ para todo } z \in r\bar{\mathbb{D}}\}$$

es denso en H(G). Esta propiedad es más fácil de manejar en las demostraciones, y se deduce de la igualdad

$$M(T) = \bigcap_{i,k,l} U\left(T, gi, \frac{1}{l}, 1 - \frac{1}{l}, B(t_k, \frac{1}{l})\right),$$

donde $\{g_i\}$, $\{t_k\}$ son respectivamente subconjuntos densos y numerables de $H(\mathbb{D})$y ∂G, ver [7, Theorem 2.2].

Con nuestra terminología, Grosse-Erdmann había probado de hecho que los operadores derivada y antiderivada son fuertemente omnipresentes.

Hemos de decir que si bien todo operador SOP es OP, el recíproco es falso. Basta considerar el operador en $H(\mathbb{D})$ dado por $Tf = f(0)e^{\varphi}$, donde φ es un monstruo holomorfo fijo; observemos que tal T es incluso lineal, siendo el conjunto de sus T -monstruos vacío.

3. EJEMPLOS DE OPERADORES FUERTEMENTE OMNIPRESENTES

Consideremos en primer lugar los operadores diferenciales lineales con coeficientes constantes, de orden finito o infinito. Una función entera

$$\Phi(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$$

se dice que es "de tipo exponencial" si y sólo si existen de dos constantes positivas A, B tales que $|\Phi(z)| \leq Ae^{B|z|}$ para todo $z \in \mathbb{C}$; equivalentemente, $\limsup_{n\to\infty} (n!|a_n|)^{1/n} = 0$. Se dice que si $\Phi(z)$ es "de tipo subexponencial" si y sólo si dado $\varepsilon > 0$ existe una constante $A = A(\varepsilon) > 0$ tal que $|\Phi(z)| \leq Ae^{\varepsilon|z|}$ para todo $z \in \mathbb{C}$, o equivalentemente, $\limsup_{n\to\infty} (n!|a_n|)^{1/n} = 0$. Se tiene que si $\Phi(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$ es de tipo subexponencial entonces $\Phi(D) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n D^n$ define un operador en $H(G)$, donde G es cualquier región de $\mathbb{C}$. En el caso $G = \mathbb{C}$ basta que Φ sea de tipo exponencial.

En 1999 Bernal [4] introduce los operadores antidiferenciales de orden infinito. Sea G una región simplemente conexa, $a \in G$ y $\Delta(a, G) := \sup_{z\in G} \inf\{r > 0: a \text{ está en la componente conexa de } B(a, r) \cap G \text{ que contiene a } z\}$ (en [2], [20] se anotan algunas propiedades de este indicador geométrico).

Sea $\Psi(z) := \sum_{n=1}^{\infty} a_n z^n$ una serie formal de potencias con

$$\limsup_{n\to\infty} (|a_n|/n!)^{1/n} \leq \frac{1}{\Delta(a, G)}$$

Entonces $\Psi(D_a^{-1}) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n D_a^{-n}$ define un operador en $H(G)$.

Es natural plantearse si, además de D^n y D_a^{-n} , hay otras clases de operadores fuertemente a omnipresentes. Recientemente, Bernal y la autora [7] han probado que si $G \subset \mathbb{C}$ es una región cualquiera y Φ es una función entera no idénticamente nula de tipo

subexponencial, entonces $\Phi(D)$ es SOP. Además, si G es simplemente conexa, h es una función entera no constante de tipo exponencial, $a \in G$ y $\lambda \in \mathbb{C}$, entonces el operador integral de Volterra de segunda especie dado por

$$Tf(z) = \lambda f(z) + \int_a^z f(t)h(z-t)\,dt$$

es SOP. En particular, si $\Psi(z)$ es holomorfa en algún entorno del origen, se tiene que $\Psi(D_a^{-1})$ es SOP. En cuanto al operador T anterior, la técnica de la prueba del resultado anterior consiste en un troceamiento del arco de integración cerca y lejos de la frontera junto con el uso de propiedades del operador de Laplace, mientras que la prueba de la fuerte omnipresencia de $\Phi(D)$ utiliza de modo crucial el teorema de Malgrange–Ehrenpreis sobre sobreyectividad de cada operador $\Phi(D)$, cfr. [25] y [47].

Posteriormente, Bernal, Grosse-Erdmann y la autora [10] han logrado mejorar los resultados anteriores. En concreto, se consigue eliminar la restricción de que el operador de Volterra tenga un núcleo que dependa de la diferencia de las dos variables, pudiendo ser ahora cualquier $\varphi(z, t)$ no idénticamente nula. La técnica empleada es clásica en Teoría de Operadores y consiste en probar que un cierto operador integral asociado –definido sobre el espacio de las funciones continuas en $\overline{\mathbb{D}}$ y holomorfas en $\mathbb{D}$ que se anulan en un punto de la circunferencia– es invertible, para lo cual basta probar a su vez que otro cierto operador es nilpotente. También se muestra que es posible realizar una perturbación del operador de Volterra por operadores diferenciales. Específicamente, se obtiene:

Teorema 3.1. *Sean $G \subset \mathbb{C}$ una región simplemente conexa, $a \in G$, $\varphi : G \bullet G \to C$ una función holomorfa con respecto a ambas variables y an $(n = 0, \ldots, N)$ funciones holomorfas en G, de modo que alguna de las funciones a_N, φ es no idénticamente nula. Entonces el operador $T : H(G) \to H(G)$ definido como*

$$Tf(z) = \sum_{n=0}^{N} a_n(z)(D^n f)(z) + V_\varphi f(z) \quad (z \in G)$$

es fuertemente omnipresente.

En particular, también es SOP cada operador no nulo de la forma $P(D) + \psi(D_a^{-1})$, donde P es a un polinomio y $\psi(D_a^{-1})$ un operador antidiferencial. En [10] se demuestra que los papeles pueden a intercambiarse, es decir, cada operador no nulo de la forma $\Phi(D) + P(D_a^{-1})$, con Φ una función a entera de tipo subexponencial, también es SOP. Sin embargo, no se ha conseguido resolver el caso en que los dos sumandos tienen orden infinito, es decir, ignoramos si $\Phi(D) + \Psi(D_a^{-1})$ es SOP. No a obstante, tal operador es OP, ver Sección 6.

4. CONDICIONES SUFICIENTES DE FUERTE OMNIPRESENCIA

En [11], Bernal, Grosse-Erdmann y la autora han investigado condiciones generales para la fuerte omnipresencia de un operador. Utilizando el Teorema de la Aplicación Abierta, obtenemos en primer lugar que para cualquier par T, S de operadores sobre $H(G)$ con T fuertemente omnipresente y S lineal y sobreyectivo se tiene que su composición TS es SOP. En particular, considerando $T = I$, se deduce lo siguiente.

Teorema 4.1. *Todo operador lineal y sobreyectivo es fuertemente omnipresente.*

Una pregunta natural es si de la existencia de un T-monstruo se deduce que T es SOP. La respuesta es negativa.

Ejemplo 4.2. Consideremos el operador T sobre $H(\mathbb{D})$ dado por

$$Tf(z)= \psi\Big(\frac{z}{1+|f(0)|}\Big),$$

donde ψ es un monstruo holomorfo fijo sobre $\mathbb{D}$. Entonces $M(T)= \{f \in H(D): f(0) = 0\}$, que es no vacío, pero es sólo de primera categoría. Observemos que T es no lineal.

Hace falta pues alguna condición adicional para garantizar la fuerte omnipresencia. Para ello en [11] se define el siguiente nuevo concepto (cfr. [9] para una modificación conveniente).

Definición 4.1. Se dice que un operador T sobre $H(G)$ es localmente estable (cerca de la frontera) si y sólo si para cada compacto $K \subset G$ existe un compacto $M \subset G$ con la propiedad de que para cada bola cerrada $B \subset G \setminus M$, cada $f \in H(G)$ y cada $\varepsilon > 0$ existen un compacto de complemento conexo $S \subset G \setminus K$ y un $\delta > 0$ tales que

$$g \in H(G), |f - g| < \delta \text{ en } S \Rightarrow |Tf - Tg| < \varepsilon \text{ en } B.$$

Por ejemplo, cada operador diferencial $\Phi(D)$ es localmente estable: usar las desigualdades de Cauchy y escoger $M = K$ para cada compacto K; como S basta tomar una bola de radio algo mayor que el de la bola B.

Se tiene entonces (ver [11, Theorem 2.6]) que si $M(T) = \varnothing$ y T es localmente estable entonces T es SOP. Sin embargo, el caso lineal queda sin resolver.

Problema 4.3. ¿Es T SOP si T es lineal y $M(T) = \varnothing$?

Podría pensarse que debe haber una estrecha relación entre fuerte omnipresencia y densidad del rango del operador. Sin embargo, esto no es así, pues basta considerar el operador D_a^{-1} que es lineal y SOP pero no tiene rango denso. Se pueden ofrecer incluso ejemplos más patológicos:

Ejemplo 4.4. Sea φ un monstruo holomorfo fijo sobre $H(\mathbb{D})$. Definimos el operador $T : H(\mathbb{D}) \to H(\mathbb{D})$ como

$$f \in \mathrm{H}(\mathbb{D}) \to Tf = f(0)\varphi.$$

Entonces T es lineal y SOP, pero su imagen tiene dimensión uno.

Tampoco podemos asegurar que un operador con rango denso sea fuertemente omnipresente; es suficiente considerar el operador T sobre $H(\mathbb{D})$ dado por $Tf(z) = f(z/2)$. Sin embargo, en relación con este problema, en [11] se consigue una respuesta utilizando un tipo de densidad fronteriza.

Teorema 4.5. *Sea T un operador sobre $H(G)$ que verifica las dos condiciones siguientes:*

a) T tiene "rango localmente denso en alguna parte" (cerca de la frontera), es decir, para cada abierto $V \in \mathrm{O}(\partial G)$ existe una bola abierta $U \subset G \cap V$ tal que la aplicación restricción

$$T_U : f \in H(G) \to (Tf)|_U \in H(U)$$

tiene rango denso.

b) T es localmente estable cerca de la frontera.

Entonces T es fuertemente omnipresente.

Para referencias posteriores, fijamos una noción relacionada. Se dice que un operador $T : H(G) \to H(G)$ tiene *rango localmente denso* (cerca de la frontera) si y sólo si existe un compacto $K \subset G$ tal que T_U tiene rango denso para cada bola abierta $U \subset G \setminus K$. Observemos que si T tiene rango denso entonces tiene rango localmente denso, y que si T tiene rango localmente denso entonces tiene rango localmente denso en alguna parte.

Por ejemplo, cada operador $\Phi(D)$ tiene rango localmente denso, debido al Teorema de Malgrange– Ehrenpreis. Usando el teorema anterior, se obtiene de nuevo que $\Phi(D)$ es SOP si Φ es entera no nula de tipo subexponencial. Puede también probarse que cada operador D_a^{-N}tiene rango localmente a denso.

Una cuestión pendiente, sobre la que volveremos en la Sección 7, es la siguiente. Por definición, un operador fuertemente omnipresente es aquél bajo cuya acción se genera una "gran cantidad" –en sentido topológico– de monstruos. ¿Bajo qué condiciones se puede asegurar que existe también una gran cantidad de monstruos en sentido algebraico, en concreto, una variedad lineal densa de monstruos? Esto no puede conseguirse en general. Por ejemplo, el operador sobre $H(\mathbb{D})$ dado por $Tf = f(0)\varphi$, considerado en un ejemplo anterior, es SOP, pero no es difícil probar que $\mathcal{M}(T)$ no contiene variedades lineales de dimensión > 1.

5. OPERADORES DE COMPOSICIÓN Y DE MULTIPLICACIÓN

Diversas variantes del último teorema de la sección anterior son usadas en [11] para caracterizar la fuerte omnipresencia de operadores clásicos, como son los operadores de composición, de superposición y de multiplicación. Recordemos que, dada una función $\varphi \in H(G)$ con $\varphi(G) \subset G$, se define el operador $C\varphi$ de composición (a la derecha) generado por φ como $C\varphi : f \in H(G) \to f\ \varphi \in H(G)$, mientras que el operador de multiplicación $M\varphi$ es el dado por $\underline{M}\varphi : f \in H(G) \to \varphi f \in H(G)$. Ambos son lineales. Sin embargo, dada una función entera φ, el operador de superposición o de composición a izquierda $L\varphi : f \in H(G) \to \varphi \circ f \in H(G)$, no es lineal, salvo en casos triviales.

En cuanto al operador $C\varphi$, se tiene que es SOP siempre que la función φ "no olvide" la frontera de G. Específicamente, se tiene el siguiente resultado, ver [11, Theorem 3.1].

Teorema 5.1. Las siguientes condiciones son equivalentes:

a) El operador $C\varphi$ es fuertemente omnipresente.
b) El conjunto $\mathcal{M}(C\varphi) \neq \emptyset$
c) Para cada abierto $V \in O(\partial G)$ el conjunto $\varphi(V \cap G)$ es no relativamente compacto en G.

En el caso particular $G = \mathbb{C}$, la condición (c) se reduce a decir que φ no es constante. Una aplicación de este resultado nos permite asegurar que dada cualquier sucesión (φ_n) de funciones enteras no constantes siempre existe alguna función entera f tal que $f \circ \varphi_n$ es un monstruo holomorfo, para todo $n \in \mathbb{N}$.

Respecto del operador de multiplicación $M\varphi$, una aplicación directa del Teorema 4.5 nos lleva a que es SOP si y sólo si φ no es idénticamente nula.

En cuanto al operador de superposición, obtenemos la siguiente caracterización.

Teorema 5.2. Las siguientes condiciones son equivalentes:

a) El operador $L\varphi$ es fuertemente omnipresente.
b) El conjunto $M(L\varphi) \neq \emptyset$
c) La función φ tiene una "inversa aproximada por la derecha", es decir, existe una sucesión $(fn) \subset H(\mathbb{C})$ tal que $\varphi(fn(z)) \to z$ $(n \to \infty)$ en $H(\mathbb{C})$.

Sin embargo, queda abierto el siguiente problema.

Problema 5.3. Caracterizar, en términos sólo de φ, las funciones enteras φ tales que $L\varphi$ es SOP.

Comentamos al respecto que la inyectividad es suficiente pero no necesaria, mientras que la sobreyectividad es necesaria –debido al teorema de Hurwitz– pero no suficiente. Para ver esto último basta considerar la función $\varphi\ (z)\ z^2$ y aplicar el teorema de Rouché.

Este ejemplo nos muestra también que funciones enteras muy sencillas no tienen inversa aproximada por la derecha, sin embargo podemos asegurar que existe una clase amplia de funciones que sí cumplen tal condición, por ejemplo cada función φ universal en el sentido de Birkhoff –esto es, tal que $\{\varphi(z + a)$: $a \in \mathbb{C}\}$es denso en $H(\mathbb{C})$–. En particular lo mismo es válido para cualquier monstruo holomorfo φ en $\mathbb{C}$, y se puede asegurar que existe un conjunto residual de funciones $f \in H(\mathbb{C})$ tales que $\varphi \circ f$ y $f \circ \varphi$ son monstruos holomorfos. En contraste con todo lo anterior, se demuestra en [1] que $L\varphi$ es OP si y sólo si φ no es constante.

6. OPERADORES CON IMÁGENES DENSAS POR DOQUIER

Podemos adoptar otro punto de vista a la hora de estudiar el comportamiento caótico fronterizo de funciones analíticas bajo la acción de ciertos operadores. Es obvio que si $A \subset G$ es relativamente compacto y $f \in C(G)$ entonces $f(A)$ no es denso en $\mathbb{C}$. Sabemos, por un conocido resultado de interpolación de Weierstrass, que dada una sucesión de puntos distintos $(z_n) \subset G$ sin puntos de acumulación en G y dada una sucesión cualquiera $(w_n) \subset \mathbb{C}$, existe una función $f \in H(G)$ tal que $f(z_n) = w_n$ para todo $n \in \mathbb{N}$. Extrayendo una sucesión (z_n) de un subconjunto $A \subset \mathbb{C}$ no relativamente compacto y escogiendo una sucesión (w_n) densa en $\mathbb{C}$, obtenemos la existencia de una función $f \in H(G)$ tal que $f(A)$ es denso en $\mathbb{C}$. Sin embargo, en [3] obtenemos mucho más; demostramos allí que si $A \subset G$ es no relativamente compacto entonces existe un subconjunto residual de funciones $f \in H(G)$ tales que, para todo $j \in \mathbb{N}_0$, $f^{(j)}(A)$ es denso. En 2002 [21] mejoramos este resultado y lo extendemos a cada operador diferencial $\Phi(D)$, con Φ entera no nula de tipo subexponencial (exponencial) si $G \neq \mathbb{C}$ (si $G = \mathbb{C}$, respectivamente). También lo extiende, en el caso de que la región G sea simplemente conexa, al un operador integral $V\varphi$ de Volterra de primera especia, donde $\varphi(z, t)$ cumple que para cada $A \subset G$ no relativamente compacto y para cada compacto $K \subset G$ existen $z \in A \backslash K$ y $t \in G$ tales que $\varphi(z,t) \neq 0$, lo cual se cumple en particular para un operador antidiferencial $\Psi(D_a^{-1})$ no idénticamente nulo. Incluso se cumple la propiedad para la perturbación $\Phi(D) + V\varphi$, siempre que o bien $\Phi \neq 0$ o bien φ cumpla la condición anteriormente dada. Estos resultados nos conducen (ver [8]) a introducir el siguiente concepto.

Definición 6.1. Un operador T sobre $H(G)$, no necesariamente lineal, tiene imágenes densas por doquier, o es un *DI-operador*, cuando el conjunto

$$M(T,A) := \{g \in H(G): (Tg)(A) \text{ es denso en } \mathbb{C}\}$$

es residual en $H(G)$, para cada $A \subset G$ no relativamente compacto.

Es fácil ver que cada *DI-operador* es OP, y por tanto cada operador no nulo de la forma $\Phi(D) + \Psi(D_a^{-1})$ es OP. Sin embargo, si $B(z)$ es el producto de Blaschke de ceros $1 - \frac{1}{n^2} (n \in \mathbb{N})$, entonces el operador T sobre $H(\mathbb{D})$ dado por $Tf(z) = B(z)f(z)$ es lineal y SOP, pero claramente no es un DI-operador. Otro ejemplo de lo mismo nos lo proporcio-

na el operador sobre $H(\mathbb{D})$ dado por $Sf = f(0)\varphi$, donde φ es un monstruo holomorfo fijo sobre $\mathbb{D}$. Por otra parte, en [8] se establece que el operador de superposición $L\varphi$ es un DI-operador si y sólo si la función entera φ es no constante. En consecuencia, tomando $\varphi(z) = \exp z$, hallamos un DI-operador que no es SOP (incluso $\mathcal{M}(L\varphi) = \emptyset$ en este caso). Pero una vez más el caso lineal queda sin resolver:

Problema 6.1. Si T es un DI-operador lineal, ¿es T SOP?

Anotemos que en [8] también se caracterizan las funciones holomorfas $\varphi : G \to G$ tales que el operador de composición $C\varphi$ es un DI-operador: son las aplicaciones propias, es decir, tales que la preimagen de cada compacto es también compacta. En particular, si $G = \mathbb{C}$, esta última condición es equivalente a que φ sea un polinomio no constante, compárese con el Teorema 5.1. Asimismo, al igual que con la fuerte omnipresencia, se demuestra lo siguiente.

Teorema 6.2. *Si T es un DI-operador y S es lineal y sobreyectivo entonces TS es un DI-operador. En particular, cada operador S lineal y sobreyectivo es un DI-operador.*

Si $M(T,A) \neq \emptyset$ para cada $A \subset G$ no relativamente compacto, no se sabe si en general T debe ser un DI-operador, aunque el resultado es cierto si suponemos que T cumple una cierta condición de estabilidad en la frontera, a saber: Para todo compacto $K \subset G$ compacto, existe un compacto $M \subset G$ con la propiedad de que para cada $a \in G \setminus M$, cada $\varepsilon > 0$ y cada $f \in H(G)$ existen un compacto $S \subset G \setminus K$ de complemento conexo y un $\delta > 0$ tales que para toda $g \in H(G)$ se tiene

$$|f - g| < \delta \text{ en } B \Longrightarrow |Tf(a) - Tg(a)| < \varepsilon.$$

Por otra parte, si el operador T satisface dicha propiedad y además para cada punto $t \in \partial G$ existe $V \subset \mathbb{C}\infty$ abierto con $t \in V$ tal que el conjunto $\{(Tf)(a): a \in E, f \in H(G)\}$ es denso en $\mathbb{C}$ para cada $E \subset V \cap G$ infinito, entonces T es un DI-operador.

Como consecuencia se caracteriza la propiedad de poseer imágenes densas por doquier para el operador superposición, resultado que ya se comentó anteriormente, mientras que para el operador de multiplicación se obtiene que $M\varphi$ es un DI-operador si y sólo si el conjunto de ceros de φ es finito. Por ejemplo, el operador $M\varphi$ sobre $H(\mathbb{C})$ es SOP si $\varphi(z) = e^z \circ e^z - 1$; y es DI en el primer caso mas no en el segundo.

7. OPERADORES TOTALMENTE OMNIPRESENTES

El problema anteriormente mencionado de existencia de variedades lineales densas de monstruos nos conduce a la consideración de un nuevo tipo de operadores, ver [9]. La clave está en fijar de antemano la sucesión (τ_n).

Definición 7.1. Un operador T sobre $H(G)$, no necesariamente lineal, es totalmente omnipresente (TOP) cuando, para cada $t \in \partial G$ y cada sucesión $(\tau_n) \subset LT(G)$ con $\tau_n(z)$

$\to t$ $(n \to \infty)$ uniformemente en $\mathbb{D}$, la sucesión $C_{\tau_n} T : f \in H(G) \to (Tf) \circ \tau_n \in H(\mathbb{D})(n \in \mathbb{N})$ es densamente universal.

Notemos que la última frase se puede cambiar por "es densamente hereditariamente universal", es decir, $(C\tau_{n_k} T)$ es densamente universal para cada sucesión $\{n_1 < n_2 < ...\} \subset$ N. Es inmediato probar que cada operador TOP es SOP (luego también es OP) y DI a la vez. Sin embargo, existen operadores lineales que no son TOP pero que son a la vez SOP y DI, ver más abajo.

Siguiendo un esquema parecido al de los tres primeros tipos descritos de operadores, podemos describir diversas clases de operadores totalmente omnipresentes. Empezamos por los operadores diferenciales y antidiferenciales, y sus combinaciones.

Teorema 7.1. Supongamos que $G \subset \mathbb{C}$ es una región, $a \in G$, Φ es una función entera de tipo subexponencial, $\varphi(z, t)$ es una función holomorfa en $G > G$, $P(z)$ es un polinomio, y $\Psi(z) = \Sigma_1^\infty a_n z_n$ es una serie formal de potencias con

$$\limsup_{n\to\infty} (|a_n|/n!)^{1/n} \leq \frac{1}{\Delta(a, G)}.$$

Se verifica:

a) Si $\Phi \neq 0$ entonces $\Phi(D)$ es totalmente omnipresente.

b) Si G es simplemente conexa y $\Psi \neq 0$ entonces $\Psi(D_a^{-1})$ es totalmente omnipresente.

c) Si G es simplemente conexa y $P \neq 0$ o $\Phi \neq 0$ entonces $\Phi(D) + P(D_a^{-1})$ es totalmente omnipresente.

d) If G es simplemente conexa, $N \in \mathbb{N}_0$, $a_0(z), ..., a_N(z) \in H(G)$, y $a_N(z)$ tiene un número finito de ceros en G, entonces el operador T sobre H(G) dado por

$$Tf(z) = \sum_{n=0}^{N} a_n(z) f^{(n)}(z) + V\varphi f(z)$$

es totalmente omnipresente. En particular, si $P \neq 0 = 0$ entonces los operadores $P(D) + V\varphi$ y $P(D) + \Psi(D_a^{-1})$ son totalmente omnipresentes.

Notemos que, en particular, el operador identidad es TOP.

También podemos componer operadores y hallar condiciones suficientes para obtener total omnipresencia.

Teorema 7.2. *Si T, S son operadores sobre H(G) tales que T es totalmente omnipresente. y S es lineal y sobreyectivo entonces TS es totalmente omnipresente. En particular, cada operador lineal y sobreyectivo sobre H(G) es totalmente omnipresente.*

Teorema 7.3. *Todo operador sobre H(G) localmente estable y con rango denso localmente cerca de la frontera es totalmente omnipresente.*

En particular, se obtiene de nuevo, independientemente, que el operador identidad es TOP. Diversas versiones del teorema anterior conducen a las siguientes caracterizaciones de total omnipresencia para los operadores de superposición y multiplicación.

Teorema 7.4. *(a) Si φ es entera, entonces el operador $L\varphi$ es totalmente omnipresente si y sólo si es fuertemente omnipresente si y sólo si φ tiene una inversa aproximada por la derecha.*

(b) Si $\varphi \in H(G)$, entonces el operador $M\varphi$ es totalmente omnipresente si y sólo si es un DI-operador si y sólo si el conjunto de ceros de φ es finito.

Sin embargo, no hemos logrado una caracterización completa de la total omnipresencia para los operadores de composición; pero al menos se ha obtenido lo siguiente.

Teorema 7.5.

a) Si $\varphi \in H(G)$ es propia y localmente inyectiva cerca de la frontera ($\equiv$ existe un compacto $K \subset G$ tal que φ es inyectiva en cada bola abierta $U \subset G \setminus K$) entonces $C\varphi$ es totalmente omnipresente.

b) If $C\varphi$ es totalmente omnipresente entonces φ es propia y para cada $s > 3$ existe un compacto $K \subset G$ tal que, para cada bola $B(a, R) \subset G \setminus K$, φ es inyectiva en $B(a, R/s)$.

c) Si φ es un polinomio de grado 1 o 2 entonces $C\varphi$ es totalmente omnipresente sobre $H(\mathbb{C})$.

d) Si φ es entera y $C\varphi$ es totalmente omnipresente sobre $H(\mathbb{C})$ entonces φ es un polinomio no constante.

Ejemplo 7.6. Si $\varphi(z) = z^N$ con $N \geq 10$ entonces $C\varphi$ es lineal, DI (porque φ es un polinomio) y SOP (porque φ es no constante) pero no es TOP (porque no cumple la condición (b) del teorema anterior).

Conjeturamos que $C\varphi$ es TOP sobre $H(\mathbb{C})$ si y sólo si φ es un polinomio de grado 1 o 2.

Con el fin de encontrar subconjuntos algebraicamente grandes de Luh-monstruos, en [9] se demuestra el siguiente resultado general sobre existencia de variedades lineales universales simultáneas, el cual a su vez es una mejora de un teorema contenido en [5].

Teorema 7.7. *Sean X e Y dos espacios vectoriales topológicos metrizables tales que X es separable. y de Baire. Supongamos que, para cada $k \in \mathbb{N}$, $T_n^{(k)} : X \to Y$ $(n \in \mathbb{N})$ es una sucesión densamente hereditariamente universal de aplicaciones lineales continuas. Entonces existe una variedad lineal densa $M \subset X$ tal que*

$$M \setminus \{0\} \subset \bigcap_{k \in \mathbb{N}} U((T_n^{(k)})).$$

Fijemos ahora un punto $a \in G$ y una sucesión $\{t_k : k \in \mathbb{N}\}$ densa en ∂G, donde $G \subset \mathbb{C}$ es una región simplemente conexa. Elegimos para cada $k \in \mathbb{N}$ cualquier sucesión $(\tau_n^{(k)}) \subset LT(\mathbb{D},G)$ que tienda uniformemente a tk. Si aplicamos el teorema anterior a $X = Y := H(G)$ y a la sucesión doble de aplicaciones lineales continuas dada por

$$T(k,j) := \begin{cases} C_{\tau_n^{(k)}}(k)\, D^j \text{ si } j \geq 0 \\ C_{\tau_n^{(k)}}(k)\, D_a^j \text{ si } j < 0, \end{cases}$$

y tenemos en cuenta que para la Luh-monstruosidad es suficiente que se cumpla un comportamiento salvaje en un subconjunto denso de la frontera, obtenemos el resultado que buscábamos, con el que concluimos esta sección.

Teorema 7.8. *Supongamos que $G \subset \mathbb{C}$ es una región simplemente conexa y que $a \in G$. Entonces existe una variedad lineal densa M de H(G) tal que cada función $f \in M \setminus \{0\}$ es un Luh-monstruo.*

8. APROXIMACIÓN RADIAL MAXIMAL

En las secciones anteriores hemos hablado de la existencia de cuatro clases distintas de operadores en H(G) con un comportamiento caótico en la frontera de *G*. De entre todas, sólo una de ellas nos permite delimitar la zona de aproximación a la frontera: los DI-operadores. En particular si, dado *T* un DI-operador, fijamos un conjunto denso y numerable $\{tk\} \subset \partial G$ y para cada k predeterminamos un conjunto $A_k \subset$ G no relativamente compacto tal que $t_k \in \overline{A_k}$, entonces existe un conjunto residual de funciones $f \in H(G)$ tales que $(Tf)(A_k)$ es denso en $\mathbb{C}$ para todo *k*.

En relación con el resultado anterior una de las situaciones más estudiada dentro de la literatura es aquella en que el dominio *G* es el disco unidad $\mathbb{D}$ y los conjuntos de aproximación *Ak* son radios *R(t)* que terminan en puntos t de la circunferencia unidad $\partial\mathbb{D}$. En 2000, Tenthoff [51] demostró la existencia de un conjunto denso de funciones de $H(\mathbb{D})$ tales que ellas y toda derivada y antiderivada suya poseen cluster set radiales maximales para cualquier radio de $\mathbb{D}$, es decir, $C(f^{(j)},R(t)) = \mathbb{C}$ para todo $t \in \partial\mathbb{D}$ y todo $j \in \mathbb{Z}$.

Cabe preguntarse por la existencia de un número mayor (topológicamente hablando) de tales funciones. En 1933 Kierst y Szpilranj [33] ya habían probado que el conjunto de funciones de $H(\mathbb{D})$ con cluster sets radiales maximales en toda $\partial\mathbb{D}$ es residual. Sin embargo el caso de los operadores derivada y antiderivada quedaba abierto. En 2005 Bernal, Prado-Bassas y la autora [13] dieron una respuesta parcial a dicho problema.

Teorema 8.1. *Existe un conjunto residual de funciones de $H(\mathbb{D})$ tales que $C(f^{(n)},R(t))$ es maximal para todo $t \in \partial\mathbb{D}$ y todo $n \geq 0$.*

El caso del operador antiderivada permanece aún sin resolver. En el mismo trabajo se estableció la propiedad de maximalidad radial para otras familias de operadores clásicos

dentro del espacio $H(\mathbb{D})$, como son: los operadores diferenciales $\Phi(D)$ de orden infinito, los operadores de multiplicación $M_\psi f = f\psi$ (cuando el conjunto de los ceros de ψ es finito), los operadores de composición $C\varphi$ (si φ es una función propia), y los operadores de superposición $L\varphi$ con φ no constante.

9. APROXIMACIÓN A TRAVÉS DE CURVAS

La aproximación radial puede interpretarse como una aproximación a través de unas curvas muy concretas: las rectas que pasan por el origen. Nos preguntamos qué ocurrirá si sustituimos dichas rectas por otras curvas más generales. En 1933 Kierst and Szpilrajn [33] prueban que es posible considerar curvas $\gamma \subset \mathbb{D}$ con $\gamma \to \partial\mathbb{D}$ y tales que no intersecten a algún segmento (que depende de la curva) en $\mathbb{D}$ que termine en $\partial\mathbb{D}$. Dicha condición sobre γ se verifica si por ejemplo (para $G = \mathbb{D}$) γ es una curva admisible, es decir, una curva $\gamma \subset G$ con $\gamma \to \partial G$ y tal que el conjunto de sus puntos de acumulación en ∂G no es toda ∂G.

En [18], Boivin, Gauthier and Paramonov consideran espacios de funciones L-analíticas en un dominio $\Omega \subset \mathbb{R}^N$. En particular si L es el operador de Cauchy y $N = 2$ se obtiene la existencia de funciones holomorfas en G –dominio de $\mathbb{C}$ tal que ninguna componente conexa de su frontera ∂G es un punto aislado– con cluster set $C(f^{(n)},\gamma)$ maximal para cada $n \geq 0$ y cada curva $\gamma \subset G$ que termina en un punto $t \in \partial G$. Dicho resultado es, en cierto sentido, el mejor posible ya que si ∂G posee un punto aislado b entonces para cualquier función $f \in H(G)$ existe una curva $\gamma \subset G$ que termina en b y tal que el cluster set de f a lo largo de γ consiste en un único punto.

En 2004 Bernal, Prado-Bassas y la autora [12] analizan desde un punto de vista algebraico el número de funciones que presentan propiedades de maximalidad a través de curvas. En la demostración del siguiente resultado el Teorema de aproximación de Nersesjan (ver [26] y [48]) juega un papel fundamental.

Teorema 9.1. *Sea G un dominio de Jordan. Entonces existe un subespacio vectorial denso* $\mathcal{D} \subset H(G)$ *tal que para toda* $f \in \mathcal{D}\setminus\{0\}$ *y toda curva admisible* $\gamma \subset G$ *se tiene* $C(f, \gamma) = \mathbb{C}$.

Recientemente Bernal, Bonilla, Prado-Bassas y la autora [?] han extendido el resultado anterior a espacios de funciones L-analíticas en dominios de $\mathbb{R}^N$.

Para terminar nos gustaría comentar que en [14] se han estudiado condiciones para la existencia de operadores T en $H(G)$ tales que: "Para todo $A \subset G$ no relativamente compacto, el conjunto $\{f \in H(G)$: $(Tf)(A)$ es denso en $\mathbb{C}\}$ es residual y contiene, salvo por la función nula, un subespacio vectorial cerrado de dimensión infinita."

En particular si $T = \Phi(D)$, se obtiene:

Teorema 9.2. *Para todo* $A \subset G$ *no relativamente compacto y todo* $n \in \mathbb{N} \cup \{0\}$, *el conjunto* $\{f \in H(G)$: $(f^{(n)})(A)$ *es denso en* $\mathbb{C}\}$ *es residual y contiene, salvo por la función nula, un subespacio vectorial cerrado de dimensión infinita.*

10. REFERENCIAS

[1] L. BERNAL-GONZÁLEZ, Omnipresent holomorphic operators and maximal cluster *sets, Colloq. Math.* 63 (1992), 315-322.

[2] L. BERNAL-GONZÁLEZ, Derivative and antiderivative operators and the size of complex domains, *Ann. Polon. Math.* 59 (1994), 267-274.

[3] L. BERNAL-GONZÁLEZ, Plane sets having dense holomorphic images, *Rev. Roum. Math. Pures Appl.* 40 (1995), 567-569.

[4] L. BERNAL-GONZÁLEZ, Hypercyclic sequences of differential and antidifferential operators, *J. Approx. Theory* 96 (1999), 323-337.

[5] L. BERNAL-GONZÁLEZ, Densely hereditarily hypercyclic sequences and large hypercyclic manifolds, *Proc. Amer. Math. Soc.* 127 (1999), 3279-3285.

[6] L. BERNAL-GONZÁLEZ, A. BONILLA, M.C. CALDERÓN-MORENO Y J.A. PRADO-BASSAS, Maximal cluster sets of L-analytic functions on arbitrary curves, *Constructive Approximation* 25 (2007), 211-219.

[7] L. BERNAL-GONZÁLEZ AND M.C. CALDERÓN-MORENO, Holomorphic T -monsters and strongly omnipresent operators, *J. Approx. Theory* 104 (2000), 204-219.

[8] L. BERNAL-GONZÁLEZ AND M.C. CALDERÓN-MORENO, Operators with dense images everywhere, *J. Math. Anal. Appl.*, 263 (2001), 95-109.

[9] L. BERNAL-GONZÁLEZ AND M.C. CALDERÓN-MORENO, Dense linear manifolds of monsters, *Journal of Approximation Theory* 119 (2002), 156-180.

[10] L. BERNAL-GONZÁLEZ, M.C. CALDERÓN-MORENO AND K.G. GROSSE-ERDMANN, Strongly omnipresent integral operators, *Integral Equations and Operator Theory* 44 (2002), 397-409.

[11] L. BERNAL-GONZÁLEZ, M.C. CALDERÓN-MORENO AND K.G. GROSSE-ERDMANN, Strongly omnipresent operators: general conditions and applications to composition operators, *Journal of the Australian Mathematical Society* 72 (2002), 335-348.

[12] L. BERNAL-GONZÁLEZ, M.C. CALDERÓN-MORENO AND J.A. PRADO-BASSAS, Maximal cluster sets along arbitrary curves, *J. Approx. Theory* 129 (2004), 207-216.

[13] L. BERNAL-GONZÁLEZ, M.C. CALDERÓN-MORENO AND J.A. PRADO-BASSAS, Simultaneously maximal radial cluster sets, *J. Approx. Theory* 135 (2005), 114-124.

[14] L. BERNAL-GONZÁLEZ, M.C. CALDERÓN-MORENO AND J.A. PRADO-BASSAS, Holomorphic operators generating maximal cluster sets, *Integral Equations and Operator Theory* 60 (2008), 1-11.

[15] G. D. BIRKHOFF, Démonstration d'un théorème élémentaire sur les fonctions entières, *C. R. Acad. Sci. Paris* 189 (1929), 473-475.

[16] C. BLAIR AND L. A. RUBEL, A universal entire function, *Amer. Math. Monthly* 90 (1983), 331-332.

[17] C. BLAIR AND L. A. RUBEL, A triply universal entire function, *Enseign. Math.* 30 (1984), 269-274.

[18] A. BOIVIN, P. M. GAUTHIER AND P. V. PARAMONOV, Approximation on closed sets by analytic or meromorphic solutions on elliptic equations and applications, Canad. J. Math. 54 (2002), 945-969.

[19] M.C. CALDERÓN-MORENO, Operadores fuertemente omnipresentes y algunas cuestiones de universalidad, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1999.

[20] M.C. CALDERÓN-MORENO, Universality of derivative and antiderivative operators with holomorphic coeffcients, *Ann. Polon. Math.* 77 (2001), 197-207.

[21] M.C. CALDERÓN-MORENO, Holomorphic operators and plane sets with dense images, *Complex Variables*, 47 (2002), 167-176.

[22] P.S. CHEE, Universal functions in several complex variables, *J. Austral. Math. Soc. (Ser. A)* 28 (1979), 189-196.
[23] E.F. COLLINGWOOD AND A.J. LOHWATER, "The Theory of Cluster Sets", Cambridge Un. Press, 1966.
[24] S.M. DUYOS-RUIZ, Universal functions of the structure of the space of entire functions, *Soviet Math. Dokl.* 30 (1984), 713-716.
[25] L. EHRENPREIS, Mean periodic functions, *I, Amer J. Math.* 77 (1955), 293-328.
[26] D. GAIER, "Lectures on Complex Approximation", Birkh¨auser, Basel/London/Stuttgart, 1987.
[27] R.M. GETHNER y J.H. SHAPIRO, Universal vectors for operators on spaces of holomorphic functions, *Proc. Amer. Math. Soc.* 100 (1987), 281-288.
[28] K.G. GROSSE-ERDMANN, Holomorphe Monster und universelle Funktionen, *Mitt. Math. Sem. Giessen* 176, 1987.
[29] K.G. GROSSE-ERDMANN, Universal families and hypercyclic operators, *Bull. Amer. Math. Soc.* 36 (1999), 345-381.
[30] M. HEINS, A universal Blaschke product, *Arch. Math.* 6 (1955), 41-44.
[31] A.N. KANATNIKOV, Limiting sets along sequences of compacta, *Soviet Math. Doklady* 22 (1980), 5-9.
[32] A.N. KANATNIKOV, Limit sets of meromorphic functions with respect to sequences of compacta, *Math. USSR-Izv.* 25 (1985), 501-517.
[33] ST. KIERST and D. SZPILRAJN, Sur certaines singularit´es des fonctions analytiques uniformes, *Fund. Math.* 21 (1933), 276-294.
[34] W. LUH, On universal functions, *Colloq. Math. Soc. János Bolyai* 19 (1976), 503-511.
[35] W. LUH, Uber cluster sets analytischer Funktionen, *Acta Math. Acad. Sci. Hungar.* 33 (1979), 137-142.
[36] W. LUH, Universalfunktionen in einfach zusammenh¨angenden Gebieten, *Aequationes Math.* 19 (1979), 183-193.
[37] W. LUH, Approximation by antiderivatives, *Constr. Approx. 2* (1986), 179-187.
[38] W. LUH, Holomorphic Monsters, *J. Approx. Theory* 53 (1988), 128-144.
[39] W. LUH, Universal functions and conformal mappings, *Serdica* 19 (1993), 161-166.
[40] W. LUH, Entire functions with various universal properties, *Complex Variables* 31 (1996), 87-96.
[41] W. LUH, Multiply universal holomorphic functions, *J. Approx. Theory* 89 (1997), 135-155.
[42] W. LUH, V.A. MARTIROSIAN, On the growth of universal meromorphic functions, *Analysis* 20 (2000), 137-147.
[43] W. LUH, V.A. MARTIROSIAN y J. MÜLLER, Universal entire functions with gap power series, *Indag. Mathem., N.S.* 9 (1998), 529-536.
[44] W. LUH, V.A. MARTIROSIAN y J. MÜLLER, T-universal functions with lacunary power series, *Acta Sci. Math. (Szeged)* 64 (1998), 67-79.
[45] W. LUH, V.A. MARTIROSIAN and J. MÜLLER, Restricted T-universal functions, *J. Approx. Theory,* to appear.
[46] W. LUH, V.A. MARTIROSIAN and J. MÜLLER, Restricted T-universal functions on multiply connected domains, *Preprint.*

[47] B. MALGRANGE, Existence et approximation des solutions des équations aux derivées partielles et des équations de convolution, *Ann. Institut Fourier (Grenoble)* 6 (1955/1956), 271-355.

[48] A.A. NERSESJAN, CARLEMAN sets (in Russian), *Izv. Akad. Nauk Armjan. SSR Ser. Mat.* 6 (1971), 465–471. English transl. in: *Amer. Math. Soc. Transl.* (2) 122 (1984), 99-104.

[49] K. NOSHIRO, "Cluster sets", Springer-Verlag, Berlin, 1960.

[50] I. SCHNEIDER, Schlichte Funktionen mit universellen Approximationseigenschaften, *Mitt. Math. Sem. Giessen* 230, 1997.

[51] R. TENTHOFF, Universelle holomorphe Funktionen mit vorgegeben Approximationswegen, Shaker Verlag, Aachen, 2000.

[52] L. TOMM and R. TRAUTNER, A universal power series for approximation of measurable functions, *Analysis* 2 (1982), 1-6.

[53] K. ZHU, *Operator Theory in Function Spaces*, Marcel Dekker, New York, 1990.

PREMIOS DE INVESTIGACIÓN
DE LA REAL ACADEMIA SEVILLANA DE CIENCIAS
Y DE LA REAL MAESTRANZA DE
CABALLERÍA DE SEVILLA

ENTREGA DE LOS PREMIOS PARA INVESTIGADORES JÓVENES CORRESPONDIENTES A 2006

Acto celebrado en el Salón de Actos de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla el día 14 de junio de 2007

PALABRAS DE APERTURA

Por el Excmo. Sr. D. Alfonso Guajardo-Fajardo, Teniente de Hermano Mayor de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla

Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia Sevillana de las Ciencias, Ilmo. Sr. Delegado del Gobierno de la Junta de Andalucía, Excmo. Sr. Representante del Poder Judicial, Excmo. Sr. Vicerrector de Investigación de la Universidad de Sevilla, Excmas. e Ilmas. autoridades, Caballeros Maestrantes, Señores y señoras:

Se entregan hoy en este acto los Premios de Investigación de la Real Academia Sevillana de Ciencias y la Real Maestranza de Caballería de Sevilla.

Creo que convocatorias como éstas son totalmente necesarias para que la tarea investigadora que en el presente se lleva a cabo en las Universidades de Sevilla, sea cada vez más destacada, y tenga la repercusión que se merece en todos los foros científicos.

Para la Real Maestranza, estos Premios son un símbolo de nuestra ya antigua y fructífera colaboración con la Real Academia Sevillana de Ciencias que se manifiesta cada año en esta convocatoria.

Mi felicitación más sincera a los premiados que son en definitiva los verdaderos protagonistas de este acto, que tradicionalmente es uno de los más solemnes que tienen lugar en nuestra casa.

Los Premios de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla han sido concedidos a la Doctora Dª María del Carmen Hidalgo Álvarez, por sus investigaciones en el campo de la Química, y al Doctor D. Álvaro Domínguez Álvarez, en el área de la Física. Y quiero destacar que precisamente este premiado lo fue también por el mejor Expediente de su Facultad del año 1996. Me alegra ver su importante trayectoria profesional, que avala la entrega del galardón que le fue concedido por esta Real Corporación, cuando finalizó su licenciatura.

El Premio de la Real Academia Sevillana de Ciencias lo recibe la Doctora Dª María de Carmen Calderón Moreno por sus investigaciones en el difícil campo de las ciencias Matemáticas.

Todos ellos tienen, pese a su juventud, unos magníficos historiales académicos y profesionales, y a todos ellos, además de mi enhorabuena, quiero pedirles que continúen con su esfuerzo y dedicación.

Para finalizar, mi agradecimiento, como siempre, a la Real Academia Sevillana de Ciencias, a su Presidente, D. Benito Valdés Castrillón, a los señores Académicos, al Jurado calificador, y a cuantas personas colaboran con esta Institución, que al igual que las otras Reales Academias sevillanas, tan destacada labor lleva a cabo en la vida cultural, científica y social de nuestra ciudad.

Muchas gracias.

EXPOSICIÓN DE MÉRITOS DE INVESTIGACIÓN

por la Doctora María del Carmen Calderón Moreno, Premio 2006 para Investigadores Jóvenes de la Real Academia Sevillana de Ciencias.

Excmo. Sr. Teniente Hermano Mayor de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla, Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Excmas. e Ilmas. Autoridades, Ilmos. Sres. Académicos, Caballeros Maestrantes, Señoras y Señores.

En primer lugar me gustaría expresar mi agradecimiento a la Real Academia Sevillana de Ciencias y a la Real Maestranza de Caballería de Sevilla por la concesión de este premio de investigación y por su constante labor de apoyo a la ciencia y cultura en nuestra ciudad.

Mi labor investigadora se ha centrado en el estudio de propiedades de funciones analíticas, tanto mediante técnicas constructivas como mediante técnicas de Análisis Funcional y Teoría de Operadores.

Durante el curso 1994-95, mi último año de carrera, entré en contacto con la investigación gracias a una beca de colaboración concedida por el Ministerio de Educación y Ciencia, realizando un proyecto sobre condiciones suficientes de holomorfía para funciones de variable compleja. De dicho estudio surgió mi tesina de Licenciatura, defendida en Septiembre de 1995.

En Junio de 1995 obtuve el título de Licenciada en Ciencias Matemáticas, con la calificación final de Premio Extraordinario, y ese mismo año, en Octubre, me incorporé al Departamento de Análisis Matemático de la Universidad de Sevilla como profesora asociada. Así, casi al mismo tiempo que la labor investigadora inicié mi labor docente, compatibilizando ambas desde entonces. Esto no siempre ha sido sencillo, sobre todo a la hora de realizar estancias en otros centros de investigación, y desde aquí quisiera expresar mi agradecimiento a todos aquellos profesores del Departamento que me facilitaron dicha labor.

Bajo la dirección de D. Luis Bernal González realicé mi tesis doctoral, titulada "Operadores fuertemente omnipresentes y algunas cuestiones de universalidad". La Tesis

Doctoral fue defendida en Julio de 1999. Fue entonces cuando conocí a los profesores K.-G. Grosse-Erdmann y A. Bonilla. Sus comentarios fueron el comienzo de una estrecha relación investigadora que aún se mantiene y originaron un nuevo proyecto que desarrollé a lo largo mi primera estancia postdoctoral en la Universidad de Hagen (Alemania) durante el último trimestre de1999.

Dentro del siguiente curso académico, y gracias a una beca postdoctoral de la Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD), en el primer semestre de 2001 realicé una nueva estancia en la Universidad de Trier (Alemania). Durante ella pude no sólo trabajar con el Profesor Wolfgang Luh, una de las mayores autoridades en funciones universales, sino conocer a un grupo de investigación que combina un alto prestigio con un gran trato humano.

He de decir que a lo largo de estos años se han cimentado estrechos lazos de trabajo con dicha universidad, tanto a nivel investigador (diversos artículos en colaboración, intercambios, conferencias,...) como docente (seminarios, programa Sócrates-Erasmus,...).

Esta estancia marcó un punto de inflexión en mi labor investigadora. Hasta ese momento me había centrado más en Hiperciclicidad y Teoría de Operadores, y a partir de entonces el estudio de la existencia de funciones holomorfas universales, es decir, funciones con un comportamiento caótico en la frontera de su dominio de definición, ha sido mi principal punto de interés. La utilización de técnicas diferentes en ambos campos motivó una nueva etapa de estudio y documentación. Labor esta que no nos podemos permitir abandonar ya que en realidad un investigador nunca deja de ser un estudiante, pues la actualización de la información de que dispone es uno de los pilares de su trabajo.

En Enero de 2002 conseguí una plaza de Profesora Titular de Universidad en el departamento de Análisis Matemático.

La estabilidad que este factor me proporcionó supuso un nuevo revulsivo en cuanto a la obtención de resultados. Si hasta ese momento había publicado once trabajos en revistas internacionales de reconocido prestigio, en estos últimos cuatro años esta cifra se ha incrementado en dieciséis más, en los cuales se han tratado diferentes temas como:

- Operadores que generan imágenes densas.
- Monstruos holomorfos en diversos espacios de funciones analíticas.
- Autoaplicaciones analíticas del disco unidad bajo la distancia hiperbólica.
- Estructura lineal de funciones holomorfas con comportamiento caótico fronterizo.
- Comportamiento caótico en espacios de funciones no holomorfas.
- Transformadas universales y Teoría de sumabilidad.
- Maximalidad de conjuntos de aglomeración para funciones integrales de ecuaciones elípticas de dimensión arbitraria.

Asimismo me gustó mucho poder iniciar a D. José Antonio Prado Bassas en la investigación y dirigirlo hasta la presentación de su tesis doctoral.

Mi agradecimiento de nuevo a la Real Academia de Ciencias de Sevilla y a la Real Maestranza de Caballería de Sevilla por este premio, no sólo por el reconocimiento que supone sino sobre todo porque me anima a iniciar nuevos proyectos y trabajos de investigación. Mi gratitud a D. Luis Bernal González, quien ha sido mi maestro y guía a lo largo de todos estos años. Y por último expresar mi gran agradecimiento a toda mi familia por su apoyo, especialmente a mi madre quien con su esfuerzo y dedicación desde mi niñez es la principal artífice de mi presencia en este lugar.

Muchas gracias por su atención.

EXPOSICIÓN DE MÉRITOS DE INVESTIGACIÓN

por la Doctora María del Carmen Hidalgo López, Premio 2006 para Investigadores Jóvenes de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla.

Excelentísimo Señor Teniente de Hermano Mayor de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla; Excelentísimo Señor Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias; Excelentísimas e Ilustrísimas Autoridades; Señoras y Señores:

En primer lugar, agradecer sinceramente a la *Real Maestranza de Caballería de Sevilla* y a la *Real Academia Sevillana de Ciencias* por la concesión de este premio a investigadores jóvenes en su edición de 2006, que es para mi un gran honor. Sin duda, este premio supone para mi un gran estímulo y motivación para seguir con mi labor investigadora.

Mi interés por la ciencia de materiales comenzó en mi cuarto curso de licenciatura en química, cuando casi por azar elegí una asignatura optativa *"Química del Estado Sólido y Catálisis"* impartida por el *Prof. D. Guillermo Munuera*. El entusiasmo y la extraordinaria valía de este profesor hicieron que aprendiera y disfrutara con esta asignatura como con ninguna otra. Entonces supe que éste era el campo de la química al que me quería dedicar, y hoy me siento muy afortunada porque así he podido hacerlo. También tengo que agradecerle al *Prof. Munuera* que me iniciara en el Departamento de Química Inorgánica y me ofreciera la oportunidad de realizar mi primera salida al extranjero (y como tal, vivida intensamente) mediante una beca *Erasmus* para realizar un curso de verano sobre caracterización de materiales en el *Instituto de Ciencia de Materiales de Burdeos* en Francia.

Poco después comencé mi tesis doctoral en el Departamento de Química Inorgánica, estudiando la síntesis y actividad de sistemas de ZrO_2 y TiO_2 para su utilización como fotocatalizadores. Desde estos primeros estudios de mi tesis doctoral hasta hoy, toda mi trayectoria investigadora ha estado centrada en la síntesis y evaluación de nuevos materiales avanzados para su uso en catálisis y especialmente en fotocatálisis. Entre las aplicaciones más prometedoras de la fotocatálisis se encuentra la descontaminación y/o

desinfección de aguas o ambientes mediante la iluminación de catalizadores. Esta iluminación puede provenir del sol, fuente de energía primaria, lo que otorga a este proceso un importante y significativo valor medioambiental.

Aquí, tengo necesariamente que dar las gracias a mis directores de tesis, el *Dr. José Antonio Navío* y el *Dr. Gerardo Colón*, los cuales hicieron posible que mi trabajo saliera adelante. Han sido unos magníficos jefes primero, durante mi etapa predoctoral, y magníficos colegas más adelante. Por su dedicación, ayuda, trabajo y buenos consejos durante toda mi trayectoria investigadora: Mil gracias. Sin ellos definitivamente hoy yo no estaría aquí. A ellos les debo este premio.

Tras finalizar mi tesis, comencé una larga etapa postdoctoral en Alemania y durante cuatro años tuve la gran suerte de poder trabajar con unas de las personas más importantes a nivel mundial en el campo de la fotocatálisis, el *Dr. Detlef Bahnemann*, científico eminente, que en contra de lo que se podría pensar posee un carácter mucho más andaluz que alemán, del que aprendí mucho. Durante estos cuatro años, los dos primeros en el *Institute für Solarenergieforschung* (ISFH) de Hannover y después directamente en el departamento de I+D de la multinacional *Fresenius Medical Care* en Frankfurt, trabajé en un proyecto sobre fotocatálisis aplicada. Se trataba de sintetizar fotocatalizadores de TiO2 soportado para la producción de agua ultrapura con las especificaciones necesarias para la preparación de los concentrados usados en el tratamiento de diálisis de enfermos renales crónicos. Allí pude aprender las diferencias entre investigación básica y directamente aplicada y aunque no todo fue fácil, puesto que era la única licenciada química en un departamento de ingenieros, la aplicación merecía la pena: la idea de que mi trabajo sirviera para mejorar aunque solo fuera mínimamente el tratamiento de hemodiálisis o diálisis peritoneal era realmente satisfactoria.

Pero la tierra llama y tras este periodo en Alemania, regresé a Sevilla al *Instituto de Ciencia de Materiales*, centro mixto del *Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)* y la *Universidad de Sevilla*, gracias a un contrato del programa *Ramón y Cajal*, reincorporándome al grupo del Dr. Navío donde tengo la suerte de seguir trabajando y donde espero poder seguir haciéndolo mucho tiempo. Aquí quisiera también mencionar a las nuevas generaciones de investigadores y animarlos a seguir adelante: especialmente a mi primera doctoranda; *Marina Maicu*, estudiante ejemplar, que tan pacientemente intenta seguir cuanto le digo, aunque a veces las cosas no salgan a la primera.

Por último, quiero dar las gracias a mi pareja, Dirk, por dejarlo todo y seguirme hasta aquí y también a mi *familia*, que aun estando tan alejada de este mundo de la ciencia, siempre ha intentado entenderme y desde luego me ha apoyado incondicionalmente.

De nuevo felicitar a estas dos instituciones, la *Real Maestranza de Caballería de Sevilla* y la *Real Academia Sevillana de Ciencias* por la gran labor que realizan en el apoyo a la ciencia y a la investigación en esta ciudad.

Gracias a todos, y mi enhorabuena a los otros dos premiados.

Buenas tardes.

EXPOSICIÓN DE MÉRITOS DE INVESTIGACIÓN

por el Doctor Álvaro Domínguez Álvarez, Premio 2006 para Investigadores Jóvenes de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla.

Excelentísimo Teniente Mayor de la Real Maestranza, Excelentísimo Presidente de la Real Academia, Excelenísimas e Ilustrísimas Autoridades, Estimados señoras y señores,

Para empezar quisiera agradecer a la Real Academia Sevillana de Ciencias y a la Real Maestranza de Caballería de Sevilla la concesión de este premio. En estos últimos años se habla con frecuencia de la necesidad de invertir dinero para paliar el retraso secular en el desarrollo científico de España. En mi opinión, sin embargo, tan imprescindible como el apoyo financiero es la tradición y, dentro de ella, el reconocimiento por parte de la sociedad de la labor de los científicos. Yo entiendo el premio en este último sentido y congratulo a estas dos instituciones por su aportación a la creación de tradición científica.

Quisiera hacer partícipes de este premio por una parte a mis padres y hermanos por su apoyo en el aspecto personal y, por otra parte, a mis numerosos colaboradores por su contribución en el aspecto profesional (y en no pocas ocasiones también personal). Entre estos ultimos quisiera mencionar específicamente a dos jefes de grupo, el profesor Siegfried Dietrich del Max-Planck-Institut für Metallforschung en Alemania y el profesor Javier Brey de la Universidad de Sevilla, por las facilidades que han puesto a mi disposición para el desarrollo de mi carrera científica.

Mi actividad profesional se enmarca en el ámbito de la Física Teórica. Desde que tengo uso de razón me ha interesado saber cómo funcionan las cosas y por qué son como son. A modo de anécdota, aún recuerdo que ya en mi niñez no perdía oportunidad, por activa o por pasiva, de, como solía decir, "ver por dentro" los juguetes, la televisión, el coche,... con la esperanza de desentrañar su funcionamiento. El estímulo de mis padres Alvaro y Rocío contribuyó al desarrollo de mi interés por la Ciencia en general, mientras que por influencia de mi padre parecía que acabaría estudiando Química en particular. No obstante, durante los tres años previos a mi ingreso en la universidad fui siendo consciente paulatinamente de la importancia fundamental que recae sobre la Física. Aunque pueda parecer curioso, a esta tendencia contribuyó de manera determinante el primer contacto con la disciplina de Filosofía en el colegio.

Hace once años obtuve mi licenciatura en Física Fundamental por la Universidad de Sevilla y recuerdo con agrado la recepción en esta misma sala del premio al mejor expediente académico de mi promoción. Desde entonces, mi actividad científica se ha desarrollado en cuatro centros de investigación: el Laboratorio de Astrofísica Espacial y Física Fundamental (INTA–CSIC) en Madrid, donde realizé los estudios de doctorado, la Ludwig-Maximilians-Universität en Múnich, el Max-Planck-Institut für Metallforschung en Stuttgart y, por ultimo, la Universidad de Sevilla, a la que me incorporé recientemente. Durante este periodo, mi trabajo ha seguido tres líneas de investigación aparentemente dispares, aunque realmente relacionadas como indicaré, y que son: 1)

Formación de estructuras cosmológicas, 2) partículas coloidales en interfases líquidas, y 3) inestabilidades en fluidos granulares.

Durante los cuatro años de trabajo de doctorado en Madrid y los dos años de estancia en Múnich me dediqué exclusivamente a la cosmología. El objeto de estudio es la inestabilidad gravitatoria, mediante la cual la gravedad amplifica pequeñas inhomogeneidades en la distribución de materia. Se cree que este fue el mecanismo que dio lugar a las estructuras cosmológicas observables en la actualidad. Aunque existen numerosas simulaciones numéricas de este proceso, aún resta bastante trabajo por hacer en lo que concierne al entendimiento teórico. Es precisamente en este ámbito donde se enmarca mi contribución junto con mis colaboradores, entre los cuales destaco a mi director de tesis, profesor Juan Pérez Mercader, así como al doctor Thomas Buchert, a la sazón en la Universidad de Múnich. En particular me gustaría resaltar el modelo teórico que propuse hace ahora siete años. En este modelo, las ecuaciones que describen la evolución dinámica se obtienen como un desarrollo en el acoplo no lineal entre escalas espaciales. El análisis teórico y numérico de las ecuaciones muestra cómo contienen, como casos especiales, modelos fenomenológicos propuestos "ad hoc" previamente en la literatura. Esta teoría proporciona por ende una fundamentación de esos modelos más sólida que la simple fenomenología, más aún, una generalización, como han mostrado recientes simulaciones numéricas. Estas últimas sugieren además la posibilidad de que la teoría se pueda emplear para mejorar de manera efectiva la resolución espacial de las mismas.

Con mi incorporación al Instituto Max Planck en Stuttgart inicié la línea de trabajo tocante a partículas coloidales atrapadas en la frontera, o interfase, entre dos fluidos. Esto supone un salto de 28 órdenes de magnitud en longitud desde el megaparsec ($\approx 3 \cdot 1022$ m, longitud típica de relevancia cosmológica) al micrómetro (10^{-6} m, tamaño característico de partículas coloidales). Las tensiones asociadas a la deformación de la interfase provocan que las partículas atrapadas en ella tiendan a acercarse o alejarse, dando lugar a una fuerza efectiva entre las partículas conocida como "interacción capilar". Pues bien, mi interés en este tema surgió primeramente debido a que en ciertas condiciones la interacción capilar es equivalente a una atracción gravitatoria y provoca que las partículas coloidales formen estructuras en la interfase: uno podría pensar en tener en cierta medida un cosmos bidimensional en una placa de Petri.

En el caso particular de que la deformación interfacial se deba al peso de las partículas, esta interacción se denomina "fuerza de flotación" y se conoce desde hace tiempo. Sin embargo, a escalas micrométricas este factor es irrelevante y la deformación se debe a otras causas: partículas de forma no esférica, campos eléctricos creados por las partículas cargadas, esfuerzos elásticos cuando alguno de los fluidos se encuentra en una fase nemática, por citar ejemplos de los que me he ocupado. En colaboración con el profesor Siegfried Dietrich en Stuttgart y el doctor Martin Oettel de la Universidad de Maguncia estamos investigando la teoría general de la interacción capilar debida a estas otras causas. Como resultado de nuestro trabajo, poseemos una imagen clara del comportamiento asintótico de la interacción entre dos partículas en función de los parámetros del sistema, así como de la relevancia de esta fuerza en experimentos realizados en los últimos años por otros grupos de investigación, los cuales son en definitiva el motivo último que impulsó esta investigación.

Recientemente comencé a trabajar también en el campo de los fluidos granulares, cuando me incorporé al grupo dirigido por el profesor Javier Brey en la Universidad de Sevilla. Mi interés por estos sistemas apareció ya durante mi trabajo de tesis doctoral, cuando supe que poseían una inestabilidad que provocaba la aparición de estructuras de un parecido sorprendente con las estructuras cosmológicas a las que ya me he referido. En el modelo más sencillo de un fluido granular, éste se distingue característicamente de un fluido normal por el hecho de que las colisiones entre las partículas constituyentes son inelásticas, de manera que el sistema disipa energía internamente. Esto da lugar a toda una fenomenología variada y novedosa que todavía está por entender. En particular, hemos comenzado a caracterizar la inestabilidad más sencilla de un fluido granular aislado, aquella que provoca que el estado de reposo homogéneo se vuelva inestable.

En conclusión, llevado por el tema común de la formación de estructuras por inestabilidades, he podido en estos años explorar campos diversos de la Física. Aun si la analogía que me ha llevado de un terreno a otro no pasara de superficial, he tenido la fortuna de aprender y a un tiempo disfrutar con ello. Y este es sin duda uno de los mayores privilegios de los que nos dedicamos a la Ciencia vocacionalmente.

Muchas gracias por su atención.

PALABRAS DE CLAUSURA

por el Excmo. Sr. D. Benito Valdés Castrillón,
Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias

Exmo. Sr. Teniente de Hermano Mayor de la Real Maestranza de Caballería de Sevilla.

Excmo. Sr. Delegado del Gobierno de la Junta de Andalucía.

Excmo. Sr. Representante del poder Judicial.

Excmo. Sr. Vicerrector de Investigación de la Universidad de Sevilla.

Excmos. Sres. Presidentes de las Reales Academias de Bellas Artes de Santa Isabel de Hungría, Buenas Letras y Medicina y Cirugía de Sevilla.

Caballeros Maestrantes.

Excmo. e Ilmos. Académicos.

Señoras y señores.

Celebramos un año más este acto solemne en el que se procede a hacer entrega de los premios para Investigadores Jóvenes establecidos por acuerdo entre la Real Maestranza de Caballería de Sevilla y la Real Academia Sevillana de Ciencias.

Son tres los premios otorgados, dos por la Real Maestranza y uno por la Real Academia, los tres de la misma importancia y consideración, pues los tres han sido asignados por un jurado único nombrado por la Academia en Junta General.

Dicho Jurado, al que confía la Real Maestranza la asignación de sus dos premios, examina escrupulosamente los expedientes de los candidatos y se esfuerza en proponer a la Academia, para su aprobación en Junta General, la concesión de los premios a los tres mejores expedientes, tarea nada fácil, pues afortunadamente cada año la mayoría de los candidatos reúnen méritos más que suficientes para hacerse acreedores de uno de sus premios.

Nuestros investigadores jóvenes aspiran a los premios en un momento de su carrera en el que normalmente se encuentran en la interfase entre la dependencia de sus maestros, que han contribuido a que puedan adquirir una sólida formación, y la independencia científica que les permite el trabajo que han desarrollado durante aproximadamente una década, que les capacita para proseguir sus investigaciones por iniciativa propia, en las mismas, similares o nuevas líneas de investigación, obteniendo financiación para sus proyectos propios y formando nuevos grupos de investigación.

Los tres premiados han desarrollado una extensa labor, con contribuciones notables en las materias en las que se han especializado. Pero entendemos que están a comienzos de su carrera investigadora que van a desarrollar a lo largo de casi cuatro décadas más, en las que van a seguir profundizando en sus investigaciones, tanto en los temas por los que ahora se preocupan, como en nuevos temas que les irán surgiendo tal como prosigan sus trabajos y que irán atrayendo su atención en los años venideros. Hay que considerar por tanto este premio no sólo como reconocimiento a la labor realizada, sino como un estímulo para vuestras nuevas investigaciones.

En nombre de la Academia y en el mío propio os quiero expresar la más calurosa felicitación, que hago extensiva a vuestros maestros, padres y familiares que de diversas maneras han contribuido a vuestra educación y formación. La Academia os desea toda clase de éxitos futuros y os anima a continuar con vuestras investigaciones con la ilusión, esfuerzo y dedicación con la que lo habéis hecho hasta ahora. Tenéis unas facultades que os han hecho lograr unos expedientes excepcionales, precursores sin duda de nuevos reconocimientos a vuestra futura labor, que seguirá la Academia con atención, y que se alegrará si comprueba que, como en ediciones anteriores, ha acertado en la asignación de los premios. La dedicación a la investigación no es fácil ni cómoda, pero estoy seguro de que con vuestra vocación, interés, curiosidad y esfuerzo, podréis superar las dificultades que vais a encontrar frecuentemente en vuestro camino.

Y a los que no se han hecho acreedores este año de los premios, les recordaré que es mejor ser segundos de entre los primeros que primeros entre los segundos, y que el fracaso no es del que no lo consigue, sino del que no lo intenta conseguir.

En nombre propio, en el de la Academia, y me atrevería a decir que en el de la Comunidad Científica Sevillana, quería expresar nuestro agradecimiento a la Real Maestranza de Caballería de Sevilla por dos motivos. En primer lugar, por la concesión de dos de los premios, por el estímulo que supone para nuestros jóvenes investigadores, entre los que se considera un signo de prestigio el recibirlos. En segundo lugar, por abrir su sede para la celebración de este acto público, lo que hace que una vez al año nuestra ciudad, representada por sus autoridades académicas, civiles y militares, conozca una pequeña muestra de la labor que callada y desinteresadamente realizan los grupos de investiga-

ción científica de nuestras Universidades y centros de investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, muchos de los cuales tienen un enorme prestigio y se sitúan por el resultado de sus trabajos entre los primeros puestos a nivel internacional.

Y sólo me queda agradecer a las Excmas. e Ilmas. Autoridades el que hayan querido acompañarnos en este Acto, y a todos Vds., Sras. y Sres. por su presencia. Muchas gracias a todos Vds.

IN MEMORIAM

HOMENAJE EN HONOR Y RECUERDO DEL EXCMO. SR. D. EMILIO FERNÁNDEZ-GALIANO FERNÁNDEZ, CON MOTIVO DE SU FALLECIMIENTO

Acto celebrado por la Real Academia Sevillana de Ciencias el día 22 de enero de 2007

EL PROF. EMILIO FERNÁNDEZ-GALIANO FERNÁNDEZ, PROFESOR E INVESTIGADOR

D. Benito Valdés Castrillón
Académico Numerario

1. INTRODUCCIÓN

El Excmo. Sr. D. Emilio Fernández-Galiano Fernández, Académico correspondiente que fue de esta Real Academia Sevillana de Ciencias, mantuvo una relación estrecha con la mayoría de los miembros de nuestra Institución, ya que en el periodo en el que permaneció en Sevilla como Catedrático de Botánica y Director del Departamento del mismo nombre de nuestra Universidad, se relacionó profesional y personalmente con los componentes de la antigua Facultad de Ciencias, de la que fue Decano desde 1969 hasta 1972. Pero fue conmigo, sin duda, con quien mantuvo una relación más estrecha y prolongada. Fue mi maestro y fui, creo, su discípulo predilecto, lo que justifica que intervenga en este acto por parte de la Academia, para decir unas breves palabras sobre su personalidad como científico, docente y académico.

Pero será para mí muy difícil separar lo estrictamente académico de lo personal, ya que mi relación con el Profesor Galiano, como él prefería que se le llamase, o D. Emilio, como lo llamábamos los más próximos, se estableció incluso antes de su llegada a Sevilla y fue mucho más allá que la puramente profesional, para llegar a una profunda relación personal y afectiva. He de decir que sin la influencia y ayuda del Prof. Galiano no estaría yo hoy aquí en mi doble condición de Catedrático de Botánica de la Universidad de Sevilla y de Académico Numerario de la Real Academia Sevillana de Ciencias. Estaría en otro lado, quizás dedicado a otra profesión. Probablemente como miembro del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, o como Catedrático o Profesor de cualquier universidad española o extranjera, pero posiblemente no en Sevilla, dedicado a la Zoología, o a la Genética o, también, a la Botánica, las tres áreas de conocimiento que más preferentemente me han atraído a lo largo de mi fase de formación como biólogo. Fue el Prof. Galiano quien influyó en mí para que siendo todavía estudiante de cuarto curso de la Licenciatura en Ciencias, Sección de Biológicas, de la Universidad de Madrid, me iniciara en los estudios de Botánica en el Real Jardín Botánico de Madrid, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, con la Doctora Elena Paunero Ruiz, notable agrostóloga, que ha cumplido cien años hace unos meses, de la que no sólo aprendí metodología

científica sino que me inculcó valores éticos y personales que creo haber seguido a lo largo del ejercicio profesional.

De la mano del Prof. Galiano me incorporé como Ayudante Científico al Instituto Botánico Antonio José Cavanilles del C.S.I.C. poco después de acabada la carrera, y él me facilitó los medios para que pudiera trasladarme a Inglaterra para especializarme en Taxonomía Vegetal con el Prof. Vernon Hilton Heywood, uno de los taxonomistas más prestigiosos de aquella época. Y fue de nuevo D. Emilio el que me requirió insistentemente para que volviera de Inglaterra y me incorporase a la Sección de Biología de la Facultad de Ciencias, en fase de formación por entonces.

Sean por tanto mis primeras palabras para manifestar mi profunda gratitud al Prof. Galiano, a quien tanto debo y a quien quizás nunca agradecí suficiente todo lo que había hecho por mí durante muchos años. Me profesó siempre un gran afecto y tuvo siempre de mí mi afecto y un gran respeto.

Por todo lo dicho, espero que sepan Vds. excusarme si en las palabras que voy a pronunciar a continuación se escapan algunas veces aspectos personales.

2. ORÍGENES

El Prof. D. Emilio Fernández-Galiano Fernández nació en Barcelona el 3 de agosto de 1923 en el seno de una notable familia. Su madre, Dña. Mª Josefa Fernández, era andaluza, natural de Osuna. Su padre, D. Emilio Fernández Galiano, fue un naturalista de renombre, Catedrático de Histología en la Universidad de Barcelona primero y de Histología Vegetal y Animal de la de Madrid (hoy Universidad Complutense) después; Académico de la Real Academia de Medicina de Madrid y de la Real Academia Española, en la que ocupó el sillón F, en el que sustituyó a D. Ignacio Bolivar en 1947 y en el que a su vez fue sustituido por D. Julio Ruíz Pastor tras su fallecimiento, ocurrido en 1953. Oriundo de Marchamalo, provincia de Guadalajara, una placa colocada en la fachada de su casa natal recuerda la figura de este gran naturalista.

El Prof. D. Emilio Fernández-Galiano Fernández fue el tercero de cuatro hermano, los cuatro Catedráticos de Universidad.

Manolo, el mayor (Barcelona, 1919 - Madrid, 1988), una de las figuras más señeras de la Filología clásica española y uno de los grandes helenistas contemporáneos, fue desde 1947 hasta 1988 en que murió, Catedrático de Filología Griega de la Universidad Complutense.

Dimas (Barcelona, 1921 - Madrid, 2002), dos años mayor que el Prof. Galiano, un eminente protozoólogo especializado en ciliados, fue Catedrático de Bacteriología y Protozoología (hoy Microbiología) de la Facultad de Ciencias de la Complutense desde 1961 hasta su jubilación.

Antonio (Barcelona, 1926 - Guadalajara, 1999), el más joven, fue Catedrático de Filosofía del Derecho de la Universidad Complutense e importante político militante de la UCD; Senador electo por Guadalajara y primer Presidente pre-autonómico de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha entre 1978 y 1982.

Emilio (Barcelona, 1923 - Guadalajara, 2006), a quien dedicamos hoy este homenaje póstumo, fue Catedrático de Botánica de la Universidad de Sevilla y de Fitografía de la Complutense.

Los cuatro tienen dedicada una calle en la ciudad de Guadalajara: la calle Hermanos Fernández-Galiano.

Su apellido se perpetúa además en una amplia segunda generación que cuenta con importantes figuras de las Ciencias, Técnicas, Artes y Letras, y en una tercera generación en la que se encuentran ya titulados superiores de varias materias, de los que no puedo evitar mencionar, por su cercanía, a Javier Merino Fernández-Galiano, el primer nieto de D. Emilio, hijo de José Merino Ortega (actualmente Catedrático de Ecología de la Universidad Pablo de Olavide) y Mari Pepa Fernández-Galiano Peyrolón, Licenciado en Bioquímica por la Facultad de Biología de la Universidad de Sevilla, por quién sentía su abuelo una gran predilección.

3. JUVENTUD Y PRIMERA ETAPA MADRILEÑA

3.1. Formación académica

El Profesor Emilio Fernández-Galiano Fernández, a quien denominaré en adelante como Prof. Galiano, o como D. Emilio, realizó sus estudios en primaria y secundaria en Barcelona, Madrid y también en Calatayud, mi pueblo natal, donde estudió tres de los cursos de Bachillerato.

Resulta que el estallido de la guerra civil, en julio de 1936, sorprendió a la familia Fernández Galiano de veraneo en Sigüenza, de donde era natural y ejercía como maestro D. Dimas Fernández, el abuelo de D. Emilio. En lugar de volver a Madrid, de donde D. Emilio Fernández ya era Catedrático, los padres del Prof. Galiano decidieron trasladarse a Calatayud, lugar más seguro. D. Emilio Fernández Galiano encontró la posibilidad de ejercer la docencia en el Instituto de Bachillerato, donde se ocupó hasta 1939 de enseñar Biología y Matemáticas.

Ya en Madrid, en 1940 inició el Prof. Galiano la carrera de farmacia, licenciándose con sobresaliente y premio extraordinario en 1945 y obteniendo después, en 1950, el grado de Doctor en farmacia, también con premio extraordinario. Además, influido sin duda por su padre, completó su formación obteniendo la Licenciatura en Ciencias Naturales en la Universidad de Madrid en 1952, como lo había hecho su hermano Dimas años atrás.

En 1946 comenzó su formación como docente e investigador en la Facultad de Farmacia de Madrid, con el Prof. D. Salvador Rivas Godoy, de cuya Cátedra fue nombrado ayudante de clases prácticas de Botánica Descriptiva. En 1948 obtuvo por oposición una plaza de profesor adjunto de Geología Aplicada de la Facultad de Farmacia, materia de la que era Catedrático el Prof. D. José María Albareda, el auténtico artífice del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, del que fue durante muchos años Secretario General y con el que D. Emilio mantuvo siempre una

estrecha relación de colaboración y amistad. D. Emilio ocupó la adjuntía de Geología Aplicada durante doce años, hasta 1962, siendo encargado de Cátedra desde 1960 a 1962, al retirarse el Prof. Albareda.

Pero lo que verdaderamente interesaba al Prof. Galiano era la Botánica, y de hecho, durante el tiempo en el que ocupó la adjuntía de Geología Aplicada, desarrolló su trabajo de investigación formando parte del equipo del Prof. Rivas Goday, a quien el Prof. Galiano se refiere en su discurso de entrada en la Real Academia de Farmacia como "maestro, amigo y persona que, junto con su padre y el Prof. Albareda, más influyó en su formación".

Entre 1948 y 1949 fue becario de investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Después fue ayudante científico de la Sección de Farmacognosia del Instituto de Farmacología José Celestino Mutis desde 1948 a 1950 y del Instituto Botánico Antonio José Cavanilles entre 1950 y 1957. En 1957 obtuvo por oposición el puesto de Colaborador Científico del Instituto Cavanilles, para ocupar en 1962 el puesto de Investigador Científico. En 1965, antes de pedir la excedencia en el Consejo por haber obtenido por oposición la Cátedra de Botánica de la Universidad de Sevilla, había sido nombrado Profesor de Investigación.

Escaló por tanto, paso a paso, todos los puestos de investigación del Consejo, además de ostentar cargos administrativos de responsabilidad, como comentaré más adelante. El Prof. Galiano se formó como botánico en el campo de la Fitosociología con el Prof. Rivas Goday, maestro indiscutible de varias generaciones de botánicos, quien le dirigió la Tesis Doctoral y con quien le unía una profunda amistad. Dicha tesis, titulada "Preclimax y postclimax de origen edáfico", es un trabajo muy interesante, desarrollado en lo que se podría llamar etapa pre-fitosociológica de la escuela de Rivas, ya que seguía los principios de la escuela geobotánica de Rübel y Brockman-Jerosch. En ella se estudian las variaciones de las formaciones vegetales de acuerdo con la naturaleza físico-química del sustrato, y se incluyen numerosos análisis de suelos muestreados en diferentes provincias españolas. Fue publicada en 1952 (RIVAS GODAY & GALIANO, 1952).

El Prof. Galiano completó su formación en el extranjero mediante una breve estancia en la Facultad de Ciencias de Tolouse en 1952, en la que siguió un curso sobre "Identificación de la vegetación por fotografía aérea" dirigido por el Prof. H. Gaussen, otra breve estancia en Stolzenau (Alemania) en 1954 con el Prof. R. Tüxen, uno de los padres de la Fitosociología, y sobre todo una estancia de un año, entre 1955 y 1956 en la Universidad de Montreal (Canadá), bajo la dirección del Prof. Pierre Dansereau, con el que mantuvo desde entonces una cordialísima amistad, y que resultó en la publicación de dos trabajos y una nota de Fitosociología sobre la vegetación de Canadá; dos publicados en aquel país (FERNÁNDEZ-GALIANO 1956, 1957) y uno en España (FERNÁNDEZ GALIANO, 1960).

3.2. Actividades científicas

Su producción científica más importante de esta época se realizó como miembro del equipo de colaboradores del Prof. Rivas Goday, que se ocuparon, junto con su maestro, de iniciar el desarrollo de la Fitosociología en España, siguiendo de lo que Rivas Goday (1960, *Prontuario de Ecología Vegetal*, Madrid) llamó la moderna Fitosociología o Sociología Vegetal de la escuela de Pavillard y de Braun-Blanquet, o escuela de Zürich-Montpellier. Resultó en la publicación de cuatro importantes y voluminosos trabajos (RIVAS GODAY & al. 1956, 1957, 1959, 1960), en los que se establece una clasificación de la vegetación de España y se perfilan las características y límites de las principales comunidades vegetales. Eran componentes de este equipo, además del Prof. Rivas Goday y el Prof. Galiano, el Dr. José Borja, notable botánico sistemático y excelente conocedor de la flora española, el Dr. A. Monasterio Fernández, el Dr. Ocaña, el Prof. J. Mantsanet, que fue Catedrático de Botánica de la Universidad de Valencia, el Dr. D. Abelardo Rigual Magallón, que era Catedrático de Instituto en Alicante y el por entonces joven botánico, que se encontraba realizando su tesis doctoral, el Prof. D. Salvador Rivas Martínez, hijo del Prof. Rivas Goday, el mayor exponente actual de la Fitosociología y Geografía Botánica. Con todos ellos mantuvo el Prof. Galiano una estrecha amistad y familiaridad, como yo mismo he tenido la ocasión de comprobar repetidas veces.

También se fraguó en esta época su amistad con el Prof. V. H. Heywood. Escocés, que llegó muy joven a nuestro país, conectó con el equipo del Prof. Rivas Goday y realizó durante varios años importantes estudios sobre taxonomía de plantas españolas y sobre la flora de la Sierra de Cazorla. La estrecha colaboración entre el Prof. Galiano y el Prof. Heywood, se tradujo en la publicación de un catálogo florístico de plantas vasculares de la mitad oriental de la provincia de Jaén (FERNÁNDEZ-GALIANO & HEYWOOD, 1960), área sobre la que el Prof. Galiano publicó además el mapa de vegetación (FERNÁNDEZ-GALIANO, 1960b), así como en su participación en el *Catalogus Plantarum Vascularium Hispaniae, Fascículo I*, preparado por el Prof. Heywood (HEYWOOD & al., 1961).

Publicó además diversos trabajos y notas sólo o en colaboración con otros investigadores, que se indican en la relación de sus publicaciones que se incluyen al final de esta reseña, incluidos dos artículos sobre suelos, en colaboración con el Prof. Albareda y otros miembros de su equipo (ALBAREDA & al., 1964, 1965) y un estudio agrobiológico de la provincia de Murcia (FERNÁNDEZ-GALIANO & NOVO, 1966), que fue el último trabajo realizado en Madrid en este periodo por el Prof. Galiano, para el que contó con la colaboración del joven biólogo Jesús Novo. Durante su realización, siendo todavía estudiante de quinto curso de carrera, acompañé varias veces a Jesús Novo a Murcia para ayudarle con sus observaciones de campo sobre distribución de las comunidades vegetales. El mapa de vegetación de la provincia de Guadalajara que estaba preparando con la ayuda de Jesús Novo y Santiago Silvestre no se llegó a publicar.

Pero volvamos a la Universidad. En aquellos años, el Real Jardín Botánico de Madrid era parte del Instituto Botánico Cavanilles y allí se situaba, por tradición desde su fundación, la Cátedra de Botánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid. Aunque seguía una vía administrativa independiente, estaba totalmente imbricada con el Jardín Botánico, que dependía del Consejo. Allí se impartía la docencia y se realizaban las investigaciones correspondientes.

En 1962, el Prof. Galiano dejó la adjuntía de Geología Aplicada, al ser nombrado profesor adjunto de Fitografía (Criptogramia y Fanerogamia) de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid. Tras la muerte de su titular, el Prof. D. Manuel Jordán de Urries y Azara, acaecida en 1962, fue encargado de la Cátedra de Fitografía, de la que fue responsable desde enero de 1963 hasta enero de 1964, fecha en la que ocupó la Cátedra en propiedad el prof. D. Francisco Bellot Rodríguez, por traslado desde la Universidad de Santiago de Compostela, en la que ostentaba el cargo de Catedrático de Botánica de la Facultad de Farmacia.

Es entonces cuando conocí al Prof. Galiano. No fue profesor mío de teoría. Lo fue el Prof. Jordán de Urríes, una de las mentes más lúcidas que he conocido. El prof. Galiano se ocupaba de las prácticas de Fanerogamia, y conecté perfectamente con él tanto en el laboratorio como en las frecuentes excursiones de campo. Fue el Prof. Galiano quien hizo que siendo aún estudiante de los últimos cursos de carrera, comenzara a frecuentar el Jardín Botánico y me iniciara en la investigación botánica, tanto en el Jardín Botánico como en el Instituto de Edafología, atrayéndome definitivamente al mundo de la Botánica.

3.3. Puestos y actividades administrativas

Tanto el Prof. Rivas Godoy como el Prof. Albareda supieron apreciar las grandes dotes de organizador que caracterizaron al Prof. Galiano. Durante este periodo, en el que fue director del Instituto Botánico Antonio José Cavanilles D. Salvador Rivas y secretario del Consejo D. José María Albareda, el Prof. Galiano ocupó en el Consejo diversos puestos de responsabilidad.

Entre 1960 y 1961 fue Vicesecretario del Instituto Botánico A. J. Cavanilles y del Jardín Botánico de Madrid y en 1962 secretario de ambas instituciones. Desde 1963 a 1965 fue asesor de relaciones científicas internacionales del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Además, y coincidiendo en parte con su estancia en Sevilla, desde 1963 hasta 1967 fue secretario del Consejo Técnico del Patronato Alonso de Herrera del Consejo, ya que una vez en Sevilla siguió manteniendo su relación con el Consejo, al ser desde 1965 a 1970 jefe de la Sección de Ecología Vegetal del Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto de Sevilla, hoy Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología del Consejo. Fue además vocal permanente de la División de Ciencias del Consejo desde 1964 a 1967, Consejero Adjunto del Patronato Alonso de Herrera en 1964 y Consejero de Número de dicho Patronato desde 1968. Fue en 1970 Vocal del Patronato del Parque Nacional de Doñana.

Tras el fallecimiento prematuro de D. Manuel Jordán de Urries (1909-1962), en enero de 1963 fue nombrado director en funciones del Real Jardín Botánico de Madrid, en el que puso de manifiesto su gran capacidad organizadora, que supuso para esa institución un notable punto de inflexión, que marcó el comienzo del desarrollo moderno del Jardín. En un solo año, consiguió revitalizar el personal investigador del Jardín. Entre 1963 y 1965 se incorporaron al Jardín Botánico seis jóvenes recién licenciados en Biología o Farmacia: Jesús Novo, su futura esposa, Dorotea Pérez, Santiago Silvestre, Natividad Gutiérrez y yo mismo que en distintas fechas y de distintas maneras seguiríamos a Sevilla a D. Emilio, así como Francisco de Diego Calonge, que llegó a ser el director del Jardín Botánico. Tanto él como yo, gracias al Prof. Galiano partimos para Inglaterra en 1965 para especializarnos: Paco de Diego en Micología, yo en Taxonomía de plantas vasculares. Éramos prácticamente tantos como la plantilla senior del Jardín, compuesta en esos momentos, además de por D. Emilio Fernández-Galiano, por la agrostóloga Doña Elena Paunero Ruíz, D. José Borja Carbonell, excelente conocedor de la flora española, D. Pedro Guerrero, Ficólogo ya jubilado pero que solía acudir al Botánico con cierta regularidad, lo mismo que D. Emilio Guinea, Catedrático de Ciencias Naturales y D. Carlos Vicioso, Perito de Montes, autor de varias revisiones de grupos muy complejos, oriundo de Calatayud, hijo de D. Benito Vicioso, farmacéutico y botánico, una de las viejas glorias bilbitanas, y ahijado de D. Carlos Pau, notable botánico, amigo de D. Benito.

Durante este periodo, el Prof. Galiano participó en la organización de dos reuniones de Botánica. La primera fue la II reunión de Botánica Peninsular, que se desarrolló en las tres provincias aragonesas entre el 16 y 30 de junio de 1955 con la participación de varios botánicos españoles y portugueses. En ella intervino D. Dimas Fernández-Galiano Fernández, por esas fechas Catedrático del Instituto de Bachillerato de Teruel, quien en nombre del Instituto de Estudios Turolenses recibió en esa ciudad a los participantes con un interesante discurso sobre los botánicos aragoneses. La primera se había celebrado en el N de Portugal en 1947. La tercera en Portugal, entre el 17 y 24 de àbril de 1968, recorriendo los participantes el C y S de Portugal, desde la Beira Litoral hasta el Algarve. Los botánicos españoles estamos aún en deuda con nuestros colegas portugueses para organizar en España la cuarta reunión.

En 1964, con motivo de la celebración del XXV aniversario de la creación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, organizó como secretario un Simposio Internacional sobre "Aportaciones de las investigaciones ecológicas y agrícolas en la lucha del mundo contra el hambre". Fueron sus presidentes el Prof. F. Baade de Berlín y el Prof. J. M. Albareda, y en él intervinieron importantes científicos nacionales y extranjeros. El propio Prof. Galiano impartió una interesante conferencia en la que alerta, hace más de cuarenta años, sobre los problemas derivados de la deforestación, la necesidad de regenerar los ecosistemas naturales y los peligros de la introducción de especies alóctonas. Todavía estudiante, participé en ese Simposio, a petición del Prof. Galiano, de la manera más modesta en la que podía hacerlo, distribuyendo resúmenes e información, y circulando hojas en las que los intervinientes en los coloquios que seguían a cada conferencia escribían sus preguntas o comentarios.

4. ETAPA SEVILLANA

4.1. La sección de Biología de la Facultad de Ciencias de Sevilla

El 11 de noviembre de 1965, el Prof. Galiano tomó posesión de la Cátedra de Botánica de la Universidad de Sevilla que había obtenido por oposición. Se iniciaba con él una aventura, consecuencia del empeño del por entonces Decano de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Sevilla, el Prof. D. Francisco González García, que fue el primer Presidente de esta Real Academia Sevillana de Ciencias, de que se creara una Sección de Biología en dicha Facultad. Para conseguir la creación de la Sección, recurrió D. Francisco a invitar a una Junta de Facultad al por entonces Ministro de Educación, D. Manuel Lora Tamayo, impulsor de los estudios de Biología en España, quien había sido Catedrático de Química de la Facultad de Sevilla, y que ha sido Académico de Honor de nuestra Institución desde 1991 en que fue nombrado, hasta 2002, año en el que falleció en Madrid. La propuesta de creación salió de dicha Junta y fue aprobada por el Ministerio en 1964.

La creación de la Sección de Biología de Sevilla tuvo lugar en una época en la que se estaba produciendo una auténtica renovación de la Biología. Empieza a desarrollarse con gran pujanza, sobre todo en la década de los cincuenta, una nueva rama de la Química: la Química Biológica o Bioquímica. Se descubren las claves del lenguaje genético, con el establecimiento en 1953 de la estructura química del ácido desoxirribonucleico (ADN) y se empiezan a descifrar los mecanismos básicos de la expresión genética, lo que daría paso a la Genética Molecular. Se desarrolla la genética de poblaciones. Surge la Ecología como materia independiente. Aumenta la preocupación por la conservación de la Naturaleza y la catalogación de sus recursos. Se renueva la sistemática clásica, que pasa gradualmente a transformarse en una Biosistemática o Taxonomía Experimental, a la que se incorporan en las últimas décadas las técnicas de Biología Molecular para dar paso a la Filogenia Molecular, etc.

Creada en 1964, la Sección de Biología tenía que responder a los nuevos retos y debería ser una sección modelo. Para lograrlo, fue fundamental el papel desarrollado por el Prof. Galiano desde el mismo momento de su llegada a Sevilla, en noviembre de 1965 y por el Prof. D. Manuel Losada Villasante desde su toma de posesión como Catedrático de Química Fisiológica en marzo de 1967. El Prof. Galiano se ocupó de potenciar y activar la dotación de nuevas Cátedras y facilitar el trabajo de los primeros Catedráticos con los que se inició el pujante desarrollo de la sección. Así D. Salvador Peris Torres se incorporó a la Cátedra de Zoología en marzo de 1966; D. Enrique Montoya Márquez a la de Microbiología en marzo de 1967; D. Manuel Losada Villasante a la de Química Fisiológica unos días después; D. Enrique Cerdá Olmedo a la de Genética, primero interinamente en marzo de 1969 y después por oposición en julio de 1970; D. Fernando González Bernáldez a la de Ecología en marzo de 1970; D. Jorge López Sáez a la de Citología en 1971, tras ocupar una Agregaduría en 1970. Todos menos el Profesor Cerdá procedían del Consejo.

Magnífico comienzo para la nueva Sección, que impulsada por esos siete prestigiosos Catedráticos, por los que más tarde sustituyeron a alguno de ellos y por los profesores que simultánea o sucesivamente se fueron incorporando, se colocó al más alto nivel en nuestro país. El papel del Prof. Galiano como Catedrático más antiguo primero y como Decano de la Facultad de Ciencias después, cargo que ocupó desde 1969 hasta 1972, fue primordial para el desarrollo de la Sección, impulsado también como he indicado, por el Prof. Losada.

Nadie mejor que los que trabajaron con él en este periodo saben del esfuerzo y desvelo que puso en su trabajo, de lo que son sin duda testigo las cuatro personas de administración y servicios sobre las que caía entonces el peso de la administración de la Facultad, Dª Ángeles Fajardo (Angelita) y D. Jesús Luque (Sr. Luque) lamentablemente fallecidos, Dª Blanca Cerviño (Blanquita) ya jubilada y Dª Asunción Delgado (Asun) que sigue desempeñando ejemplar y eficazmente su trabajo, actualmente como Administradora de la Facultad de Física. Vivo de genio y exigente con el trabajo, como sabemos los que hemos colaborado con él, era pronto en rectificar si alguna vez se había equivocado o si había sido demasiado severo.

4.2. Cargos administrativos

Como se acaba de indicar, fue Decano de la Facultad de Ciencias entre 1969 y 1972. En 1974 fue nombrado Decano Comisario de la recién creada Facultad de Farmacia de la Universidad de Sevilla, cuyo decanato ocupó hasta su marcha a Madrid en 1976. Puso en marcha la Facultad con gran esfuerzo y dedicación, tarea para la que contó conmigo como Secretario y con un grupo de excelentes y eficicasísimas administrativas: Esperanza Romero, como Jefa de Secretaría, Alicia Rubio, Pilar González, Mª de Gracia Villa, Mª Josefa Fernández y Pilar Mallo.

A estos cargos universitarios hay que añadir que fue Director del Colegio Universitario de Cádiz entre 1969 y 1972, y del de Córdoba entre 1972 y 1974, ambos dependientes de la Universidad de Sevilla.

Además de estas funciones, el Prof. Galiano desempeñó en Sevilla dos tareas fundamentales: dotar de medios y poner en marcha el Departamento de Botánica y formar y dirigir su equipo de investigación. Con ambas, como con las indicadas anteriormente, cumplió con una notable eficacia, que volvió a poner de manifiesto una vez más la gran capacidad de trabajo del Prof. Galiano y su habilidad organizadora.

4.3. La organización del Departamento de Botánica

El 9 de enero de 1967 se constituyó el Departamento de Botánica, que había sido creado por Orden Ministerial de mayo de 1966. Tenía la siguiente composición: Catedrático, D. Emilio Fernández-Galiano Fernández; Adjunto por oposición, D. Jesús Novo Rodríguez, que había llegado de Madrid con el Prof. Galiano; Adjunto provisio-

nal, D. Teodoro Azaustre Urbaín, Profesor de Instituto desconocido en el mundo de la Botánica; Ayudante de Clases Prácticas, D. Adelino Alonso Rosa, Profesor de Instituto igualmente desconocido en el mundo de la Botánica; Personal laboral: Dª Carmen Carrillo Villalba, que siguió en el Departamento durante varios años; Subalterno: D. Jesús Fernández Huertas (mozo de laboratorio), que era hombre para todo en la Facultad de Ciencias y que se ocupaba en el Departamento de preparar y envenenar el material vegetal.

Nueve meses más tarde, el 27 de septiembre del mismo año, en la propuesta de personal para el curso 1967-68, D. Emilio sustituyó como Adjunto Interino a Teodoro Azaustre por mí, recién llegado de Inglaterra y a Adelino Alonso por Encarnación Sánchez Jáuregui, Licenciada en Farmacia, quien permaneció varios años en el Departamento ocupándose de las prácticas de Biología. Está claro que D. Emilio quiso tener en su equipo desde el principio a personas de su confianza.

El 1 de enero de 1968 fue nombrado adjunto interino Santiago Silvestre Domingo, en sustitución de Jesús Novo, de baja por enfermedad y quien no volvió a incorporarse al Departamento. El Prof. Silvestre es en la actualidad Catedrático de Botánica de la Universidad de Sevilla.

El 10 de marzo de 1969 se nombró como Ayudante de Clases Prácticas a Natividad Gutiérrez Val, Licenciada en Ciencias Biológicas por la Universidad de Madrid, que había obtenido por oposición una Cátedra de Ciencias Naturales en un Instituto de Sevilla, ciudad en la que permaneció durante dos años.

El 1 de julio de 1970, ocupó el cargo de Mozo de Laboratorio José María Romero Santiago, en sustitución de Jesús Huertas. Imprescindible para muchas tareas y trabajador infatigable, José María ha seguido en el Departamento hasta la actualidad.

Y este fue el grupo inicial que tuvo que encargarse, bajo la dirección del Prof. Galiano y siguiendo sus indicaciones, de montar el Departamento, lo que había venido haciendo D. Emilio con la ayuda de Jesús Novo desde 1966.

A partir de 1970, empiezan a incorporarse al Departamento licenciados formados en la Sección de Biología de la Facultad de Ciencias de Sevilla. Primero, en 1970, Eugenio Domínguez Vilches, alumno de la primera promoción, quien acompañó al Prof. Galiano en su traslado a Madrid en 1976, y es actualmente Catedrático de Botánica de la Universidad de Córdoba, de la que ha sido su Rector Magnífico estos ocho últimos años. En 1971 se incorporaron Salvador Talavera Lozano y Baltasar Cabezudo Artero, ambos de la segunda promoción y hoy Catedráticos de Botánica, el primero en la Universidad de Sevilla y el segundo en la de Málaga.

Luego irían incorporándose Pilar Candau Fernández-Mensaque, Emilio Ruíz de Clavijo, Mª Jesús Gallego Cidoncha, José Rivera Guerrero y un amplio grupo de biólogos que tuvieron la suerte de formarse y colaborar con el Prof. Galiano.

Dado que la Ecología estaba integrada en el Departamento, aunque funcionaba como una unidad independiente, en 1970, como ya se ha indicado, se incorporó el primer Catedrático de Ecología, Fernando González Bernáldez y casi simultáneamente Francisco García Novo, Licenciado en Ciencias Biológicas por la Universidad de Madrid, recien vuelto de Inglaterra donde se había especializado en ecofisiología de la

vegetación y es hoy Catedrático de Ecología de la Universidad de Sevilla, al sustituir en la Cátedra, en 1976, al Prof. González Bernáldez, y Académico numerario de nuestra Academia. A ellos se agregó Julia Toja Santillán, Doctora en Ciencias Biológicas por la Universidad de Barcelona, discípula del Prof. D. Ramón Margalef, quién ha sido Académico de Honor de nuestra Institución desde 1991 hasta su fallecimiento en 2002. Es hoy Catedrática de Ecología en nuestra Universidad. Siguieron en 1970 Luis Ramírez Díaz, de la primera promoción de Biólogos de la Universidad de Sevilla y actualmente Catedrático de Ecología de la Universidad de Murcia, y en 1971 José Merino Ortega, de la 2ª promoción y hoy Catedrático de Ecología de la Universidad Pablo de Olavide, y Fernando Sancho Royo, también de la segunda promoción y actualmente Profesor Titular de Ecología en Sevilla.

Cuando se trasladó a Madrid en 1976, 11 años después de su llegada, D. Emilio había dejado un Departamento perfectamente estructurado y dotado de los mejores medios de trabajo: material óptico (microscopios y estereomicrocopios) de primera calidad; un vehículo de campo Land-Rover, que fue el primero que existió en un Departamento de Botánica en nuestro país; un microscopio electrónico de barrido (comprado, eso sí, de segunda mano a una empresa de cerámica valenciana); una biblioteca de consulta suficiente, y un herbario, instrumento de trabajo imprescindible para la investigación en Botánica. Se podía trabajar, por tanto, al más alto nivel en distintos campos de Botánica, fundamentalmente en Taxonomía Vegetal, Florística, Geobotánica, Cariología y Palinología, que son las áreas, además de la Biología de la Reproducción, en las que desarrollan con gran éxito y prestigio sus investigaciones los grupos de investigación del Departamento.

Mención especial merece el herbario. En 1965, cuando llegó D. Emilio a Sevilla, no existía en la Cátedra de Botánica material vegetal alguno. El antiguo herbario de la Universidad de Sevilla, que formaba parte del Museo de Historia Natural, hoy perdido, se encontraba desde poco después de la guerra en el depósito del Jardín Botánico de Madrid, a donde se había encargado de trasladarlo la conservadora del Jardín, Dª. Elena Paunero Ruiz desde el Instituto San Isidoro en el que se encontraba. No volvería a Sevilla hasta 1972 gracias a las gestiones del Prof. Galiano y constituye en la actualidad el "Herbario Histórico de la Universidad de Sevilla".

El herbario del Departamento se inició con el herbario personal del Prof. Galiano, y fue incrementándose hasta el momento actual, en el que con más de 400.000 pliegos, es el tercer herbario a nivel nacional, después de los del Real Jardín Botánico de Madrid y el Instituto Botánico de Barcelona. Probablemente, también es el peor instalado del país, ya que los materiales acumulados sobrepasan abrumadoramente el espacio que puede destinársele en el edificio de la Facultad de Biología. Estoy convencido que si hubiera podido ocuparse de él el Prof. Galiano se contaría con el espacio y medios necesarios para su merecida instalación.

D. Emilio era un auténtico amante de la Naturaleza, a quien atraía poderosamente el trabajo de campo. Durante toda su estancia en Sevilla, organizó frecuentes excursiones botánicas por toda España y esporádicamente a Marruecos, en las que le acompañábamos los miembros del Departamento. Se salía todas las semanas al menos un día,

generalmente el domingo, al ser lectivos los demás, y se aprovechaban los periodos de vacaciones, sobre todo de Semana Santa y de verano, para realizar excursiones de varios días a las áreas más alejadas de Sevilla. Todos sus discípulos hemos participado en estas tareas y compartido habitación, yo frecuentemente con D. Emilio, para descansar unas horas después de los largos días de trabajo. Todos hemos heredado ese amor al trabajo de campo, y entre todos hemos contribuido a recolectar y estudiar las plantas de nuestro país en general y de Andalucía en particular, así como las de los países más cercanos, sobre todo Marruecos y Portugal.

La identificación, preparación, montaje del material y su incorporación en el herbario fue tarea continuamente impulsada por el Prof. Galiano. No había ningún material en Sevilla a su llegada. Cuando se trasladó a Madrid, el herbario contaba con más de 25.000 pliegos determinados, montados e incorporados al herbario, además del "Herbario Antiguo" formado por algo de más de 12.000 pliegos de materiales de los siglos XVIII, XIX y principios del XX.

Además y, en parte, para dar cabida a la cada vez más importante producción científica del Departamento, D. Emilio se preocupó, junto conmigo, de crear una revista científica, *Lagascalia*, llamada así en memoria del gran botánico aragonés Mariano Lagasca, quien destarrado a Inglaterra por Fernando VII después de la guerra de la Independencia, perdió en Sevilla la mayor parte de sus colecciones y manuscritos. De ella ha sido el Prof. Galiano uno de sus editores ininterrumpidamente desde 1971, año en el que se publicó el primer volumen, hasta 2005, en el que se publicó el volumen 25.

4.4. Las investigaciones botánicas

D. Emilio se preocupó desde su llegada a Sevilla por el estudio florístico de la Región, la más desconocida botánicamente de nuestro país, a excepción de la provincia de Cádiz, que contaba con un catálogo general de su flora publicado entre 1886 y 1893 por el farmacéutico jerezano D. José María Pérez Lara, de quien quizás pocos sepan que es además autor de un libro de cocina que firmó bajo un pseudónimo. Era también conocido el entorno de Gibraltar, al disponerse de algunos catálogos de su flora, obra de botánicos afincados en Gibraltar, como E. F. KELART (1846, *Flora Calpensis*, London), O. DEBEAUX & G. DAUTEX (1889, Sinopsis de la Flore de Gibraltar, *Actes Soc. Linn. Bordeaux* 42) y WOLLEY-DOD (1914, *A Flore of Gibraltar and Neighbourhood*, J. Bot. (Suppl.) 52), cuya sobrina Mrs Brinton-Lee, que se trasladó a San Roque tras su jubilación y también aficionada a la Botánica, legó su herbario al Departamento de Botánica, por lo que recibió, a título póstumo, la Medalla de la Universidad de Sevilla.

D. Emilio planteó el estudio florístico de la región mediante la catalogación de sus especies provincia por provincia. Comenzó por la de Sevilla, para lo que contó con mi colaboración. Siguió con la de Cádiz, en colaboración con Santiago Silvestre. De la De Huelva se preocupó primero del estudio florístico de la Reserva Biológica

de Doñana, que encomendó como tema de Tesis Doctoral a Baltasar Cabezudo. Su marcha a Madrid impidió que comenzase la catalogación de las especies de dicha provincia, que iba a abordar con Baltasar Cabezudo, quien estaba dirigiendo la Tesis Doctoral del joven botánico José Rivera Guerrero sobre la flora y vegetación de la Sierra de Aracena.

Además, dirigió en Sevilla varias Tesis Doctorales, como la mía sobre taxonomía del género *Linaria* Mill. (Madrid, 1969); la de Santiago Silvestre sobre taxonomía de los géneros *Conopodium* Koch y *Bunium* L. (Sevilla, 1972); la de Eugenio Domínguez sobre taxonomía de los géneros *Scorpiurus* L. e *Hippocrepis* L. (Sevilla, 1973); la de María Josefa González Vilches sobre cariología de la Tribu *Scilleae* (Sevilla, 1974); la de Baltasar Cabezudo sobre flora y vegetación de la Reserva Biológica de Doñana (Sevilla 1974); la de Rosario Oliva Alonso, sobre cariología de las plantas del litoral andaluz (Sevilla, 1975) y de la Pilar Candau sobre palinología de la Familia Cariofiláceas (Sevilla, 1977), esta última leída cuando el Prof. Galiano se encontraba ya en Madrid.

Fruto de esa actividad fue la publicación de diversos trabajos científicos, la mayoría aparecidos en la revista *Lagascalia*, cuya reseña completa se incluye en la relación de publicaciones que se añade al final de esta nota.

El Prof. Galiano organizó en Sevilla dos Congresos Internacionales que sirvieron para dar a conocer fuera de nuestras fronteras al Departamento de Botánica en particular y a la Sección de Biología de la Facultad de Ciencias en general, al visitar nuestra Facultad especialistas de diversos países extranjeros, la mayoría de los cuales han seguido manteniendo estrechas relaciones de amistad y colaboración con los miembros del Departamento. El primero, celebrado en mayo de 1967, coincidió prácticamente con la llegada a Sevilla del Prof. Galiano, y supuso el lanzamiento al exterior del Departamento. El segundo, en octubre de 1976, coincidió con su partida a Madrid, y mostró al exterior los logros alcanzados por el Departamento en ese período de casi 10 años.

El primero fue el V Simposio de Flora Europaea. Flora Europaea fue una organización, de la que fue Secretario General el Prof. V. H. Heywood, que se comprometió a ejecutar y publicar una flora que cubriese todo el continente europeo. Su organización y editores eran ingleses, pero disponía de un comité asesor formado por los botánicos más eminentes de todos los países europeos. Bajo la dirección del Prof. T. G. Tutin, y el resto del comité editorial, con el Prof. Heywood como impulsor de todo el engranaje científico y administrativo, se completó la obra con la impresión del primer volumen en 1964 y el último en 1980. Ha constituido, y constituye, una herramienta imprescindible para la identificación de las plantas vasculares de Europa, y ha sido el impulsor de los estudios florísticos en Europa, particularmente en España.

Fueron asesores de Flora Europaea por España el Prof. D. Oriol de Bolòs y el Dr. D. Emilio Guinea desde su inicio y el Prof. Galiano desde 1968. La amistad que mantenía el Prof. Galino y el Prof. Heywood desde los tiempos de Madrid hizo que el comité editorial de flora Europaea aceptase la propuesta de celebrar en Sevilla el V Congreso Bienal. Se celebró entre el 20 y el 30 de mayo de 1967 y asistieron a él tres

de sus cinco editores, Los Profs. T. G. Tutin (Leicester), S. M. Walter (Cambridge) y V. H. Heywood (Liverpool) y un importante grupo de taxonomistas europeos. El Prof. Galiano promovió la organización de una exposición de obras florísticas modernas europeas, a la que contribuyeron la mayor parte de los participantes, que cedieron los libros del Departamento, lo que supuso una importante contribución a su biblioteca.

Los resultados del Simposio se publicaron en 1969 en un volumen costeado por el Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla y la Unión Internacional de Ciencias Biológicas (IUBS). El Prof. Galiano contó con mi ayuda para su preparación. Contiene un trabajo del Prof. Galiano sobre la vegetación mediterránea litoral (GALIANO, 1969), que constituye su última contribución al campo de la Fitosociología.

Entre el 30 de septiembre y el 2 de octubre de 1976 se celebró el "Simposio conmemorativo del segundo centenario del nacimiento de Lagasca", organizado por D. Emilio con la ayuda de todos los componentes del Departamento. Todos pusimos lo mejor de nuestras habilidades para que el Simposio fuera un éxito. Participaron 138 botánicos nacionales y extranjeros y fue en cierto modo la despedida de Sevilla del Prof. Galiano.

5. SEGUNDA ETAPA MADRILEÑA Y SUS RELACIONES CON EL EQUIPO DE SEVILLA

Al incorporarse a la Universidad de Madrid, en octubre de 1976, ocupó una de las dos Cátedras del Departamento de Botánica y Fisiología Vegetal de la Facultad de Biología, coincidiendo durante varios años con el Prof. D. Francisco Bellot Rodríguez (1911-1983), que ocupó la otra Cátedra hasta su jubilación. Con él se trasladaron a Madrid D. Eugenio Domínguez Vilches, actualmente Catedrático de la Universidad de Córdoba y D. Ángel Ramos Núñez, que ha permanecido en aquel Departamento hasta la actualidad, ocupando el cargo del Prof. Titular de Universidad.

Se encontró con un Departamento ya estructurado, en el que desarrolló una amplia labor docente, y en él contribuyó al desarrollo de la investigación dirigiendo cuatro Tesis Doctorales, leídas ya en la Universidad de Madrid: la de Ángel Ramos Núñez sobre taxonomía del género *Hypericum* L. (1982); la de Margarita Moreno Sanz sobre taxonomía del género *Iberis* L. (1982); la de Mercedes Alsina Ares sobre taxonomía del género *Ornithopus* L., y la de Ramón Llansana Colom (1984) sobre la flora de la comarca seguntina.

Fue director del Departamento de Botánica desde 1981, al jubilarse el Prof. Bellot, hasta 1985, y del recién constituido Departamento de Biología Vegetal I desde 1986 hasta 1988. Fue además en 1989 Director de la revista científica publicada por el Departamento de Biología Vegetal I de Madrid, que había cambiado de nombre cuatro veces y que desde ese año (vol. 14) viene llamándose *Botánica Complutensis*.

A su llegada a Madrid fue nombrado Director del Jardín Botánico que la Universidad complutense proyectaba construir en el amplio espacio (8 ha.) que se encuentra entre

las Facultades de Biología y Farmacia en la Ciudad Universitaria; mantuvo este cargo hasta 1982, pero por causas muy diversas dicho jardín no llegó a formarse.

Entre 1977 y 1980 fue Presidente de la Comisión Rectora del Instituto Nacional de Ciencias del Medio Ambiente del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. En 1978, presidió el Comité Nacional Español del Programa MAB de la UNESCO. En 1981 fue nombrado Coordinador del Colegio integrado de Arcos de Jalón, de la Universidad Complutense y en 1983, Director del Instituto Universitario de Ciencias de la Educación.

Entre 1982 y 1983 fue Presidente de la Real Sociedad Española de Historia Natural, de la que habían sido Presidentes su padre, D. Emilio Fernández, en 1947, y su Hermano D. Dimas entre 1972 y 1973. Fue además vocal del Real Patronato de la Biblioteca Nacional.

Desde Madrid, D. Emilio siguió manteniendo estrechas relaciones de trabajo y colaboración con los miembros del Departamento de Botánica de la Universidad de Sevilla.

En 1977 el Departamento de Sevilla decidió dar un giro a los estudios florísticos regionales dando un paso adelante para proyectar la elaboración de una Flora vascular que cubriese todas las provincias occidentales de Andalucía.

La idea se desarrolló en 1978 como un proyecto interfacultativo con su núcleo principal en el Departamento de Botánica de Biología de Sevilla. En octubre de dicho año se constituyó y reunió por primera vez el comité editorial que iba a tomar decisiones para la elaboración de la Flora, hasta la entrega de los manuscritos, que terminó en julio de 1985. Dicho comité estaba formado por B. Cabezudo (Sevilla 1978-1980; actualmente en Málaga), E. Domínguez (Córdoba), E. Fernández-Galiano (Madrid), S. Silvestre (Sevilla), S. Talavera (Sevilla) y yo. A él se incorporó en 1981 J. Devesa (Sevilla, actualmente Catedrático de Botánica de la Facultad de Ciencias de Córdoba).

La intervención del Prof. Galiano en esta fase de realización fue fundamental sobre todo en las relaciones con el dibujante portugués, Antonio Cadete, que preparó la mayor parte de los grabados. Pero una vez realizada la Flora, para la que D. Emilio preparó varios grupos (GALIANO, 1987), quedaba un arduo trabajo: el de uniformar todas las contribuciones para su publicación, y encontrar los medios idóneos para su impresión. Fuimos los editores para esta tarea el Prof. Talavera, el Prof. Galiano y yo. Salvador Talavera y yo nos ocupamos fundamentalmente de uniformar y corregir las contribuciones de los 38 autores que habíamos participado en la preparación de los diversos grupos. El Prof. Galiano se ocupó fundamentalmente de la preparación de los mapas de distribución, y de buscar el editor apropiado para su impresión. Los esfuerzos llevaron a la publicación en 1987, en tres volúmenes, de la *Flora Vascular de Andalucía Occidental*, que ha constituido desde entonces, y constituirá hasta que termine la publicación de la Flora Ibérica ahora en curso, el instrumento fundamental para la identificación de las plantas vasculares de esta región de España, y por extensión del SO de la Península Ibérica.

Además de su participación en la citada Flora Vascular, durante su segunda etapa madrileña, sólo o en colaboración, publicó varios artículos en diversas revistas botánicas.

Fue nombrado miembro del Consejo Editorial de "*Nueva Revista de Política, Cultura y Arte*", a la que contribuyó con la preparación de 13 artículos de opinión, la mayor parte de ellos sobre diversos temas botánicos. En el nº 106 de julio de 2006, *Nueva Rev.* reprodujo como homenaje póstumo uno de ellos "Lineo y el equilibrio de la naturaleza", junto con unas notas sobre su personalidad preparadas por mí a petición de *Nueva Revista.*

6. EPÍLOGO

Por sus méritos académicos, la Real Academia de Farmacia lo nombró Académico Correspondiente en 1958 y Académico Numerario en 1983 y la Real Academia Sevillana de Ciencias Académico Correspondiente en 1991. En el acto de incorporación a nuestra Institución, en el que a mí me cupo el honor y la satisfacción de hacer su presentación, leyó un interesante discurso sobre "Algunas plantas útiles americanas y su repercusión en el Viejo Mundo".

En 1964, el Ministerio de Educación y Ciencia le concedió la Encomienda de la Orden Civil de Alfonso X el Sabio. Y en 1972, la Encomienda con Placa de dicha Orden.

Cinco especies de plantas vasculares inmortalizan su nombre: *Biarum galiani* Talavera (1976), *Cytisus galianoi* Talavera & P. Gibbs (1977), *Centaurea galianoi* Fernández Casas & Susana (1988), *Solenidiopsis galianoi* Dalström & Núñez (2002) y *Scabiosa galianoi* Devesa, Ortega & J. López (2004).

Este era el Profesor D. Emilio Fernández-Galiano Fernández, cuya muerte acaecida en Guadalajara el 5 de junio de 2006 después de una larga enfermedad, ha dejado un gran vacío en nuestros corazones, y constituye una irreparable pérdida para la Botánica española. Quiero expresar a su familia, y en particular a su esposa Dª. Carmen y a sus hijos, Mari Pepa, Patamen, Chicha, Pili, Conchi y Manolo, el más sentido pésame en mi nombre y en el de la Real Academia de Ciencias, a la que quiero expresar mi más profunda gratitud por haberme designado para intervenir en su nombre en este acto.

7. PUBLICACIONES

A continuación se reseñan las publicaciones de las que es autor o coautor el Prof. D. Emilio Fernández-Galiano Fernández. Las firmó indistintamente como E. FERNÁNDEZ GALIANO, E. FERNÁNDEZ-GALIANO, E. F-GALIANO o E. F. GALIANO. En general, la mayoría de sus trabajos publicados entre 1952 y 1971 aparecen bajo la primera firma, y la mayoría de los publicados entre 1971 y 1998 bajo la última. Para dar un tratamiento uniforme, se usa para todos los trabajos E. FERNÁNDEZ-GALIANO, ya que este era su primer apellido, compuesto por los de su padre.

Se han reunido bajo dos títulos: 1, publicaciones derivadas de trabajos de investigación científica (trabajos científicos). 2. Trabajos varios, entre los que se incluyen artículos de opinión, artículos de divulgación, reseñas, notas biográficas, crónicas, notas bibliográficas, recensiones, notas necrológicas, etc. 3. Traducciones.

Dentro de cada apartado se han dispuesto las referencias cronológicamente.

7.1. Trabajos de investigación

ALBAREDA, J.M., A. GUERRA, E. FERNÁNDEZ-GALIANO, F. MONTURIOL & J.G. VICENTE (1964). *Study of the physical properties of soils through interpretation of serial photographs.*1. Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal, Madrid.

ALBAREDA, J.M., A. GUERRA, E. FERNÁNDEZ-GALIANO, E. MONTURIOL & J.G. VICENTE (1965). *Study of the physical properties of soils through interpretation of serial photographs.* 2. *Final Report.* Instituto Edafología y Fisiología Vegetal, C.S.I.C., Madrid.

DOMÍNGUEZ & E. FERNÁNDEZ-GALIANO (1974a) Revisión del Género Scorpirus L. I. parte experimental. *Lagascalia* **4:** 61-84.

DOMÍNGUEZ, E. & E. FERNÁNDEZ-GALIANO (1974b). Revisión del Género Scorpiurus L. II. Parte sistemática. *Lagascalia* **4:** 259-280.

DOMÍNGUEZ, E. & FERNÁNDEZ GALIANO, E. (1978). Revisión del género Tetragonolobus Scop. (Fabaceae). *Lagascalia* **8:** 189-214.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1950). Area Ecológica de La "Withania Frutescens" Pauq. y "Withania Somnifera" Dun. en España. *1. Congr. Hisp. Port. Farm.* 510-514.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1953). Observaciones ecológicas sobre las alineaciones silúricas de la provincia de Zaragoza. *Anal. Inst. Bot. A. J. Cavanilles*, **11:** 569-584. (1953).

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1954). Anotaciones a la flora de Sierra Morena: Plantas de Aldeaquemada. *Anal. Inst. Bot. A. J. Cavanilles* **12(1):** 501-508.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1956). Premìeres observations sur les associations maritimes canadiennes appartenant a la Classe Ammophiletea. *Ann. de l'ACFAS*, **22:** 60.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1957). Quelques associations de la Classe des Lithorelletea dans la province de Québec. *Contr. Inst. Bot. Univ. Montreal*, **70:** 107-118.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1959). Adiciones y correcciones a la bibliografía de C. Pau. *Anal. Real Acad. Farm.* **25:** 235-236.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1960a). Notas fitosociológicas sobre el este de Canadá. *Anal. Inst. Bot. Cavanilles* **17 (2):** 3-30.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1960b) El área de Oleo-ceratonion en Andalucía. *Melhoramento* **13:** 71-78.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1960c) État actuel de la cartographie botanique en Espagne. *Colloques Int. CNRS. Toulouse* **1960:** 179-186.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1960d). Los lagos: su origen y clase, en *Los Lagos Españoles.* Madrid.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1960e). *Mapa De Vegatación De La Provincia De Jaén (Mitad Oriental).* Instituto De Estudios Gienneneses, Jaén.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1965). La destrucción de los ecosistemas en la Región Mediterránea. En *Aportaciones de las investigaciones ecológicas y agrícolas en la lucha del hombre contra el hambre. Simposio.* C.S.I.C., XXV Aniversario. Madrid.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1967a). Biogeografía. I. Lámina 49 del *Atlas Nacional de España. Instituto Geográfico y Catastral*, Madrid.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1967b). Biogeografía. II. Lámina 50 del *Atlas Nacional de España. Insituto. Geográfico y Castrastral*, Madrid.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1969a). La vegetación mediterránea litoral. *V Simposio de Flora Europea (20-30 de mayo 1967)*: 35-38. Sevilla.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1969b). La aclimatación de plantas útiles en Andalucía Occidental. *Melhoramento,* **21(1968/69)**: 201-203.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1976) Dones disponibles et lacunes de la connássance floristique de l'Espagne. *Coll. Int. C.N.R.S*, **235:** 29-39.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1987). Pinaceae, Cupressaceae, Coriariaceae, Ulmaceae, Moraceae, Fagaceae, Betulaceae, Aceraceae, Anacardiaceae, Urticaceae (ed.), Clusiaceae (ed.), Resedaceae (ed.), Polygalaceae (ed.), Oleaceae, Arecaceae. En B. VALDES, S. TALAVERA & E. FERNÁNDEZ-GALIANO (ed.). *Flora Vascular de Andalucía Occidental* **1:** 81-86, 128, 150-153, 159-165, 154, 314, 447; **2:** 254, 257-260, 282-285; **3:** 205.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1990). Pasado, presente y futuro de los bosques de la Península Ibérica. *Acta Bot. Malacitana* **13:** 135-143.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1999). Las ilustraciones de la flora endémica española (IX) de A. Caballero. *Anales Jard. Bot. Madrid* **54:** 608-621.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & al. (1961-1966). *New crops screening of native plants of Spain of potencial use in the agricultura of the United States* (1961-1966), en colaboración con el INIA y el Ministerio de Agricultura de Estados Unidos.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & al. (1989). *Guía de los montes propios de Jerez*, 223 págs. Biblioteca de Urbanismo y cultura, Jerez de la Frontera.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & B. CABEZUDO (1976). Plantas de la Reserva Biológica de Doñana. *Lagascalia* **6:** 117-176.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & V. H. HEYWOOD (1960). *Catálogo de plantas de la provincia de Jaén (mitad oriental)*. Instituto de Estudios Giennenses, Jaén.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & B. MOLESWORTH-ALLEN (1970). La presencia de "Culcita macrocarpa" Presl. en la provincia de Cádiz. *Bol. Real Soc. Esp. Hist. Nat. (Biol.)* **68:** 189-191.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & J. NOVO (1966). Vegetación Natural. En *Estudio Edafológico y Agrobiológico de la Provincia de Murcia*: 171-188 y Mapa de Vegetación. Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura, Murcia.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & S. SILVESTRE (1974). Catálogo de las plantas vasculares de la provincia de Cádiz. I. Pteridophyta-Loranthaceae. *Lagascalia* **4:** 85-119.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & S. SILVESTRE (1975). Catálogo de las plantas vasculares de la provincia de Cádiz. II. Polygonaceae-Amaranthaceae. *Lagascalia* **5:** 85-112.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & S. SILVESTRE (1977). Catálogo de las plantas vasculares de la provincia de Cádiz. III. Centrospermae: Caryophyllaceae. *Lagascalia*. **7:** 13-45.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & B. VALDÉS (1971). Catálogo de las plantas vasculares de la provincia de Sevilla. I. Pteridophyta. *Lagascalia* **1:** 5-25.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & B. VALDÉS (1972a). Catálogo de las plantas vasculares de la provincia de Sevilla. II. Pinaceae-Polygonaceae. *Lagascalia* **2:** 117-142.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & B. VALDÉS (1972b). Catálogo de las plantas vasculares de la provincia de Sevilla. III. Centrospermae (excepto Caryophyllaceae). *Lagascalia* **2:** 193-209.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & B. VALDÉS (1973a). Catálogo de las plantas vasculares de la provincia de Sevilla IV. Centrospermae: Caryophyllaceae. *Lagascalia* **3:** 71-97.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & B. VALDÉS (1973b). Catálogo de las plantas vasculares de la provincia de Sevilla V. Ranunculales, Aristolochiales. *Lagascalia* **3:** 71-97.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & B. VALDÉS (1974). Catálogo de las plantas vasculares de la provincia de Sevilla. VI. Rhoedales. *Lagascalia* **4:** 121-151.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & B. VALDÉS (1975). Catálogo de las plantas vasculares de la provincia de Sevilla. VII. Cactales, Guttiferales y Rosales (excepto Papilionaceae). *Lagascalia* **5:** 113-126.

HEYWOOD, V.H., P.W. BALL, O DE BOLOS, E. FERNÁNDEZ-GALIANO, P. FONT QUER, E. GUINEA, M. LAÍNZ, P. MONTSERRAT, S. RIVAS MARTÍNEZ & W. ROTHMALER (1961). *Catalogus Plantarum Vascularium Hispaniae*, Fascículo I. CSIC. Madrid. 62 págs.

MORENO, M. & E. FERNÁNDEZ-GALIANO (1989). Nota sobre nomenclatura: acerca del nombre de Iberis crenata Lam. *Bot. Complutensis* **14:** 203-204.

ORTEGA, M. & E, FERNÁNDEZ-GALIANO (1962). Estudio de las hemoglutininas presentes en semillas de plantas españolas. *Anal. Real. Acad. Farmacia*, **6:** 421-446.

RIVAS GODAY, S. J. BORJA CARBONELL, F. ESTEVE CHUECA, E. FERNÁNDEZ-GALIANO, M. OCAÑA, A. RIGUAL MAGALLÓN & S. RIVAS MARTÍNEZ (1959). Aportaciones a la Fitosociología hispánica (proyectos de comunidades hispánicas) (Nota III). *Anal. Inst. Bot. Cavanilles* **16:** 467-586.

RIVAS GODAY, S. J. BORJA CARBONELL, F. ESTEVE CHUECA, E. FERNÁNDEZ-GALIANO, A. RIGUAL MAGALLÓN, & S. RIVAS MARTÍNEZ (1960). Contribución al estudio de la "Quercetea ilicis" hispánica. *Anal. Inst. Bot. Cavanilles* **17 (2):** 285-406.

RIVAS GODAY, S., J. BORJA CARBONELL, A. MONASTERIO FERNÁNDEZ, E. FERNÁNDEZ-GALIANO, A. RIGUAL MAGALLÓN & S. RIVAS MARTÍNEZ (1957). Aportaciones a la Fitosociología hispánica (proyectos de comunidades hispánicas) (Nota II).(Comunidades gypsófilas fruticosas, del centro y sudeste de España). *Anal. Inst. Bot. Cavanilles*, **14:** 435-500.

RIVAS GODAY, S., J. BORJA CARBONELL, A. MONASTERIO FERNÁNDEZ, E. FERNÁNDEZ-GALIANO & S. RIVAS MARTÍNEZ (1956). Aportaciones a la Fitosociología hispánica (proyectos de comunidades hispánicas) (Nota I). *Anal. Inst. Bot. Cavanilles*, **13:** 335-422.

RIVAS GODAY, S. & E. FERNÁNDEZ-GALIANO (1948). Representación gráfica del índice fitoclimático de higrocontinentalidad, de sus formaciones y plantas indicadoras. *Anal. Inst. Mutis* **8 (13)**: 247-256.

RIVAS GODAY, S. & E. FERNÁNDEZ-GALIANO (1952). Preclímax y postclímax de origen edáfico. *Anal. Jard. Bot. Madrid* **10:** 455-517.

RIVAS GODAY, S. & E. FERNÁNDEZ-GALIANO (1954). "Adenocarpus hispanicus" (Lamk.) DC. como planta ornamental. *Anal. Inst. Bot. J. Cavanilles* **12(2):** 305-311.

RIVAS GODAY, S. & E. FERNÁNDEZ-GALIANO (1956). Intensa influencia zoógena en la sucesión de pastizales oligotrofos. *Anal. Edafol. Fisiol. Veg.* **15 (12):** 903-927.

RIVAS GODAY, S. & E. FERNÁNDEZ-GALIANO (1959). "Glaux maritima" L. en las praderas salinas de la alta meseta ibérica. *Anal. Inst. Bot. Cavanilles* **16:** 505-509.

RIVAS GODAY, S., E. FERNÁNDEZ-GALIANO & S. RIVAS MARTÍNEZ (1962). Vegetación Natural. En *Estudio Agrobiológico de la Provincia de Sevilla*: 101-120 y Mapa de Vegetación. Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto (1962).

RIVAS GODAY, S., E. FERNÁNDEZ-GALIANO & S. RIVAS MARTÍNEZ (1963). Vegetación Natural. En *Estudio Agrobiológico de la Provincia de Cádiz*: 215-25 y Mapa de Vegetación. Excma. Diputación de Cádiz. Jerez de la Frontera.

RIVAS GODAY, S., A. MONASTERIO & E. FERNÁNDEZ-GALIANO (1954). Islas atlánticas en pleno dominio de flora mediterránea. *Anal. Real Acad. Farm.* **5:** 405-412.

SILVESTRE, S. & E. FERNÁNDEZ-GALIANO (1974). Nota sobre algunas plantas interesantes de la Aldeanueva de Atienza (Guadalajara). *Lagascalia* **4:** 9-60.

7.2. Trabajos varios

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1957a). II Reunión de Botánica Peninsular (16-30 de junio de 1995). *Anales Inst. Bot. Cavanilles*. 14 : 787-790.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1957b). Prof. Dr. Francesco Sappa. *Anales Inst. Bot. Cavanilles* **14:** 791-792.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1958). Dansereau, P.: Bigeography, an ecological perspective. 1957. New York. *Anales Inst. Bot. Cavanilles* **15:** 655.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1959). La sistemática botánica y los botánicos farmacéuticos. *Anales Real Acad. Farm.* **85:** 147-176.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1960a). La segunda reunión de Botánica Peninsular. *Anales Inst. Bot. Cavanilles* **18:** I-XXXIV.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1960b). Congreso Internacional de Botánica. *Anales Inst. Bot. Cavanilles* 17(2): 409-412.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1961a). XXV Congreso Luso-Español para el Progreso de las Ciencias. *Anales Inst. Bot. Cavanilles* **18:** 322-323.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1961b). Sappa F. & Tosco, U.: Le piante e la loro vita. Instituto Geográfico de Agostini. Novana, 1961. *Anales Inst. Bot. Cavanilles.* **18:** 324.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1961c). État actuel de la cartographie botanique en Espagne. Methodes de la cartographie de la vegetacion. Colleques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique. Toulouse **1960**: 179-186.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1962). VI Symposium de Stolzenau (Alemania). *Anales Inst. Bot. Cavanilles* **20:** 161.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1963a). Thomas Domenech Bigorra. *Anales Inst. Bot. Cavanilles* **20:** 166.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1963b). Holman, R. M. & Robbins, W. W.: Botánica General, ed. Uteha, Méjico. *Anales Inst. Bot. Cavanilles* **20:** 167-168.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1963c). Puig, S. J. La Naturaleza. Botánica. Ed. Dalmau & Jover, Barcelona 1961. *Anales Inst. Bot. Cavanilles* **20:** 168-169.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1963d). D. Manuel Jordán de Urríes y Azara (1909-1962) (Nota necrológica). *Anales Inst. Bot. Cavanilles.* **21:** 331-336.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1964a). La Ecología como ciencia de la actualidad. *Anales Real Acad. Farm.* 1-2.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1964b). Don Manuel Jordán de Urríes y Azara (1902-1962). Nota necrológica. *Anales Inst. Bot. Cavanilles* **21:** 331-336.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1973a). La ciudad y sus jardines. En *Aspectos del Urbanismo Sevillano*: 21-36, Sevilla.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1973b). Una iniciativa que nos preocupa . *Lagascalia* **3:** 143-145.

FERNÁNDEZ GALIANO, E. (1975a). Agustín Monasterio Fernández (1910-1975). Nota necrológica no firmada. *Lagascalia* **5:** 263.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1975b). Antonio de Bolòs y Vayreda (1889-1975). Nota necrológica no firmada. *Lagascalia* **5:** 263-264.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1975c). Apuntes biogeográficos del botánico Pérez Lara. *Anales Inst. Bot. Cavanilles* **32:** 693-698.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1981a). Salvador Rivas Goday (1905-1981). Nota necrológica no firmada. *Lagascalia* **10:** 129-130.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1981b). Manuel Calderón Almela (1901-1981). Nota necrológica no firmada. *Lagascalia* **10:** 130.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1983a). La Lahorde Betty Molesworth-Allen. *Acta Bot. Malacitana* **8**: 5-10.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1983b). *El estado de la Ciencia Botánica Española.* Discurso leído en sesión del día 27 de octubre de 1983 para su ingreso como Académico de Número. Real Academia de Farmacia, Madrid.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1984a). Francisco Bellot Rodríguez (1911-1983). Nota necrológica no firmada. *Lagascalia* **12:** 305-306.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1984b). D. M. C. Briton-Lee (1897-1982). Nota necrológica no firmada. *Lagascalia* **12:** 306-307.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1987). *La Biosfera y el Hombre.* Discurso de la sesión inaugural del curso 1987. Real Academia de Farmacia, Madrid.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1990a). Las plantas útiles del Nuevo Mundo. *Nueva Rev.* **2:** 60-63.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1990b). Luis Jiménez Hermoso. Medio ambiente y desarrollo alternativo. *Nueva Rev.* **4:** 88.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1990c). La crisis de la revolución verde. *Nueva Rev.* **6:** 79-80.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1990d). Francisco de Diego Calonge. Setas (Hongos), Guía Ilustrada. *Nueva Rev.* **7:** 70.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1992a). Linneo y el equilibrio de la naturaleza. *Nueva Rev.* **22:** 94-98. Reimpresa en el vol. 106: 135-142 (2006).

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1992b). Eco92. Gran foro ecológico en Brasil. *Nueva Rev.* **26:** 94-98.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1993). El futuro de nuestros bosques. *Nueva Rev.* **31:** 115-119.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1995a). La protección de áreas naturales. *Nueva Rev.* **38:** 81-86.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1995b). Entrevista con Ramón Margalef. *Nueva Rev.* **40:** 15-24.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1996a). Entrevista a Manuel Losada. *Nueva Rev.* **44:** 29-41.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1996b). Real Academia Española. Vocabulario Científico y Técnico. *Nueva Rev.* **45:** 115-157.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1997). ¿Catástrofes Imprevisibles? *Nueva Rev.* **54:** 7-9.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1998). Ángel Ramos: Retrato de un hombre singular. *Nueva Rev.* **56:** 106-113.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. (1999). Prólogo a la reimpresión de M. BARNADES, Principios de la Botánica, Universidad de Córdoba.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & A. RAMOS (eds.) (1987). *La Naturaleza de Madrid,* 301 págs. Consejería de Agricultura y Ganadería de la Comunidad de Madrid, Madrid.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & B. VALDÉS (1971). Botanical Research In Spain 1962-1969. *Boissiera* **19:** 23-60.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & B. VALDÉS (1974a). Bibliografía botánica española 1970-1971. *Mem. Soc. Brot.* **24:** 377-394.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & B. VALDÉS (1974b). Bibliografía botánica española, 1972-1973 (Plantas vasculares). *Lagascalia* **4:** 239-258.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & B. VALDÉS (1976). Simposio conmemorativo del segundo centenario del nacimiento de Lagasca. *Lagascalia* **6:** 179-189.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & B. VALDÉS (1977). Bibliografía botánica española. 1974-1975 (Plantas Vasculares). *Lagascalia* **7:** 83-119.

FERNÁNDEZ-GALIANO, E. & B. VALDÉS (1979). Bibliografía Botánica española, 1976-1977 (Plantas Vasculares). *Lagascalia* **9:** 3-28.

RIVAS GODAY, S. & E. FERNÁNDEZ-GALIANO (1956). Resumen del itinerario botánico realizado por los miembros de la 1ª I. P. E. *Die Pflanzenwelt Spaniens, ergbnisse der Internat* **31:** 7-22.

RUBIO ARGÜELLES, R. & E. FERNÁNDEZ-GALIANO (1961). Índices de la Sociedad Aragonesa de Ciencias Naturales. *Anales Inst. Bot. Cavanilles* **18:** 255-267.

7.3. Traducciones

HEYWOOD, V. H. (1968). Taxonomía Vegetal. Versión española de E. Fernández-Galiano. Ed. Alambra, Madrid.

HEYWOOD, V. H. (1985). Las Plantas con Flores. Versión española de E. Fernández-Galiano y E. Domínguez. Ed. Reverté, S. A., Barcelona.

SEMBLANZA HUMANA DE D. EMILIO FERNÁNDEZ GALIANO

D. Eugenio Domínguez Vilches,
Catedrático de Botánica de la Universidad de Córdoba

Excelentísimas e Ilustrísimas autoridades, compañeros y amigos, familiares de D. Emilio:

Quiero pedir, en primer lugar, a través de una voz prestada disculpas por no poder hoy estar aquí compartiendo este acto en memoria de D. Emilio de una forma física.

Es algo que, de verdad, me entristece bastante, pero bien saben ustedes que cuando uno se convierte en mandado, está a lo que le manden, y hoy me han convocado para explicar unos informes a una Comisión Interministerial y allí que me voy como buen alumno disciplinado que soy y como muy bien me enseñó y sabía mi maestro D. Emilio, éste gran profesor al que hoy le rendimos homenaje y que en gran medida ha sido quien ha modulado mi carácter universitario y científico.

Además de estas disculpas, quiero agradecer a la Dra. Carmen Galán el que haya accedido a prestarse esta noche a leer mis líneas –escritas sobre todo con el corazón–, ella que es mi discípula preferida, como creo que yo fui uno de los de D. Emilio y a la que he querido transmitir todos aquellos valores de amor al conocimiento y pasión por la transmisión de éstos que en su día recibí de mi maestro.

Y es que desde que conocí a D. Emilio allá por el año 1966 –han hecho ahora 40 años–, se convirtió en algo más que eso, un maestro. Por un lado por su propia personalidad y por otro porque mi padre murió casi recién acabada yo la carrera de Ciencias Biológicas y él se convirtió en una suerte de segundo padre para mi.

Me había matriculado en 2º de Biológicas (en realidad el primer año de la carrera por aquello del Selectivo) y el primer profesor que apareció por la puerta lateral del aula IV de la Antigua Fabrica de Tabacos, en aquella entonces sede de la Facultad de Ciencias de Sevilla, fue un profesor de Botánica, catedrático, joven para los estándares de entonces, de apariencia seria, pero al que le iba la marcha con lo que hoy llamamos la interactividad docente-discente.

Precisamente su obsesión era que no nos obsesionáramos con las clases teóricas, que la botánica se aprendía pisando el terreno, comiéndose el paisaje. Fue precisamente esa pasión por la naturaleza, la que nos transmitió de una forma viva.

Muchos, a pesar de que nos habíamos criado en un ambiente rural o semi-rural, no conocíamos el campo. Nos increpaba "*viajáis como los maletas*", aunque tampoco es

que pudiéramos viajar mucho en aquellos 60, a lo más, el traslado en autobús de línea al pueblo de nuestros padres o abuelos que era donde la gente de clase media o media/baja, solíamos pasar el verano con una beca de comedor y alojamiento en casa de nuestros sufridos parientes del pueblo.

D. Emilio no se cansaba de contarnos que había heredado esta pasión por la naturaleza de su padre y de sus maestros, en particular de D. Salvador Rivas Goday, a quien quería, apreciaba y respetaba y a quien yo a través de él pude también conocer –él fue el Presidente de mi tribunal de Tesis Doctoral–. En el acto de defensa me recordó mi condición de extremeño de adopción por mi padre, condición que siempre me acompañó –tengo que decir en honor a la verdad que de una forma muy positiva–, hasta semanas antes de la asonada militar de 1981, fecha en la que D. Salvador murió.

Pero, volvamos a D. Emilio. Por aquellos años, organizar una salida al campo con los estudiantes no era tarea fácil, trabas burocráticas, incomprensión y, sobre todo, falta de financiación lastraban los deseos de D. Emilio, pero él se las sabía ingeniar bien, sobre todo porque contaba con nuestro entusiasmo campestre, no sólo íbamos a recolectar plantas, sino también a unas jornadas de "convivencia" de compañeros y compañeras, donde no faltaban, los bocatas preparados por las niñas, la garrafa de vino (de esto se solían encargar Luís Ramírez y Alfonso Jiménez) y baile por sevillanas incluso en el pasillo del autobús, y ahí, justo con los autobuses, empezó mi relación con D. Emilio.

Había que engañar a alguien para que nos transportara al campo y luego cobrase en juliembre –perdón por la expresión–, con facturas de fungible –como era tradición y a veces aún lo es en la Universidad Española–, y D. Emilio descubrió en mí esa faceta –vamos la de trilero–, así que desde entonces me encargué de esa tarea que luego pasó a ser de toda la logística, incluido el convencer a mis compañeras que al campo no se podía ir con faldas, aunque sí con diversos modelitos como pueden apreciar en esta fotografía, tomada en 1967 en Villalba del Alcor, lugar que había establecido D. Emilio como parada obligatoria para desayunar y pueblo de Lolita Miro, compañera bióloga y luego farmacéutica que le caía muy bien a D. Emilio y que quedó encargada de bailar conmigo las sevillanas.

En aquellas excursiones, no sólo aprendimos botánica sino que fuimos desarrollando el concepto de discípulo y maestro, que se reflejaba también en los ayudantes del jefe, Jesús Novo primero y en cursos posteriores Santiago Silvestre que acababa de volver de la mili en Regulares de Melilla, y Benito Valdés que se incorporó al Departamento después de una estancia de investigación en Liverpool. Aprendimos geografía, geología, edafología y su influencia en la modelación del paisaje vegetal, etc.

No exagero si digo que D. Emilio se conocía, al menos de nombre, casi a la totalidad de los pueblos españoles.

Con aquellas excursiones casi me convertí en imprescindible y empecé a merodear por el Departamento, mis conocimientos de fotografía y dibujo –algo rudimentarios pero no comunes entre mis compañeros–, y el que chapurreara francés y algo de inglés, fueron aumentando mi relación con D. Emilio hasta el punto que cuando se celebró en Sevilla el V Simposio de Flora Europea en 1967, un extraordinario logro para una persona que casi acababa de llegar a una universidad casi dejada de la mano de Dios, pidió voluntarios,

bueno nos dijo: ¡tu, tu y tu¡, al Simposio, para servir de interpretes, organizar eventos y ayudar a Jesús, el bedel, nuestro gran amigo Jesús, a montar los cafecitos y otros refrigerios del congreso.

La habilidad de D. Emilio como organizador y relaciones públicas en aquella ocasión, se vio favorecida por la intervención decidida de otro de los grandes profesores de la Universidad de Sevilla de la segunda mitad del siglo XX, D. Francisco González García, decano de los de entonces, e impulsor de la gran transformación de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Sevilla y germen de lo que hoy son sus facultades científicas en el panorama universitario mundial.

Aquel simposio nos puso en contacto con los grandes botánicos de la escena internacional del momento, y nosotros, unos jóvenes estudiantes de tercer curso de Biología, conocimos a Heywood, Valentine o Danserau, el botánico canadiense con el que D. Emilio amplió sus conocimientos en fitogeografía en su estancia en Québec, y a todos los botánicos españoles del momento. Fueron precisamente estas jornadas de Sevilla las que me empujaron por la senda de la botánica, pero una botánica de amplias miras, integradora, no enciclopedista ni enclavada en el viejo concepto linneano de los seres vegetales, engarzada con la genética, la bioquímica, las matemáticas, como quería D. Emilio y que él personalmente no pudo desarrollar sino a través de sus discípulos por razones del tiempo que le tocó vivir en su etapa de formación.

El resto de los alumnos lo querían y lo respetaban, no era raro verlo en los eventos estudiantiles, como ocurrió en la fiesta de fin de carrera de "su primera promoción", a donde acudió con uno de sus grandes amigos y extraordinario profesor Enrique Montoya. Bueno, D. Enrique, que también alguna vez se coló en alguna de nuestras excursiones botánicas –por supuesto con su puro, ¡que mal lo estaría pasando el Profesor Montoya en este nuevo "mundo feliz" de la España de las prohibiciones, donde los fumadores son los nuevos apestados de la sociedad!–, o cuando organizó nuestro Viaje Fin de Carrera a Portugal, donde nos acompañó durante varios días el muy añorado José Malato-Beliz, hoy desgraciadamente también desaparecido y en aquel entonces, además de miembro importante de la Estaçao de Melhoramento de Plantas de Elvas, alcalde de Castelo da Vide.

Muchos de nosotros entendimos la preocupación de D. Emilio por darle un giro a la Botánica Española, recogimos su guante y cuando tocó formarnos nos marchamos fuera, a pesar del sacrificio que significaba a principios de los 70 salir a aquellos lugares donde se hacía esa moderna Biología Vegetal, y ello a pesar de que entonces –y aún hoy día–, se nos señalaba con el dedo de la apostasía a la más pura ortodoxia botánica.

Hoy, en este acto, quiero agradecer a D. Emilio el que me abriera los ojos a esta forma de ver las plantas, que sin abandonar el conocimiento sistemático del mundo vegetal, nos permitía ir más lejos para tratar de resolver las incógnitas, del porqué estos organismos se habían desarrollado y comportado de la forma que lo hicieron a lo largo de su evolución biológica.

De aquel Simposio de Flora Europea mencionado, nació la idea de que poco podíamos seguir haciendo los españoles si no poníamos en marcha nuestras propias Floras regionales y nacionales. Nacieron así y cronológicamente los proyectos de Flora de

Sevilla, Andalucía Occidental, Marruecos etc. a los que nos incorporamos sus jóvenes discípulos cuando nos graduamos; al mismo tiempo que comenzábamos nuestras tesis doctorales, algunos en el campo de la biosistemática, incorporando algunas de las técnicas que Benito Valdés había aprendido en Liverpool con el Profesor Harborne, al mismo tiempo que salíamos -en algunas épocas casi diariamente-, en la mayoría de los casos con D. Emilio a recolectar plantas al campo, lo que permitió el rápido crecimiento del Herbario del Departamento de Sevilla, hoy uno de los herbarios universitarios más importantes de Europa.

¿Y cómo salíamos al campo?, pues gracias a otro de los milagros de D. Emilio. El Departamento no tenía vehículo todo-terreno para machacarse los mil y un caminos de nuestra geografía. Por eso, se marchó a Madrid, engatusó al ministro del ramo, y en 1969, le concedieron –creo que 750.000 ptas., un dineral en la época– para un Land-Rover, y lo que resultaba más difícil, que administrativamente había que comprarlo. Estaba el dinero, pero no podía justificarse como inventariable. La solución fue la normal en aquellos tiempos, se justificó con fungible, material de papelería y esas cosas, claro, hay que decir que contó para ello con la inestimable ayuda del Sr. Luque, administrador de la Facultad de Ciencias y padre de nuestra compañera Teresa Luque, por aquel entonces aún estudiante de bachillerato.

En aquel Land-Rover, que no tenía calefacción, y que muchas mañanas había que arrancar empujándolo, aprendió a conducir Benito Valdés que en una de sus primeras lecciones trató de matarnos a los nuevos cerca de Osuna, luego lo intentó con otras generaciones pero, nada, no lo consiguió. Yo, también hice mis pinitos con aquella malvada máquina.

D. Emilio sólo me la dejaba conducir por la tarde, después de la comida que le daba mucho sueño. Un día en Carratraca me dio el mando y se colocó en el centro del asiento delantero, aquellos trastos además de tener la palanca de cambio sabe Dios donde, tenía los pedales desplazados hacia la izquierda. Metí primera, aceleré por aquella cuesta y cuando fui a meter segunda en lugar del embrague pise el freno, ni que decir tiene que al no tener aquello cinturones de seguridad, D. Emilio, salió despedido y con la frente rompió el espejo retrovisor y... sus gafas. Toda la excursión estuvo sin hablarme.

Con aquel Land-Rover no sólo recorrimos Andalucía, sino prácticamente toda España. En algunas ocasiones nos acompañaron otros botánicos españoles o extranjeros, la extraordinaria graminóloga Elena Paunero, el inefable Bartolomé Casaseca, o el que sería mi tutor en Gran Bretaña Peter Gibbs.

Por aquella época el resto de las infraestructuras de laboratorio eran realmente escasas.

Salir de la botánica tradicional no era fácil, pero nos las ingeniamos siempre a través de las brillantes ideas de D. Emilio, eso sí, él las tenía y nosotros las teníamos que desarrollar a base de ingenio, manitas y horas. Así montamos un primer invernadero en la azotea de la vieja Fabrica de Tabacos donde, cuando llegaron las calores, se nos cocieron las plantas, por eso D. Emilio se las apañó para que el rectorado nos cediera un trozo de jardín en el frontal de Filosofía y Letras, justo donde hasta hace poco ha estado la estatua del fundador de la Universidad de Sevilla, Maese Rodrigo Fernández de Santaella, y allí

Salvador Talavera. Baltasar Cabezudo y yo, con la inestimable ayuda de un jardinero recién incorporado, el inigualable José María, montamos de nuevo el invernadero, construimos un umbráculo de dimensiones considerables y plantamos un pequeño arboretum del que, a pesar de las vicisitudes, aún quedan ejemplares en pie.

Después, cuando nos trasladamos al horrible edificio de Reina Mercedes, D. Emilio dio la orden: "Hay que trasladar el jardín y ampliarlo"; el resultado fue también un tremendo esfuerzo físico, pues nadie nos ayudaba, pero lo conseguimos, sin embargo fue una ilusión perdida puesto que con el tiempo se destruyó para construir en su solar lo que hoy es la Escuela de Informática, y donde aún queda algún que otro vestigio, en forma de árboles, de lo que fue el segundo jardín experimental del Departamento de Botánica.

Hoy día, los invernaderos experimentales de Departamento de Biología Vegetal han sido trasladados al Colegio Mayor Hernando Colón, donde creo que incluso hay que pagar por usarlos.

Por cierto, D. Emilio, que se movía en el Ministerio y en el Consejo como pez en el agua, tuvo conocimiento de un nuevo programa para formación de jóvenes investigadores, el PFPI que incluía una modalidad en el extranjero, así que un mes de mayo, seis meses antes de que se concedieran dichas becas –y tres meses antes de la fecha que habíamos previsto mi novia y yo para casarnos–, me dijo: "Te marchas a Escocia por lo que resta de curso y el que viene, yo ya me encargare de que te den la beca", y así la primera semana de junio de 1971, me marché a St Andrews (Escocia) para intentar darle un modesto empujón a los estudios biosistemáticos en Leguminosas. D. Emilio se encargó de todo, lo mismo que hizo con el resto de sus discípulos: los formó, los orientó y se peleó por ellos. Por eso creó escuela, "los botánicos de Sevilla", "la gente de Galiano" como se nos llamaba, que a su vez, porqué no, fueron moldeando la personalidad del propio D. Emilio que aunque no lo quisiera reconocer se hizo cada vez más andaluz (su abuela era andaluza) y sobre todo sevillano, no en balde le ponían la feria en la puerta de su casa en pleno Prado de San Sebastián.

Pero a D. Emilio se le quedó chica Sevilla, o él creyó que se le había quedado chica, y tomó una decisión que luego, algunos años más tarde, creyó que había sido un error, marcharse a Madrid.

A la hora de irse no pensó mucho en quienes le debían acompañar. Las condiciones personales de los que entonces formaban el grupo, Benito Valdés y Santiago Silvestre eran ya profesores agregados uno en Ciencias y otro en Farmacia –por tanto difícilmente podían dejar Sevilla–, y el siguiente en la lista era yo, que además nunca le había dicho que no a D. Emilio.

A Madrid nos acompañó también, probablemente el discípulo más joven, pero el que más cerca estuvo de él durante los últimos años de su vida, sobre todo en los momentos de enfermedad, Ángel Ramos, siempre a una altura que los demás discípulos, por ocupación, lejanía o desidia nunca llegamos ni siquiera a emular.

Complicados años los de Madrid, en plena efervescencia de la Transición, con una Facultad de Biología a punto de estallar como una olla a presión sin válvula, y con un departamento muy mediatizado por las lealtades a los anteriores inquilinos. Aún así trabajamos con ahínco y los que quedábamos en el interinato fuimos atravesando uno a uno el

Rubicón de aquellas oposiciones de siete miembros y ejercicios interminables. Todos sus discípulos pasamos y nos fuimos distribuyendo por la geografía peninsular tratando de mantener la cohesión del grupo ya con el jefe en la distancia, lo que permitió que se realizará –lo que a mi entender es la obra cumbre del Profesor Fernández Galiano–, la Flora Vascular de Andalucía Occidental, ejemplo de trabajo de colaboración que debe mucho al sacrificio personal de Salvador Talavera y Benito Valdés, a las dotes de coordinación de D. Emilio y a la fe de todos los que colaboramos en dicho proyecto que permitió la publicación descriptiva botánica más importante del siglo XX en Andalucía.

Mediados los años 70 y 80, alternábamos nuestras salidas al campo, ya muy difícil de coordinar por la dispersión de los miembros del grupo, con nuestras obligaciones académicas. Aún así dio tiempo para recorrer una vez más nuestro territorio, e incluso comenzar un proyecto aún por terminar, la Flora del Rif, gracias al cual cambiamos los ya casi transitables caminos de Andalucía por los imposibles de Marruecos.

Permítanme en este momento, que les refiera un episodio, un poco chusco, de uno de nuestros viajes al Rif, a través de unos pasajes, tal como los recogí en el diario que yo llevaba de aquellas expediciones:

"8 de julio de 1989. Volvemos de Oued Laou en dirección a Xauen a través de la carretera del interior –¡cosas del jefe! Al llegar al puente-sifón del río Laou, nada más pasar la Central Eléctrica, nos encontramos con un camión que se había salido en la curva de entrada al puente y se había empotrado contra la tubería de más de medio metro de diámetro bloqueando el paso. Anochece, son las 22.10, unos gendarmes acaban de llegar por el otro lado del puente.

El camión tiene la rueda izquierda encajada en la tubería y la barandilla. La dirección está partida. Es imposible pasar por su lado derecho. Los policías nos indican que en media hora una grúa procedente de Xauen resolverá el problema. Pasa más que ese tiempo y por un momento pensamos que lo mejor será dar la vuelta y tomar el camino de Tetuán, son 120 Km. contra no más de 20 que faltan para nuestro destino, pero hay un problema, andamos muy escasos de fuel y en esa zona de Marruecos las gasolineras están cerradas o simplemente no hay. En ese momento, por nuestro lado de la carretera llega un camión y algo de gente. Nos piden que mantengamos el coche en marcha con objeto de alumbrar con nuestros faros el camión accidentado -¡nos vamos a quedar sin gasoil! El camión que ha llegado lo engancha por detrás y tira de él .... Nada, no se mueve. Ante el cariz que toman los acontecimientos el Jefe al que ya le había entrado el hambre, ordena sacar algo de las raciones de emergencia y nos metemos en la furgoneta –para que no se nos uniera el personal que siempre estaba dispuesto a unirse a una colación, a tomar un tentempié, algo de pan Bimbo con mantequilla.

Es la medianoche y por el otro lado del puente se acerca otro camión. Nos piden que alguien vaya a la Central a por herramientas, mientras tanto aligeran al vehículo siniestrado sacando la carga del camión –¡arena!

El Jefe, siempre solicito, se ofrece voluntario, y junto con Emilio Ruiz de Clavijo, Marga Costa y un morito que pasaba por allí, se marchan en la furgoneta a buscar lo solicitado.

Nos quedamos con aquella gente, absolutamente a oscuras –la luna se había ido hacía un buen rato, pensando que allí nos darían las del alba.

Media hora más tarde, vuelven los expedicionarios con gran alegría de los que nos habíamos quedados. Traen un polipasto y un cable de acero. Colocan al camión del otro lado del puente, de trasera con el accidentado. Como era un volquete, lo enganchan con el cable a éste y lo usan como una palanca levantando la caja.

En eso el morro del camión accidentado se va para adelante, se chafa entre grandes crujidos, le arrancan el eje delantero, revientan la cabina y al arrastrarlo, ya sin ruedas, rompen el carter y lo ponen todo perdido de aceite.

Camino expedito. Nunca habíamos sido testigos de cómo en tan corto espacio de tiempo se puede destrozar un camión con ánimo de arreglarlo –¡no importa, los marroquíes son los mejores mecánicos del mundo.....!

A la 1.35 por fin, pasamos el puente y tomamos el camino de Xauen. Ya cerca de la ciudad, nos cruzamos con una grúa que a toda pastilla va a resolver el problema. Cuando llegue al lugar sólo servirá para recoger los trocitos del camión.

A las 2.20 llegamos al hotel. Al Jefe le dio tanta risa el sucedido que se olvidó de que no habíamos cenado y nos mandó a la cama en blanco.

Ya por aquel entonces la salud de D. Emilio comenzaba a quebrarse y en más de una ocasión nos dio algún que otro susto, como ocurrió una noche en Tánger, donde después de una cena propia del Ramadán, se me puso enfermo (y digo se me puso porque dormíamos en la misma habitación) probablemente de una indigestión, que hizo que inmediatamente nos volviéramos para España.

Luego vinieron las consecuencias de la LRU y su desgraciada solución de jubilar a los profesores universitarios a los 65 años. Aquello fue un golpe bajo para D. Emilio, aunque aún siguió algunos años ligado a su departamento a través del emeritazgo, sus ánimos empezaron a estar algo mermados.

No se recobró de aquello y su salud que nunca había sido muy buena, le fue dando avisos, continuó a pesar de ello colaborando con la Academia, algunos programas internacionales, algunas conferencias, pero él era un hombre de acción....

La entrada en el siglo XXI no fue buena para él y después de algunas crisis de salud, aprovechamos la ocasión del Cincuentenario de la Implantación de los Estudios de Biología en España para traérnoslo a Córdoba a recibir un pequeño homenaje de muchos de sus discípulos y de los discípulos de éstos, que llenaban el Salón de Actos del Campus de Rabanales de la Universidad de Córdoba, la emoción le quebró la voz en su intervención y al que las habla también.

Después le visitamos dos veces en Madrid, la última vez hace tres años con Baltasar y Salvador. En aquel encuentro nos dimos el gusto de regalarle un jamón de los Pedroches para que se recuperara. Fue la última ocasión que bromeamos sobre política –siempre

nos consideró unos rojos, sobre todo a Salvador Talavera–, y también, como no, hablamos de las cosas de las otras escuelas botánicas españolas.

Cuando el 5 de Junio, mi amigo Salva me llamó para darme la noticia, entendí que se cerraba la última página del libro de la Botánica Española del siglo XX, y que con él también se marchaba alguien sin el que particularmente yo, y por supuesto también muchos de nosotros, no habríamos llegado a ser nada en el mundo de la Universidad Española.

Por eso, en la memoria de los momentos vividos, D. Emilio, muchas gracias.

EL PROFESOR FERNÁNDEZ-GALIANO Y LA FACULTAD DE FARMACIA DE SEVILLA

D. Agustín García Asuero,
Decano de la Facultad de Farmacia
de la Universidad de Sevilla.

Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Excmos e Ilmos Señores, Familiares, Señoras y señoras.

Mi intervención va dedicada al Profesor Fernández-Galiano y su relación con la Facultad de Farmacia de Sevilla.

1. INTRODUCCIÓN

La Real Academia Sevillana de Ciencias ha honrado a la Facultad de Farmacia de Sevilla otorgándole un espacio en esta Sesión Solemne, que se celebra en memoria y recuerdo del Excmo. Sr. D. Emilio Fernández-Galiano Fernández, invitándonos a pronunciar unas palabras acerca de su relación con nuestro Centro, del que fue su primer Decano, desde septiembre del 74 hasta octubre de 76.

He de reconocer que la cuestión es cuando menos difícil. En primer lugar, dada la categoría profesional y humana de los personajes que me han precedido en el uso de la palabra. Tanto el Profesor D. Benito Valdés Castrillón, Presidente de esta Corporación, como el Profesor D. Eugenio Domínguez Vílches, que tan buen recuerdo ha dejado en la Universidad de Córdoba tras su paso como Rector, son Catedráticos de Botánica, y discípulos del homenajeado. Confieso la mezcla de admiración y aprecio que a lo largo de mi carrera profesional he sentido por ambos. Encontrarse aquí, en este prestigioso foro, y en estas circunstancias supone al mismo tiempo un honor y un privilegio, al que trataremos de corresponder en la medida de nuestras fuerzas y de nuestras posibilidades.

En segundo lugar, y al contrario que ellos, no he tenido una relación directa con el Maestro, habiéndome incorporado a la disciplina de la Facultad de Farmacia el 1 de enero de 1977, fecha en la que D. Emilio prestaba ya sus servicios como Catedrático Numerario en la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense, en aquellos tiempos Meca de las mayores aspiraciones.

Las aproximaciones que he hecho, aunque tímidas, a los colegas de su entorno próximo no han dado el resultado apetecido porque si bien todos se prestaban gustosos a trasladarme anécdotas y comentarios, estos hacían referencia a su condición como persona y a

su espíritu investigador, aspectos a cubrir por los ponentes previos y por tanto condiciones de contorno que no se correspondían con el tenor de mi intervención.

El hecho de ocupar esta Tribuna el Profesor Valdés, testigo de excepción de aquella época, por radicar en él la condición de Secretario del Centro me ha obligado a no recabar de su persona aspectos de las actuaciones del Profesor, que en mi boca, tan solo hubieran sido testimonios indirectos y por ende carentes de la intensidad, fuerza y finura adecuadas.

Me veo de forma irremisible abocado a ser arrastrado por la corriente y ya entono los versos de "Un soneto me manda hacer Violante/ y en mi vida me he visto en tal aprieto...", cuando se me enciende una luz, la de emergencia, y acudo al son de la campana salvadora al Fichero de Profesorado y a las Actas de la Junta de Facultad de Farmacia, celosamente custodiadas por la Secretaría del Centro.

2. CREACIÓN DE LA FACULTAD: DECANO EN FUNCIONES

La Facultad de Farmacia de la Universidad de Sevilla comienza su andadura en 1973, siendo Rector Mgfco el Excmo. Sr. D. Manuel Clavero Arévalo. Surge de la mano de la Facultad de Ciencias, que propone su creación el 10 de mayo del 74, promulgándose el Decreto en 9 de agosto (B.O.E. de 4 de septiembre). El Ministerio de Educación y Ciencia procede el 25 de septiembre, a propuesta del Rectorado, al nombramiento del Profesor D. Emilio Fernández-Galiano Fernández como Decano en Funciones. Toma posesión de su cargo el 18 de octubre, en presencia de, según consta en el acta elaborada al respecto por el Profesor D. Juan de la Rubia Pacheco, Secretario General de la Universidad: "*El Rector, el interesado; D. Rafael López Palanco, D. Rafael Márquez Delgado, D. Luis Núñez Contreras, D. Francisco Pino, D. Jose Mª Viguera Lobo, D. Julián Rodríguez de Velasco, D. Manuel Losada, D. Antonio Castro, D. Benito Valdés, D. Manuel Pérez González, varias firmas ilegibles y el Secretario General*".

A partir de aquí comienza la verdadera historia de la Facultad de Farmacia, una historia que se refleja en forma de ficheros, registros, documentos, actas, Juntas, etc. Queda claro, de partida, que el nombre del Profesor va asociado directamente a la creación de la Facultad de Farmacia, a sus inicios, de tal manera que ambos, protagonista de la historia, sujeto y objeto, son indisolubles, se confunden y forman un todo, parte de lo mismo, de la labor pionera, de la puesta en marcha, con todo lo que ello supone, entendiéndose una vez superada esta etapa, como en el proverbio chino: "*Que el primer paso es la mitad de un largo camino*".

Gracias al Profesor D. Emilio Fernández-Galiano Fernández recorrimos esa mitad, triunfantes, en unas circunstancias difíciles y ya no se habla del parto de una Facultad, sino del parto de toda una época de preocupaciones, sueños y sobresaltos, enclavada en una encrucijada histórica, retratada a la perfección en el programa televisivo "*Cuéntame*", en la que los estudiantes cabalgaban con el equipaje de la contestación y de la rebeldía, "a cuestas", haciendo valer su postura y su compromiso ante la posteridad, tratando de modificar la realidad circundante, y desatendiendo los postulados de los sociólogos alemanes

que definen la juventud como "*una realidad de paso, y no de clase, cuya única misión, cuyo único destino es el de envejecer*". Rutas de paso en el sentir de los antropólogos.

Bueno, pero nos estamos dejando atrás –coqueteando con la época– al personaje. ¿Quién era D. Emilio Fernández-Galiano Fernández?, en el negocio éste que nos ocupa, o sea, en su relación con la Facultad de Farmacia. Para contestar a esta pregunta no está de más conocer los orígenes, la historia y la naturaleza de los estudios de Farmacia.

Valga decir de pasada que poseen un carácter interdisciplinar, con el enriquecimiento que implica la variedad y el alcance de sus contenidos, lo que puede advertirse con facilidad echando una ojeada al Libro Blanco de Grado en Farmacia, elaborado bajo los auspicios de la ANECA, que tuvimos la responsabilidad de coordinar. Ilustres cultivadores de la Botánica como Casimiro Gómez Ortega, José Celestino Mutis y Bossío, Hipólito Ruiz y López, Agustín Juan y Poveda, y Pedro Gregorio Echeandía y Jiménez, entre otros, han demostrado la participación hispana en el progreso de la Ciencia y de la Farmacia. El brillante discurso de entrada en la Academia Iberoamericana de Farmacia del Excmo Sr. D. Benito Valdés Castrillón, titulado "El legado americano. Introducción de plantas americanas en España", contestado magistralmente por el Excmo. Sr. D. Manuel Losada Villasante, constituye un fiel ejemplo de la aportación indicada.

El Profesor Fernández-Galiano es Doctor en Farmacia, Catedrático Numerario de Botánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Sevilla en el 65, pasa a formar parte de la ahora Real Academia Nacional de Farmacia (antes Academia de Farmacia de Madrid) en el 68, y ocupa el cargo de Decano de la Facultad de Ciencias en el periodo 69-72. Un hombre con una dilatada experiencia académica, profesional y de gestión, amante de la Farmacia. ¿Qué mejor elección?

3. DE LA DIMENSIÓN DE LA FACULTAD

El número de alumnos, que en el curso 73/74 alcanza la cifra de 240, se eleva el curso 74/75 a 814, el 75/76 a 1737, y el 76/77 a 1950. Se comprende la tarea que conlleva el gestionar y sacar adelante tal empresa con los escasos recursos humanos y económicos disponibles. Llegados a estos términos es del todo cierto que la Universidad es una Institución que funciona a base de buena voluntad, y aquí donde todos los implicados debieron de sentirse desbordados por el fenómeno emergente debió de circular sin dudas altas dosis de la misma. Esto sí, conjugándose la paciencia, con la ilusión, la esperanza y también haciendo acto de presencia en ocasiones la decepción, ante lo adversa de algunas de las situaciones enfrentadas. Estamos hablando de un espacio virtual superior a los mil alumnos con el límite a corto plazo de los 2.250, sin aulas ni laboratorios disponibles "a priori". Como para volverse locos.

Farmacia además era otra galaxia, con una idiosincrasia del alumno diferente al de Biológicas o Químicas, y con la que había que idear nuevos paradigmas docentes. La Junta de Facultad estaba constituida por los Directores de los Departamentos que impartían enseñanzas en la carrera, 5 Profesores Adjuntos, 3 Profesores Ayudantes de Clases Prácticas y 3 Alumnos. Decano, D. Emilio, y Secretario, D. Benito llevaban el peso de la barca,

en una labor armónica y de equipo. De Vicedecanos los primeros años nada. El grupo de administrativos ha sido enumerado previamente por el Profesor Valdés: Esperanza, Pilar, Alicia... El Decanato se instala en locales de reciente creación, próximos al Rectorado, en el patio más próximo a la calle San Fernando, en los espacios que ocupa en la actualidad el Servicio de Extensión Universitaria y Relaciones Internacionales.

Don Emilio es un hombre que tiene "su genio". Siendo Profesor Ayudante en Químicas fui testigo presencial, accidentalmente, de una reprimenda dirigida a un Profesor Adjunto Interino que pretendía –sin razón alguna– crear problemas innecesarios con los alumnos. Los buenos oficios del Ilmo. Sr. Secretario de la Facultad se hicieron patentes una vez más, con lo cual el Profesor en cuestión –que bien se merecía la reprimenda– salió por los pelos indemne de la furia desatada, cosa nada fácil sin ayuda externa, y por supuesto arregló el problema que había originado.

En un acto de entrega de Premios Extraordinario de Doctorado, celebrado en el Paraninfo (no recuerdo si durante la festividad de San Alberto o de Santo Tomás), oí decir a mi maestro, el Profesor D. Francisco Pino Pérez, que a lo largo de su vida académica lo único que había visto cambiar en la Universidad eran los profesores. No me atrevo a contradecir abiertamente tal afirmación aunque quizás constituya un aspecto parcial de la compleja realidad universitaria y de su riqueza, que a veces nos vemos obligado a diseccionar tan solo de forma parcial. Esto viene a colación del apartado que sigue.

4. ACERCA DE LAS JUNTAS

D. Emilio lleva las riendas de la Facultad y forma parte de la Comisión de Investigación que preside el Excmo. Sr. Vicerrector D. José Luis de Justo Alpañez, y de la Comisión de Estudios del Distrito Universitario. La Junta estaba constituida por unos veinte miembros entre los que se encontraban Profesores tan prestigiosos como D. Francisco González García, D. Julián Rodríguez de Velasco, D. Guillermo Paneque Guerrero, D. Guillermo Munuera Contreras, D. José María Viguera Lobo, D. Julio Pérez Silva, D. Antonio Castro y D. Juan de la Rubia, algunos de ellos asistentes asiduos a la mima.

En la primera de las Juntas que preside el Profesor (20 de enero del 75), se abordan aspectos organizativos de los exámenes de febrero, del primer cuatrimestre y de las incompatibilidades, que reciben soluciones de lo más acertadas. Don Emilio aclara que el carácter coordinado del primer curso al que alude el B.O.E. (Plan de Estudios) significa "*que al final del curso se reunirán todos los profesores que han impartido docencia en el mismo, y a la vista de las notas de cada alumno, podrán si lo desean hacer alguna compensación*". El "*rediscovery*" es tan antiguo como el mundo y hoy advertimos esta pauta de actuación en los Tribunales de Evaluación Curricular o de Compensación en unas Universidades, y en los Consejos de Curso, en otras, como la nuestra. Se decide -todo un hito- que el Delegado de la Facultad asista a la reunión que los Profesores tendrán con el Sr. Secretario para decidir el horario del segundo cuatrimestre, sentando las bases de una actuación que ha visto su permanencia en el tiempo y que ha facilitado la realización del calendario de exámenes y los acuerdos en Junta de Facultad sobre el mismo, a lo largo de los años.

D. Emilio apunta a la relación de los Departamentos de Ciencias con los de Farmacia "*ya que hay que ir pensando en la formación de Departamentos interfacultativos, para que la vinculación de los Departamentos de Ciencias con Farmacia no sea renovada anualmente y tenga carácter permanente*". Ello debería llevar aparejado modificaciones y mejoras de espacios (factor limitante siempre), asignaciones económicas y una política de dotación de plazas. El Profesor se adelanta así a la Ley Orgánica 11/1983 de 25 de agosto de Reforma Universitaria (LRU), que consagra tales iniciativas.

En la segunda Junta (23 de septiembre del 76), D. Emilio informa sobre los acuerdos adoptados en la Reunión de Decanos (6 mayo del 75) en lo que concierne a Planes de Estudio: aumento de la extensión de la Biología (incluyéndose en ella aspectos de la Histología y Organografía Animal, y Vegetal, que desaparecen), preferencia por el carácter anual de las asignaturas, y establecimiento de los contenidos del 2º Ciclo para el que se proponen varias opciones: analítica, sanitaria, industrial y ecológica.

Se producen en este contexto dos intervenciones dignas de mención. La del Profesor González García, D. Francisco –poco después carismático Rector Mgfco. de la Universidad de Sevilla– que hace notar "*que si el estudio de esa Química Farmacéutica fuera intenso no habría problema, pero que si no, se echa de menos en el segundo ciclo materias de formación orgánica, siempre muy reforzada en Farmacia*". *Y la del propio D. Emilio, que al igual le honra. Así consta, "El Sr. Decano propuso en la reunión de Decanos que la Botánica pasase a ser asignatura semestral, pues su importancia hoy en la Farmacia es muy limitada, y su estudio podría quedar reducido a las familias de interés farmacéutico; sin embargo algunos de los Decanos se oponen por pensar que la Botánica es una Ciencia de estudio tradicional en Farmacia*".

Hoy día la Industria Farmacéutica se replantea la política de síntesis en la consecución de nuevas moléculas de interés terapéutico, convencida de que "*el mejor laboratorio del mundo es la naturaleza*". La Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria (AEFI), como recoge el Libro Blanco, es la principal garante de la importancia de las Plantas Medicinales en el currículum de Farmacia. La Junta de Facultad acepta las propuestas formuladas en la reunión de Decanos haciendo hincapié en la libre elección de las asignaturas optativas por cada Centro.

Tras las gestiones llevadas a cabo por D. Emilio se adjudican a la Facultad las Cátedras de "Farmacia Galénica" y "Farmacognosia y Farmacodinamia", correspondiéndole además 9 Agregadurías y 10 Adjuntías, que se distribuyen entre los Departamentos implicados. La maquinaria está en marcha.

Se reparte el Presupuesto del año 1975, 1.117.000 pesetas, reservándose el Decanato 356.300, y distribuyéndose el resto entre los 9 Departamentos afectados a razón de 178 pts por alumno aplicando el coeficiente 0,5 a las asignaturas no experimentales y cuatrimestrales. Los miembros de la Junta muestran su contrariedad y sorpresa por lo exiguo de los fondos asignados por el Rectorado. El remanente del Decanato a final de ejercicio, que asciende a 200.000 pts, se reparte de nuevo entre los Departamentos.

En la Tercera Junta (5 de febrero del 76), D. Emilio informa sobre la concesión de un crédito extraordinario destinado a la adquisición de mobiliario y equipo docente para potenciar las prácticas de primer curso, y sobre la organización por parte del Colegio Oficial

de Farmacéuticos en colaboración con el Decanato de la Facultad de Farmacia, de un ciclo de seis conferencias, tres de carácter científico y tres profesionales, destinadas a los alumnos. Se plantea asimismo la posibilidad de suspender las clases o realizar los exámenes de febrero en pequeñas aulas libres, dependiendo del número de alumnos afectados. Ahí subyace en cierta manera el germen de las semanas blancas.

Recibe especial atención en esta Junta el capítulo de convalidaciones, y el presupuesto, correspondiente al año 1976, asciende esta vez a 3.577.000, reservándose el Decanato la cantidad de 577.000, propuesta que se acepta. La situación mejora sustancialmente con respecto a la del año anterior (416,5 pts/alumno). Don Emilio se declara asimismo partidario de reforzar las asignaturas específicas de Farmacia, alguna de las cuales (Farmacia Galénica y Farmacognosia y Farmacodinamia) se impartirán en dos cursos.

Se plantea en la Junta una reclamación sobre la cuantía establecida por el Rectorado de horas extraordinarias impartidas por Profesores Numerarios, exponiendo claramente el Sr. Decano la imprudencia de comprometerse a dar unas clases sin saber de antemano como iban a retribuirse, no sin confiar en la solución del problema. Sabia respuesta, una vez más la de D. Emilio.

Estas son algunas de las cuestiones domésticas y menos domésticas, que surgen en el día a día de una Facultad y que tuvo el Profesor Fernández-Galiano que abordar. Aunque cesa como Decano el 21 de octubre del 76, en virtud del traslado que le lleva a La Complutense, encarga a principios de septiembre el Decanato de la Facultad al Catedrático más antiguo el Profesor D. Claudio Faulí, y tiene tiempo de asistir a la cuarta Junta de Facultad, celebrada el 23 de septiembre del 76, aunque ya como un miembro más de la misma.

5. EPÍLOGO: DECANO HONORÍFICO DE LA FACULTAD DE FARMACIA

No tuvo el que os habla la oportunidad de tener al Profesor Fernández-Galiano en Biología de primer curso, puesto que en el grupo que se me asignó impartía esta disciplina el Profesor D. Enrique Montoya. No obstante, el Profesor D. José Manuel Vega Pérez, Vicedecano de la Facultad de Farmacia me comenta que era un Profesor del tipo de D. Francisco González García, esto es, que relacionaba una temática con otra y no se atenía a un guión estricto, uniendo pues al deseo de enseñar una materia, el dominio de la misma.

A mi se me antojaba –siendo alumno me crucé algunas veces con él en las escaleras que conducían al segundo piso de la Central– que D. Emilio era algo despistado, cualidad que se asocia numerosas veces al carácter de "sabio", Cuerpo con mayúsculas al que sin duda alguna pertenecía.

Me comenta una de sus hijas, Mari Pepa, una anécdota referente a la intervención del Profesor, en el homenaje a un colega, en donde aludía a que "*antes se hacían las cosas de otra manera*". Se hablaba y se conseguía convencer al Profesorado para que se trasladara a un lugar concreto. En tiempos más modernos hubo que recuperar en casos puntuales este sistema ya que de otro modo muy difícilmente hubieran podido afianzarse en nuestra Universidad, la de Sevilla, los Estudios de Ciencias de la Información, Informática o Ingeniería de Telecomunicaciones.

En la Sesión celebrada el 16 de diciembre de 1976, a propuesta del Decano de la Facultad de Farmacia, Prof. Claudio Faulí, "*la Junta de Gobierno acordó por unanimidad el nombramiento del Profesor D. Emilio Fernández-Galiano Fernández, como Decano Honorario de la Facultad de Farmacia de Sevilla, fundada gracias a su feliz iniciativa, entusiasmo y entrega generosa*".

En 1983 el Profesor Fernández-Galiano pasa a ocupar la Medalla Nº 26 de Académico Numerario de la Real Academia Nacional de Farmacia, con sede en Madrid, vacante por fallecimiento en 1981, de su maestro el Profesor D. Salvador Rivas Goday, destacándose en la Academia, al igual que lo hizo en la Facultad, por su actividad al servicio de la misma.

Aprovechando este Acto Académico solemne, en su memoria y recuerdo, queremos agradecer al Profesor D. Emilio Fernández-Galiano Fernández en nombre de la Facultad de Farmacia, y en el mío propio como actual Decano, el impulso que supo dar a la Institución, al frente de la misma, en unas condiciones y en unos tiempos difíciles, abundante en carencias de todo tipo, suplidas en numerosas ocasiones gracias al afán de superación y el espíritu de sacrificio mostrados, que le hizo aportar a la causa farmacéutica lo mejor de si mismo.

Vayan destinados al Excmo. Sr. D. Emilio Fernández-Galiano Fernández nuestros más encendidos elogios. Su espíritu permanece aquí entre nosotros, presente. El se fue al Cielo, en este caso común y compartido de las Ciencias y de la Farmacia, pero nos queda el hombre de familia entrañable, el Profesor, el Maestro, el Decano, el Académico, el extenso legado de su obra, y su ejemplo a imitar.