

NOVEDADES CIENTÍFICAS EN 2008

EN CIENCIAS AMBIENTALES

COEVOLUCIÓN QUÍMICA

Los mecanismos de reconocimiento son esenciales en la evolución de las relaciones de mutualismo y parasitismo entre especies. Un ejemplo es el mimetismo que utilizan las orugas de las mariposas azules del género *Maculinea* para parasitar colonias de hormigas del género *Myrmica*.

Un equipo de científicos interdisciplinar coordinado por David R. Nash de la Universidad de Copenhague, han analizado este tipo de relación parasitaria en un estudio, donde han comprobado por cromatografía de gases/masas que la cutícula de las orugas de las mariposas (*Maculinea alcon*) mimetiza químicamente a la de las hormigas del género *Myrmica* (*Myrmica rubra* y *Myrmica ruginodis*). Este mimetismo altera el comportamiento de las diferentes castas de hormigas obreras. Las mariposas (*Maculinea alcon*) depositan sus huevos sobre plantas de genciana (*Gentiana pneumonanthe*), que posteriormente pasan al estado de larva y después caen al suelo. Las hormigas exploradoras encuentran a las orugas de mariposa y las reconocen como propias trasladándolas al hormiguero donde son alimentadas por las hormigas, llegando incluso a privar de alimento a sus propias crías (*Science*, **319**, 88-90, 2008).

Estos investigadores han comparado los perfiles químicos de las cutículas de las larvas de las dos especies de hormigas, la *Myrmica rubra* y la *Myrmica ruginodis* en diferentes lugares donde convive con la *Maculinea alcon* y otros donde no coexisten, observando que los perfiles químicos de las *Myrmica rubra* variaban significativamente entre las poblaciones que conviven con las mariposas. Estos cambios en las *Myrmica rubra* parasitadas son un ejemplo de coevolución química con una auténtica "guerra evolutiva", donde a las hormigas les interesa desarrollar resistencia, con un patrón diferente al de las mariposas para evitar ser parasitadas, mientras que a las mariposas pretenden seguir este patrón para aumentar su supervivencia.

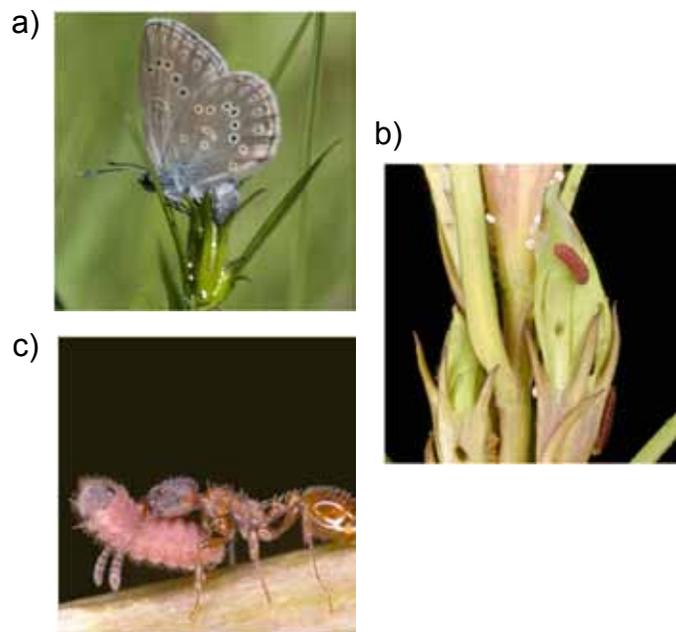


Figura 1. a) Mariposa *Maculinea Alcon* depositando sus huevos en una flor de *Gentiana pneumonanthe*. b) Orugas de mariposa *Alcon* que caerán al suelo para que las recojan las hormigas rojas *Myrmica*. c) Hormiga llevando a la oruga de mariposa azul a su hormiguero para alimentarla.

EL NF_3 , GAS DE EFECTO INVERNADERO NO INCLUIDO EN EL PROTOCOLO DE KYOTO

Desde la década de los 90 la industria electrónica ha utilizado compuestos perfluorados como el tetrafluorometano (CF_4), hexafluoroetano (C_2F_6) y hexafluoruro de sulfuro (SF_6). Sin embargo, siguiendo el Protocolo de Kyoto y con el objeto de reducir su emisión, estos gases se han ido reemplazando por otros como el trifluoruro de nitrógeno (NF_3), que se utiliza principalmente en la fabricación de pantallas de cristal líquido (TFT-LCD) y semiconductores. Este compuesto destaca por su alto rendimiento, gran estabilidad química y sus excelentes características eléctricas por lo que su producción global ha pasado de menos de 200 t/año a principios de los años 90 a más de 2.300 t/año.

En una reciente publicación Michael J. Prather y Juno Hsu de la Universidad de California (USA) han denominado a este compuesto como el gas de efecto invernadero "desaparecido" puesto que no está incluido en el Protocolo de Kyoto ni en la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC) y, tampoco existen datos sobre sus niveles en la atmósfera (*Geophys. Res. Lett.*, **35**, L12810, 2008).

Los autores de este trabajo han estimado que el tiempo de vida media del NF_3 en la atmósfera es de 550 años y, consideran que puede repercutir significativamente en el calentamiento global ya que su impacto ambiental se calcula 17.000 veces mayor que el dióxido de carbono (CO_2). Su producción en el año 2008 equivale a 67 millones de toneladas de CO_2 , lo que supondría un impacto sobre el efecto invernadero mayor que el de las emisiones de PFCs o SF_6 de los países industrializados.

Aunque las cantidades de NF_3 acumuladas actualmente en la atmósfera podrían considerarse insignificantes si se compara con el total de emisiones de otros gases como el CO_2 , sí se cree necesario reducir su liberación y medir las concentraciones atmosféricas para controlar los efectos nocivos sobre la salud y el medio ambiente.



Figura 2. Planta de producción de gases (NF_3) utilizados en la industria electrónica.

NANOMATERIALES FUNCIONALIZADOS PARA ELIMINAR METALES PESADOS

La presencia en medios acuosos de metales pesados como cadmio, mercurio, plomo, etc., en concentraciones elevadas puede causar graves daños sobre la salud. Las técnicas espectroscópicas son las más habituales para la determinación de estos metales en disolución. Pero en estos casos se requieren etapas previas de concentración y separación antes de la determinación del metal. Por ello se necesita desarrollar nuevos métodos mejorados que sean además económicamente rentables para la detección y eliminación de estos contaminantes.

Las sílices mesoporosas (HMS) son materiales con una elevada superficie y poros regulares de tamaño nanométrico. Su funcionalización se realiza mediante la unión a su superficie de diversos ligandos orgánicos que permite la eliminación de metales pesados en medios acuosos contaminados, ya que estos metales interactúan con los grupos funcionales que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre, quedando adsorbidos.

En el trabajo dirigido por Isabel Sierra, de la Universidad Rey Juan Carlos, se demuestra que la modificación química de una sílice mesoporosa (HMS) con 5-mercapto-1-metil-1H-tetrazol (MTTZ) da lugar a un material que podría emplearse para extraer metales como el Pb(II) del medio acuoso. La ruta de síntesis implica la reacción del 5-mercapto-1-metil-1H-tetrazol con 3-cloropropiltrietoxisilano, obteniendo un material con una buena capacidad de absorción de Pb(II) a pH 8, con estabilidad térmica y química y que puede ser reutilizado (*J. Sep. Sci.*, **30**, 1556-1567, 2007).

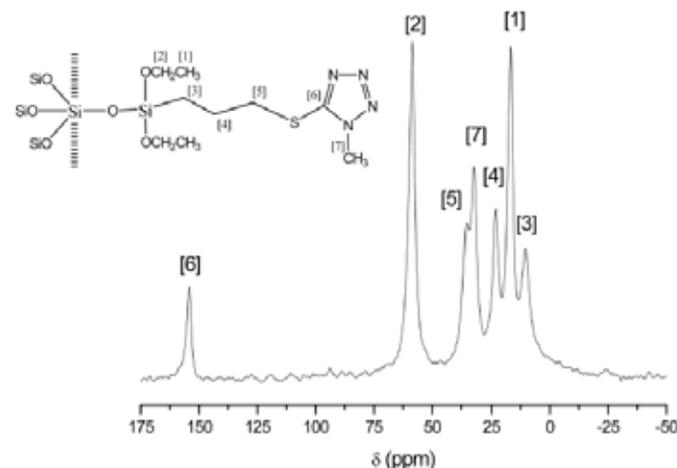


Figura 3. Espectro ^{13}C CPMAS-RMN de la sílice mesoporosa funcionalizada.

LOS GLACIARES SON UNA FUENTE DE DDT RESIDUAL

Está ampliamente descrito que los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) son transportados a larga distancia llegando a las regiones polares donde se biomagnifican y acumulan en los niveles tróficos superiores. Desde los años 70 está prohibido o restringido el uso del conocido pesticida DDT (diclorodifeniltricoetano) en casi todos los países desarrollados, y únicamente se utiliza en algunos países en vías de desarrollo para combatir insectos transmisores de enfermedades como la malaria. Sin embargo, parece que el agua procedente del deshielo de los glaciares se ha convertido en una posible fuente de este pesticida para los ecosistemas marinos Antárticos, según un artículo de Heidi N. Geisz del Virginia Institute of Marine Science.

El cociente DDT/DDE es un buen indicador de exposiciones medioambientales al DDT que pueden darse actualmente por la persistencia del compuesto. Para detectar la presencia del DDT (p,p'-DDT) y su principal metabolito DDE (p,p'-DDE) se han analizado mediante cromatografía de gases/masas muestras de grasa de pingüinos (*Pygoscelis adeliae*), que sólo habitan en la Antártida, y que fueron recogidas desde el año 2004 al 2006. Estas medidas han permitido concluir que los niveles de DDT no han disminuido en los pingüinos Adelia del oeste de la península Antártica durante más de 30 años y que la presencia de DDT en estas aves indica que actualmente existe una fuente de DDT en la cadena alimentaria marina Antártica. En otros estudios



Figura 4. Pingüinos (*Pygoscelis adeliae*) en la península Antártica.

previos no se había detectado DDT en el aire, la nieve o el hielo formado recientemente, pero sí encontrado el pesticida en el agua del deshielo de los glaciares, estimándose que se liberan anualmente de 1 a 4 Kg de DDT en estas aguas costeras procedente de los glaciares (*Environ. Sci. Technol.*, **42**, 3958-3962, 2008).

OTRAS FORMAS DE “ATRAPAR” EL CO₂

La reducción de las emisiones del CO₂ a la atmósfera es posible si se disminuye la quema de combustibles fósiles, sin embargo esto implicaría disponer de menos energía de la que tenemos actualmente. Por tanto, constantemente se buscan otras alternativas como la de convertir el CO₂ que se genera en las reacciones de combustión en otros productos que puedan almacenarse y no pasen a la atmósfera. La fijación química del CO₂ se ha convertido es una posible vía para la obtención de otros compuestos químicos útiles, aunque es imprescindible que este tipo de reacciones puedan realizarse a gran escala y con costes económicos reducidos.

Shik C. Tsang de la Universidad de Reading *et al.* han preparado mediante coprecipitación un nanocatalizador de Pd/Cu/ZnO/alumina capaz de activar el CO₂ gaseoso y transformarlo en metil formiato (MF) con rendimientos altos y excelente selectividad. La fijación catalítica del CO₂ a metil formiato se realiza en una sola etapa en fase líquida y condiciones suaves. El MF se forma al reaccionar el CO₂ en exceso de metanol con hidrógeno y en presencia del catalizador sólido. Este estudio inicial permitirá en un futuro profundizar en el diseño, la optimización del catalizador, así como en las condiciones de reacción más idóneas (*J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6360-6361, 2007).

Otras investigaciones, como la de Mercedes Maroto-Valer del Centre for Innovation in Carbon Capture and Storage de la Universidad de Nottingham, también están centradas en el almacenamiento y la captura del dióxido de carbono o la recuperación y la utilización de los subproductos de la combustión. Actualmente trabajan sobre la conversión de CO₂ en metano, principal componente del gas natural, mediante un proceso similar a la fotosíntesis de las plantas, donde mezclan agua, luz y CO₂ en presencia de catalizadores para obtener el metano. Cuando se utiliza este gas, se produce de nuevo CO₂, que volvería a ser capturado para obtener más gas natural, estableciéndose un ciclo cerrado de energía.

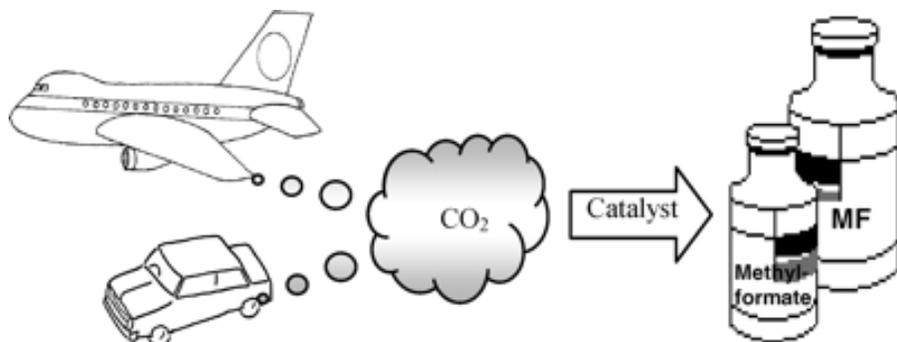


Figura 5. Representación esquemática del proceso de conversión del CO_2 en metil formiato.

FOTOSÍNTESIS ANOXIGÉNICA A PARTIR DE As(III)

Dependiendo de la naturaleza del dador de electrones se diferencian dos tipos de fotosíntesis: la oxigénica y la anoxigénica. Durante el proceso de fotosíntesis oxigénica las plantas, algas y algunas bacterias usan la energía solar para producir la reacción de fotólisis del agua y obtener los electrones necesarios para las reacciones siguientes, liberándose al final oxígeno. En cambio la fotosíntesis anoxigénica, la llevan a cabo sólo determinados grupos de bacterias y se caracteriza porque el dador de electrones no es el agua sino otros compuestos como el sulfuro de hidrógeno o el ácido láctico y, por tanto no se desprende oxígeno.



Figura 6. Charcas del Lago Mono (California) donde se han encontrado bacterias de los géneros *Ectothiorhodospira* y *Oscillatoria*.

Ronald. S. Orenmland del U.S. Geological Survey ha realizado experimentos en el lago Mono (California), donde ha identificado dos especies de bacterias que crecen en condiciones anóxicas y utilizan arsenito en lugar de agua en el proceso de fotosíntesis. Los biofilms microbianos crecen en la superficie de las rocas de charcas formadas con aguas salinas procedentes de fuentes termales y que contienen altas concentraciones de arsenito y sulfuro de hidrógeno. Las comunidades bacterianas están formadas principalmente por bacterias púrpuras del género *Ectothiorhodospira* y cianobacterias del género *Oscillatoria*. Estos investigadores

han observado que la oxidación de arsenito As(III) , a arsenato As(IV) , depende de la luz solar y ocurre en condiciones anóxicas. En el laboratorio han conseguido que cultivos de estas bacterias fotosintéticas crezcan como fotoautótrofos utilizando únicamente arsenito como dador de electrones (*Science*, **321**, 967-970, 2008).

Este tipo de bacterias y otros microorganismos extremófilos podrían haberse desarrollado hace 3 billones de años en medios inhóspitos con bajos niveles de oxígeno. Los responsables del artículo consideran que este descubrimiento químico podría proporcionar nuevas perspectivas de como se desarrolló la vida en la Tierra. La transformación del arsénico por bacterias puede influir indirectamente en el ciclo biogeoquímico del arsénico, además podría favorecer la colonización de las rocas por otras bacterias.

LOS MAMÍFEROS INFLUYEN EN EL MUTUALISMO HORMIGAS-ACACIAS

Las relaciones de mutualismo en las cuales dos especies obtienen un beneficio mutuo, están consideradas esenciales en el funcionamiento y la biodiversidad de los ecosistemas. Por ello un gran número de ecólogos se ha dedicado a estudiar exhaustivamente la relación de mutualismo entre algunas especies de hormigas y las acacias, en la cual las colonias de hormigas protegen a estos árboles de los ataques de otros insectos mientras que las acacias producen un néctar que sirve de alimento a las hormigas y espinas huecas para darles cobijo.

Según publica la revista *Science*, investigadores de la Universidad de Florida han comprobado en la sabana África que el mutualismo acacia-hormiga también está influenciado por otras

especies: los grandes mamíferos herbívoros. Aunque se habían formulado hipótesis sobre la importancia de los grandes herbívoros en la evolución y el mantenimiento de estas interacciones, hasta ahora no se había demostrado (*Science*, **319**, 192-195, 2008). Todd Palmer, autor principal y profesor de zoología en la Universidad de Florida, observó que las acacias (*Acacia drepanolobium*) de Kenia Central que habían sido protegidas de los herbívoros, presentaban un aspecto enfermizo en comparación con las acacias no cercadas de la zona. Esto es lo opuesto de lo que podría esperarse, porque los herbívoros se alimentan vorazmente de estos árboles. Estos investigadores afirman que en ausencia de los grandes herbívoros los árboles hospedadores reducen la producción de néctar y espinas para las hormigas (*Crematogaster mimosae*, *C. sjostedti*, *C. nigriceps* y *Tetraponera penzigi*). Como respuesta, las diferentes especies de hormigas cambian su comportamiento hacia el árbol que las

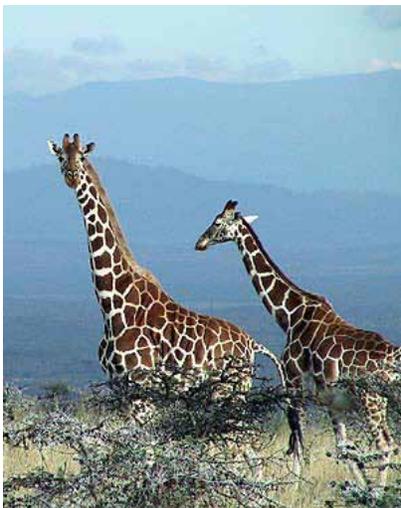


Figura 7. Arriba: Hormigas y acacia. Abajo: Herbívoros que afectan a la relación de mutualismo hormigas-acacias.

alberga. Algunas colonias lo abandonan y otras disminuyen su tamaño, y entonces su lugar es ocupado por especies rivales. Las acacias al no tener protección sufren ataques de larvas de coleópteros que las debilitan. La interrupción de la relación del mutualismo, provoca consecuencias negativas para el crecimiento y supervivencia de las acacias. Los grandes herbívoros contribuyen por tanto al equilibrio de la biodiversidad y su extinción progresiva podría tener efectos imprevisibles en los ecosistemas tropicales.

UTILIZACIÓN DE RESIDUOS DE CERVEZA COMO ADSORBENTES

Los tintes o colorantes presentes en aguas residuales procedentes de industrias como la textil, pueden provocar efectos tóxicos y/o carcinogénicos. Normalmente los procesos de adsorción se han considerado como el método más eficiente para disminuir de forma rápida la concentración de estos tintes disueltos en los efluentes industriales. El carbón activo es el adsorbente más usado pero presenta algunos inconvenientes como su elevado precio y un alto coste para su regeneración. Por esta razón son interesantes las nuevas investigaciones sobre adsorbentes inorgánicos alternativos al carbón activo.

Hasta ahora los residuos generados en los procesos de obtención de alimentos se han empleado en la agricultura por su alto contenido en materia orgánica biodegradable pero no se habían considerado otras posibles aplicaciones. Wen-Tien Tsai de la Universidad de Ciencia y Tecnología y colaboradores de la Universidad de Farmacia en Taiwan han publicado un artículo sobre el uso de residuos de fábricas de cerveza como adsorbentes de bajo coste para eliminar colorante básicos como el azul de metileno de disoluciones acuosas. En la industria cervecera, antes del proceso de embotellado se utiliza las tierras diatomeas formadas por dióxido de silicio (90%), alúmina y óxido de hierro para eliminar partículas y levadura residual de la fermentación. Según los autores del artículo las propiedades porosas de algunos residuos son significativamente mejores que las de su materia prima de partida (tierra de diatomeas), posiblemente porque estos residuos presentan más zonas de adsorción. Los resultados preliminares de la cinética de adsorción les han permitido concluir que estos residuos de las fábricas de cerveza pueden ser utilizados directamente como adsorbentes para eliminar los colorantes de las aguas residuales (*J. Hazard. Mater.*, **154**, 73-78, 2008).

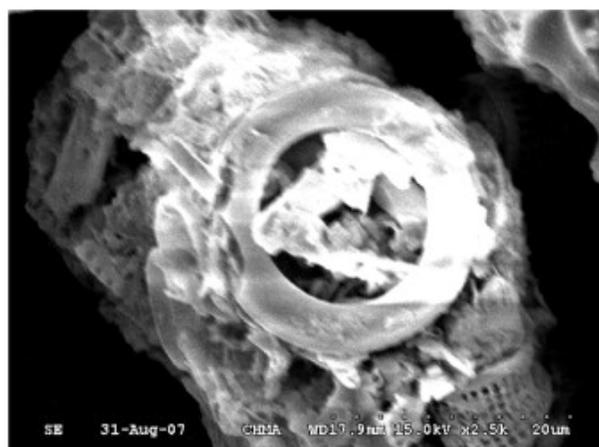
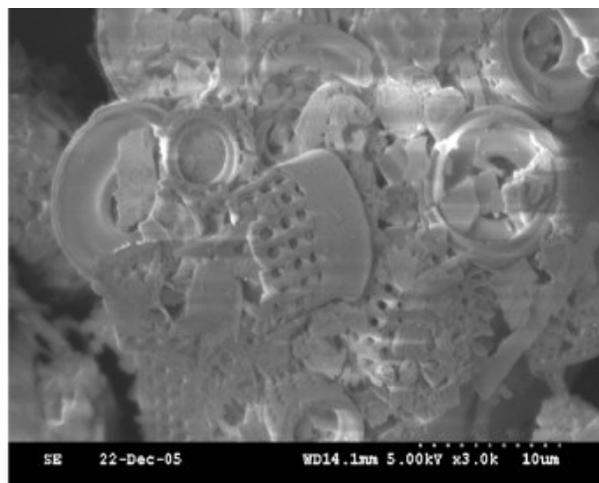


Figura 8. Fotografías de microscopio electrónico (SEM).

Arriba: residuos de diatomeas.

Abajo: residuos de diatomeas cargados de azul de metileno.

TERMÓMETROS DE VIDRIO CON LÍQUIDOS IÓNICOS

Los termómetros de vidrio actuales se rellenan de mercurio o bien, un alcohol como el etanol. Estos dos líquidos tienen sus limitaciones, por un lado el mercurio es volátil y tóxico mientras que el etanol tiene un intervalo relativamente estrecho entre su punto de ebullición y congelación.

Robin D. Rogers de la Universidad de Alabama junto con otros colaboradores de la Universidad de Belfast han construido termómetros de vidrio fabricados con líquidos iónicos que pueden resultar más baratos, no son tóxicos y además proporcionan un punto de congelación más bajo que el del mercurio y un punto de ebullición más alto que el del etanol.

El termómetro consta de un recipiente esférico unido a un tubo capilar donde se introduce el líquido iónico junto con un colorante rojo que permite que el líquido sea visible. Los autores del trabajo (*Green Chem.*, **10**, 501-507, 2008) han seleccionado dos líquidos iónicos:

- metilsulfato de tris(2-hidroxietil)metilamonio ([TEMA][MeSO₄]), y
- trihexil(tetradecil)fosfonio bis{(trifluorometil)sulfonyl}amida ([P66614][NTf₂]).

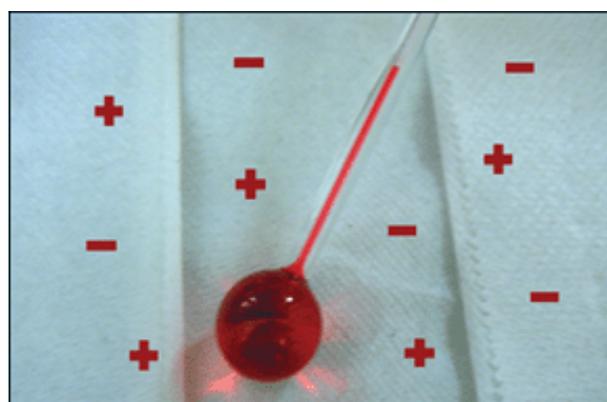


Figura 9. Prototipo de termómetro construido con un líquido iónico.

Según estos investigadores los líquidos iónicos son ideales como fluidos para los termómetros por varias razones: son sales de bajo punto de fusión con una presión de vapor muy baja, existe un gran número de posibles combinaciones de sales y presentan un amplio rango de temperaturas en las que pueden permanecer en estado líquido.

Consuelo Escolástico León

Dpto. de Química Orgánica y Bio-Orgánica