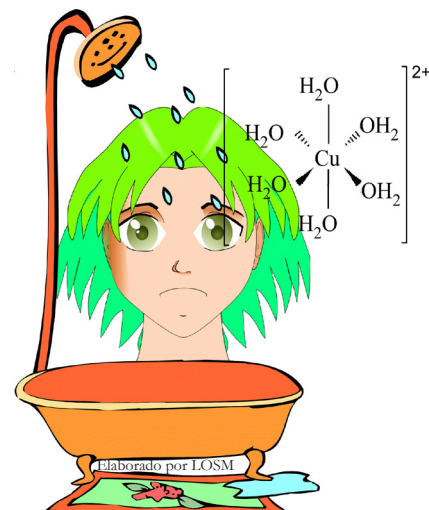


El premio Ig NOBEL de QUÍMICA 2012

Sorprendentemente verdes: el cobre y sus pigmentos



El premio Ig Nobel de Química 2012 fue otorgado al ingeniero sueco Johan Petterson por explicar que el cobre era el responsable de teñir el cabello de verde a los habitantes de una pequeña población sueca. En la naturaleza existen numerosos compuestos verdes de cobre, que se usan como pigmentos, y está presente también en las hemocianinas, enzimas sanguíneas de algunos artrópodos y moluscos.

Rodrigo Beltrán Suito*

El año pasado sucedió algo muy extraño en la localidad de Anderslöv, en el sur de Suecia. En este pequeño pueblo, de poco menos de 2000 habitantes, el cabello de un gran número de sus vecinos se tornó inexplicablemente de rubio a verde. Este raro acontecimiento llevó a muchos a buscar explicaciones, sin encontrar inicialmente una respuesta.

En un principio, se pensaba que el problema se encontraba en el agua potable provista por el municipio local, que se creía que podía contener altos niveles de cobre disuelto (el cobre disuelto suele encontrarse en estado de oxidación +2 y forma complejos acuosos azules).¹ Sin embargo, al realizarse los análisis correspondientes no se encontró más cobre de lo esperado. Además, el problema no afectaba a todo el pueblo, sino solamente a un pequeño grupo de personas. En esencia, a aquellas que habían comprado casas nuevas recientemente. La explicación, por lo tanto, tenía que estar entre ellas.

Después de un tiempo sin encontrar respuesta Johan Petterson, un ingeniero ambiental de la región, dio con la explicación: no era el agua suministrada por el municipio la culpable, sino las cañerías por las que esta fluía. Los hogares recientemente construidos, en los que vivía la población afectada, presentaban cañerías de cobre. Después de varias mediciones se encontró que esta agua contenía concentraciones de cobre variables durante el día. En las mañanas, por ejemplo, la concentración de cobre era 5 a 10 veces mayor que el valor normal. Este importante descubrimiento, al menos para la población de Anderslöv, le valió a Johan Petterson el premio Ig Nobel de Química de 2012.²

* Rodrigo Beltrán es Bachiller en Química y se encuentra realizando su tesis de licenciatura en la Facultad de Ciencias e Ingeniería de la PUCP (e-mail: rodrigo.beltran@pucp.pe)

El cobre y la coloración del cabello

En Suecia, donde las noches son frías, la población utiliza termas en sus casas para calentar el agua. Las termas mantienen el agua caliente a lo largo de la noche. Durante este tiempo, el oxígeno disuelto oxida la capa exterior de las cañerías y forma una pequeña película de óxido de cobre (II). Este es el efecto que habitualmente observamos en las monedas de cobre nuevas, cuyo brillo se apaga rápidamente cuando son usadas y entran en contacto con la humedad y el oxígeno del aire. Cuando circula el agua por las cañerías, el flujo de agua arrastra ese óxido sólido formado. De esta forma, las cañerías se erosionan poco a poco. Durante las noches, el óxido que no ha sido arrastrado, se disuelve en el agua caliente dándole una coloración azulada al agua. Esta coloración se debe a las transiciones electrónicas del Cu^{2+} (d^9) en el complejo hexaacuocobre (II), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, las cuales ocurren generalmente entre 900nm y 600nm, haciendo que la solución acuosa tenga un color azul-verdoso.³

Esta agua rica en cobre era la que utilizaban los habitantes de Anderslöv para bañarse en la mañana, por lo que el cabello de muchos de ellos (la mayoría rubios muy claro) se teñía de verde (azul + amarillo = verde). Los problemas más graves ocurrían en casas nuevas donde las cañerías no tenían

- 1 Guiborg, C. "New homes turn Swedes' hair green". *The Local*. Estocolmo, 17 diciembre 2011. (Consulta: febrero 2013).
- 2 Chemistry price 2012: "Johan Pettersson, for solving the puzzle of why, in certain houses in the town of Anderslöv, Sweden, people's hair turned green". *Improbable Research* web. (Consulta: febrero 2013)
- 3 N. Wiberg, A. Holleman y E. Wiberg (eds): "Holleman's – Wiberg Inorganic Chemistry", 101 ed. Academic Press. 2001. Cap. XXII.

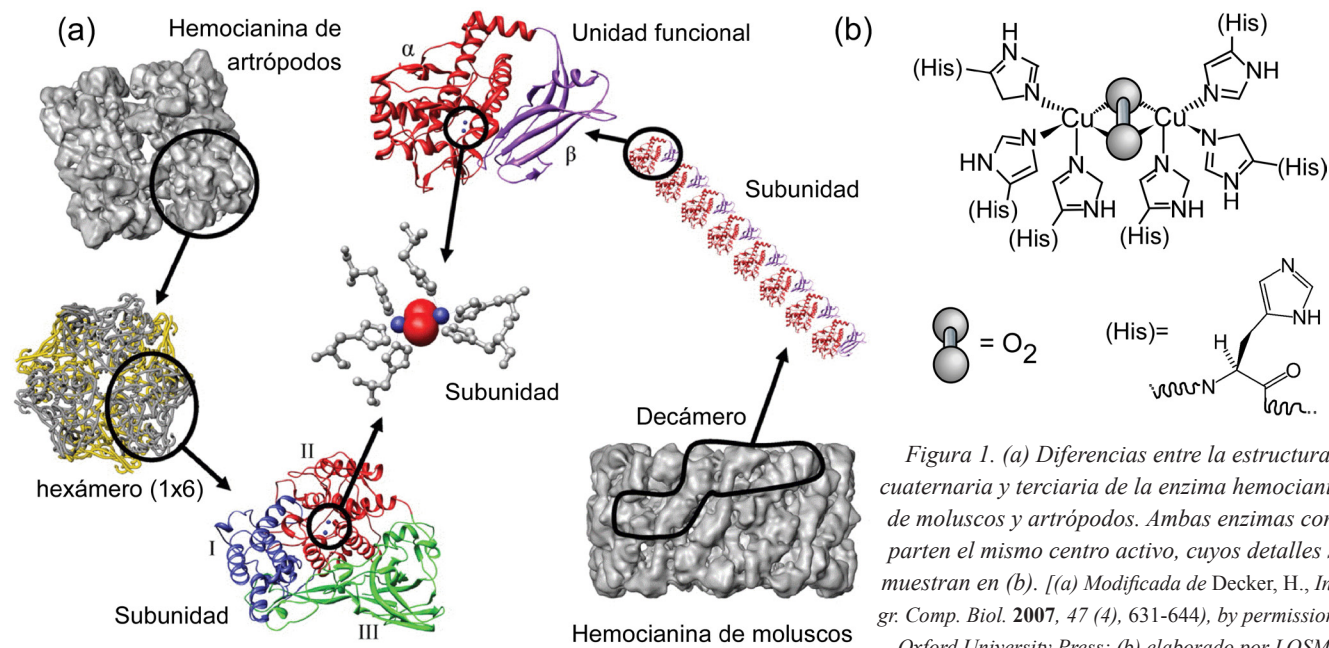


Figura 1. (a) Diferencias entre la estructura cuaternaria y terciaria de la enzima hemocianina de moluscos y artrópodos. Ambas enzimas comparten el mismo centro activo, cuyos detalles se muestran en (b). [(a) Modificada de Decker, H., *Integr. Comp. Biol.* **2007**, 47 (4), 631-644, by permission of Oxford University Press; (b) elaborado por LOSM]

ningún tipo de recubrimiento interno protector y el agua caliente estaba en contacto directo con el metal. Además, la población principalmente afectada eran los adolescentes y las mujeres jóvenes, posiblemente porque se bañaban con mayor frecuencia y, por lo tanto, tenían mayor contacto con el agua contaminada de cobre.⁴

Aunque este efecto podría estar ocurriendo en muchos otros lugares del mundo, se hace más notorio en un país como Suecia, donde la mayoría de la población es rubia y el cambio del color de cabello a verde es mucho más evidente, a diferencia del caso del Perú, donde un proceso generalizado de este tipo sería más difícil de detectar, pues la mayor parte de la población tiene el cabello oscuro y la tonalidad verde apenas sería observable. A pesar de que el cambio de color es algo sumamente notorio, para el cual se requiere una concentración considerable del metal, los niveles encontrados en el agua de la localidad de Anderslöv no fueron lo suficientemente altos como para ser considerados dañinos para la salud humana.⁵

El color verde del cobre en la naturaleza: enzimas y pigmentos

A diferencia del caso anterior, donde la casualidad llevó a un cambio de color, existen en la naturaleza numerosos compuestos químicos de cobre cuya utilidad radica en su color verde.

Están, por ejemplo, las hemocianinas, un conjunto de proteínas respiratorias presentes en artrópodos y moluscos, análogas a la hemoglobina de los mamíferos, cuya función es capturar y transportar moléculas de oxígeno. Estas enzimas, en vez de usar átomos de hierro para ligar al oxígeno y transportarlo por el cuerpo, tienen átomos de cobre presentes en sus centros metálicos. Debido a la presencia de este metal, estas proteínas son las causantes del color verde-azulado de la hemolinfa (similar a la sangre) de la mayoría de moluscos y de

algunos artrópodos, como el cangrejo herradura (*Limulus polyphemus*).

La hemocianina de los artrópodos difiere de la de los moluscos en cuanto a su estructura terciaria y cuaternaria, pero el centro activo es prácticamente el mismo, tal como se puede ver en la figura 1. El centro activo posee dos átomos de cobre que al unirse a una molécula de oxígeno dan un color azul-verdoso a la sangre de estos animales. A pesar de cumplir la misma función que la hemoglobina, la hemocianina difiere en que no presenta grupos de porfirinas (grupos hemo) para estabilizar al ión $Cu(II)$, sino que cada átomo de cobre se encuentra estabilizado por tres residuos de histidina (véase los detalles en la figura 1b).

El color verde de los compuestos de cobre es aprovechado también para la determinación de halógenos de compuestos orgánicos en química analítica cualitativa (*test de Beilstein*). Para realizar esta prueba, el compuesto a analizar se coloca sobre un pequeño alambre de cobre y es calentado directamente con la llama de un mechero. Si el resultado es positivo, se observa una llama color verde. A pesar de su utilidad, este ensayo ya no se realiza porque produce dioxinas policloradas, que son muy tóxicas para el ser humano.^{3,6}

A lo largo de la historia se han utilizado diferentes pigmentos que contienen cobre en su estructura para dar el color verde. En la tabla 1 se muestran los compuestos químicos de cobre que han sido utilizados como tales, así como sus nombres comunes.

- 4 Brookshire, B.R. (Scicurious) "IgNobel Prize in Chemistry: Turning hair green with the power of science". *The Scicurious Brain (Scientific American Blog)*. 27/09/2012. (📄 consulta: febrero 2013)
- 5 "Shower system in new homes caused several blond residents of Anderslöv in Sweden to have green hair". *Daily Telegraph*. 18/12/2011, (📄 consulta: noviembre 2012).
- 6 Scholtz-Böttcher, B., y col, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31(4), 443-444. (📄)

Tabla 1. Pigmentos verdes que contienen cobre.*

Nombre común	Fórmula química	Nombre químico
Verdigris, cardenillo, verdín, verdete, verde eterno	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Acetato de cobre (II)
Verde Scheele, verde sueco	CuHAsO_3	Arsenito de cobre (II)
Verde Schweinfurt, verde esmeralda, verde de Viena, verde Paris, verde Imperial, verde Veronese, verde Mitis	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3[\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2]$	Acetoarsenito de cobre (II)
Malaquita, verde azzurro, verdetto della magna, verde de Hungría, verde de Bremen, verde cobre, verde iris, verde Olímpico, verditer (malaquita sintética)	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Dihidróxido carbonato de cobre (II)
Moolooita	$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ n<1	Oxalato de cobre (II) hidratado
Brocantita	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	Sulfato hidróxido de cobre (II)

* Fuente: Eastaugh, N. y col "Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments". Butterworth-Heinemann, 2008.

El cardenillo, verdín o verdigris (del francés *vert-de-Grèce*, verde de Grecia) es un pigmento utilizado desde la antigüedad para dar el color verde a pinturas, frescos, esculturas, etc. Está formado en su mayoría por acetato de cobre (II). El verdigris usado como pigmento se preparaba exponiendo cobre a alguna sustancia que pudiese oxidarlo, como vinagre, leche cortada, orina o vino. Es uno de los pigmentos de cobre más antiguos que se conoce: se ha identificado en papiros egipcios del siglo XIII a.C. Los antiguos griegos lo preparaban dejando calentar placas de cobre cubiertas con vinagre. Después de un tiempo al calor aparecía un polvo verde en la superficie de las placas correspondiente a este compuesto. También se puede sintetizar en el laboratorio a partir de acetato de etilo y cobre.

Otros pigmentos de cobre conocidos son el verde Scheele, que es en realidad una mezcla de arsenito básico y neutro de cobre, y el verde Schweinfurt, un arsenito acetato de cobre.³ Aunque el cobre no es un elemento especialmente nocivo, estos últimos pigmentos de cobre llevan asociados elementos que si lo son, como el arsénico. El verde Schweinfurt y el de Scheele fueron utilizados ampliamente durante el siglo XIX, en especial para dar color al papel tapiz que se utilizaba para decorar las casas. El verde de Scheele fue sintetizado por primera vez por el científico sueco Wilhelm Scheele en 1775, mientras investigaba la química del arsénico. Lo sintetizó mezclando soluciones de sulfato de cobre (II) y óxido de arsénico (VI) en presencia de carbonato de potasio. Su uso, sin embargo, trajo consecuencias negativas, tanto para los trabajadores de la industria de los pigmentos como a los usuarios,⁷ que sufrieron enfermedades, y algunos hasta posiblemente murieron, debido a la exposición crónica al arsénico. Durante algún tiempo, incluso, se creyó que el arsénico de ese verde también pudo haber sido la causa de la muerte del emperador Napoleón Bonaparte en su exilio (las paredes de su cuarto estaban pintadas de verde), si bien recientemente se ha comprobado que su muerte fue causada por un cáncer de estómago y no por el verde de Scheele.⁸

Otro pigmento importante es la malaquita, que es un

mineral ampliamente extendido, principalmente en Francia, Rusia, África y Australia. Su nombre proviene del griego *μαλαξέ* (malakse), que es el término empleado para describir el color verde de las hojas. Fue usado desde la antigüedad como colorante por los antiguos chinos y egipcios y en Europa durante la Edad Media en manuscritos iluminados y pinturas.⁹ El verditer es una malaquita sintética que se usó para reemplazar el uso del pigmento natural debido a facilidad de preparación (aparece como precipitado al añadir bicarbonato de sodio a una solución de sulfato de cobre). Sin embargo, el pigmento obtenido es menos brillante que la malaquita natural.

Por otro lado, la moolooita es un mineral verde de cobre muy raro en la naturaleza, que se encontró en forma natural por primera vez en Australia en 1985. Sin embargo, la moolooita es un producto de la degradación de la malaquita por la presencia de ácido oxálico, que permite la formación del oxalato de cobre. El ácido oxálico proviene de microorganismos presentes en la obra de arte en la que la malaquita ha sido utilizada.¹⁰ Por lo tanto, se observa en obras de arte fuertemente degradadas. Por último, la brocantita es un mineral de cobre que se ha utilizado como pigmento desde finales del siglo XVII, nombrada por su descubridor, el geólogo francés A.J.M. Brochant de Villiers (1772-1840). Se ha identificado su uso en pinturas tibetanas (thangkas) de finales del siglo XVII. En las obras de arte más modernas se ha utilizado brocantita sintética.

Como se ha podido comprobar, el cobre es un metal versátil cuyos compuestos han sido utilizados a lo largo del tiempo para dar coloración verde, tanto a obras de arte (voluntariamente) como al cabello (involuntariamente). También se encuentran presentes en algunos seres vivos, por ejemplo, dando la misma coloración a la "sangre" de diversos artrópodos y moluscos.

7 Castro, K. y col., *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 4103-4110 (☒)

8 Lugli A. y col. *Nat. Clin. Pract. Gastroenterol. Hepatol.* **2007**, *4*, 52-7. (☒)

9 Eastaugh, N. y col: "Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments". Butterworth-Heinemann, 2008.

10 Decker, H. y col. *Integr. Comp. Biol.*, **2007**, *47* (4), 631-644. (☒)

Bibliografía esencial

Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T. y Siddall, R. "Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments". Butterworth-Heinemann: Oxford, 2008. (☒)

Decker, H., Hellmann, N., Jaenicke, E., Lieb, B., Meissner, U., Markl, J.: "Minireview: Recent progress in hemocyanin research". *Integr. Comp. Biol.*, **2007**, *47* (4), 631-644. (☒)