

### UN TESTAMENTO CIENTÍFICO

Miguel de la Guardia

Universidad de Valencia. Departamento de Química Analítica  
(Burjassot). Valencia. ESPAÑA.



#### Introducción

Una vida dedicada a la investigación y a la docencia debería plantearse, en algún momento, mirar hacia atrás y hacer balance. En lo referente a la investigación cabe preguntarnos “¿Qué hicimos?” y “¿Qué quedará de nuestro esfuerzo al cabo de los años?”. Por eso estas líneas se han escrito con la esperanza de que la tarea realizada pueda tener continuidad.

#### Primera fase: Valencias poco frecuentes y Emulsiones.

Realicé mi Tesis de Licenciatura bajo la dirección del Profesor Dr. Jesús Hernández, a la sazón un joven Catedrático venido de Salamanca, respetuoso con la autoridad y que, como todos en su época, comenzaba sus clases a la sombra del manual de Burriel, Lucena y Arribas con aquello de “La plata es un sólido blanco brillante ...”.

El trabajo de licenciatura se centró en la valoración de Ti(III) en medio glicerina/agua y debo reconocer que no dio lugar a ninguna publicación y que, en el fondo, siempre estuve convencido que la estabilización de la valencia reducida del titanio se debía más a factores físicos de viscosidad y cinética que a una verdadera estabilización termodinámica. Antes de leer mi tesina, el Prof. Hernández se incorporó a su Cátedra de Salamanca y me quedé huérfano por primera vez, aunque recibí de herencia la sugerencia de ir a la Junta de Energía Nuclear (JEN) para realizar el curso de Análisis Instrumental. En los años 70 en los que la docencia de la Química Analítica todavía no había integrado las técnicas instrumentales, el curso fue toda una iniciación.

A la espera de poder incorporarme a la Universidad de Salamanca, el Prof. Hernández me encomendó al Profesor Dr. Vicente Belenguer, para que iniciara una Tesis sobre el empleo de las emulsiones en espectroscopia atómica. La absorción atómica en llama era, en esa época, una técnica innovadora en España y sólo la escuela de Zaragoza brillaba con luz propia.

Del Prof. Belenguer aprendí a trabajar en espectroscopia atómica y a usar los tensioactivos; pero, primordialmente, a tomar iniciativas. Además, me confió, antes de marcharse a Palma de Mallorca, (mi segunda orfandad) a una recién licenciada, Amparo Salvador, que sería mi primera tesisanda y doctoranda.

El proyecto era que empezara la Tesis en Valencia y luego me trasladara a Salamanca, pero la obtención de una plaza de Profesor Ayudante en la Universidad de Valencia, el hecho de que la Tesis avanzara a buen ritmo y el que conociera a mi primera esposa dio al traste con el proyecto castellano.

El Prof. Belenguer me inició en los dos ejes que marcaron mi investigación de los primeros años y con la ayuda de la Profesora Dra. Amparo Salvador puse en marcha mi grupo de investigación.

La llegada a Valencia del Profesor Dr. Francisco Bosch supuso el espaldarazo a mi grupo de investigación, que en esos años de señores de horca y cuchillo era incluso una provocación tan solo consentida por la honestidad del Prof. Bosch, que nunca rentabilizó mi esfuerzo y además nunca me puso trabas.

#### La espectroscopia atómica y molecular.

La espectroscopia atómica me llevó a París para hacer un post-doc en el Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) con el Dr. Igor Voinovitch, que permitió ampliar el campo de las emulsiones a la espectroscopia atómica con atomización electrotérmica y a la emisión en plasma. Fue un tiempo breve pero muy productivo que dio lugar a tres publicaciones, demostrando que cuando se mide la talla de un investigador es cuando se le deja solo frente a un medio nuevo, sin la cobertura del grupo que lo alumbró y que, en ocasiones, disimulaba su mediocridad.

Por otra parte, el empleo de tensioactivos comerciales (el *low cost* ha sido una constante en mi investigación) me impulsó a explorar técnicas moleculares desde el ultravioleta-visible al infrarrojo y la RMN. En este punto, el encargo del Prof. Bosch de que impartiera la asignatura de Análisis Orgánico (a un atómico como yo) escribió recto con reglones torcidos lo que sería mi trayectoria científica en análisis orgánico.

En 1979, y en presencia de mi hijo Alberto, recién nacido, defendí mi Tesis y los ochenta fueron años de exploración de los medios organizados en espectroscopia molecular y fluorimetría y de estudios sobre la preparación de muestras en espectroscopia atómica.

### El FIA.

Mi iniciación en el *Flow Injection Analysis*, vicio español en la Química Analítica de esos años, se realiza de la mano del Profesor Dr. Manuel Hernández Córdoba y del Profesor Dr. Ignacio Fco. López García que me enseñaron a introducir las muestras en llama, con y sin compensación de flujo (ellos entenderán este comentario).

El empleo de suspensiones, la digestión en horno de microondas y la generación de fases vapor, fueron los campos en que desarrollamos la investigación. El empleo de *slurries* nos permitía simplificar la digestión de las muestras y abrir el campo para sacar todo el partido de nuestros hornos caseros de microondas, aunque en este aspecto debo confesar mi admiración por el Profesor Dr. José Luís Burguera. En un viaje en coche por los Andes las ideas volaban de la cabeza del uno al otro y allí nació una buena amistad y una productiva colaboración científica, tanto en el empleo de hornos de microondas como en la especiación de arsénico, o la pirolisis como sistema de preparación de muestras. En cuanto a la generación de fases vapor, el Profesor Dr. Juan Ramón Castillo (mi buen amigo Juancho) fue esencial e incluso nuestras manos se encontraron sobre un estudio de formas volátiles de quelatos de cobalto que enviamos por separado para su publicación en el JAAS y en *The Analyst* y que es el único trabajo conjunto que publicamos.

Investigando las posibilidades del FIA dimos con un nicho escasamente explorado en espectrometría vibracional y ello nos condujo a revolucionar el empleo cuantitativo del IR, simplificando la introducción de las muestras y favoreciendo la adaptación de la fase vapor en el análisis IR.

Un importante hito en mi investigación lo supuso la amistad con el Profesor Lorenzo Braco, lamentablemente desaparecido muy

tempranamente. Su estancia en el MIT nos puso en conocimiento de las investigaciones del Profesor Dr. Alexander M. Klibanov y de ahí surgió el empleo en FIA de enzimas adsorbidos no-covalentemente, que permitió obtener un gran rendimiento de enzimas como la peroxidasa y la colesterol oxidasa con un escaso coste.

Durante muchos años se estableció una leal competencia entre nuestro grupo y el del Profesor Dr. Alfredo Sanz Medel de Oviedo, y de ahí salieron trabajos en los que tratábamos de explorar las posibilidades de los medios micelares en la Química Analítica. Este tema también nos llevó a conocer al Prof. Edmondo Pramauro de Torino y, a través de los años, establecimos una sólida colaboración en las técnicas de fotodegradación, añadiendo por nuestra parte la experiencia en FIA.

### Green Analytical Chemistry.

Una fecha importante la marcó el congreso *XXVIII Colloquium Spectroscopicum Internationale* celebrado en julio de 1993 en York (UK). Mi juventud y mi inocencia me llevaron a presentar 12 comunicaciones en este congreso para sorpresa de los organizadores que no se creían que yo pudiera dar explicación de todos los trabajos. Se trataba de contribuciones de FIA y de fotodegradación, entre otras, y dos empleaban el pesticida carbaryl como modelo. Allí, presentando a Harpal Minhas, responsable de las revistas de Química Analítica de la RSC, dos posters próximos sobre determinación de carbaryl por hidrólisis en línea y reacciones con p-aminofenol y sobre fotodegradación en flujo del pesticida, se me ocurrió comentarle que el próximo paso era emplear en línea ambas tecnologías para desarrollar métodos limpios de análisis que cambiarían el fatídico término “waste” con que acababan todos los montajes FIA por el de “clean waste”. La idea no solo me sorprendió a mí, sino que la RSC propuso organizar un número especial de *The Analyst* sobre el tema.

La celebración en Toledo de la *Sixth International Conference on Flow Analysis* (junio de 1994), y el hecho de presentar una de las dos comunicaciones orales de los laboratorios españoles sobre FIA-IR atrajo la atención del Profesor Dr. Jarda Ruzicka y nos granjeó el premio a la mejor comunicación. Allí concretamos la editorial del número de *The Analyst* al que dimos el nombre de “*Environmentally friendly Analytical Chemistry*” que, junto con el trabajo publicado en el *Journal of the Brazilian Chemical Society* en el que hablamos de una aproximación integrada de los métodos de análisis que consideraba todos los aspectos del análisis supusieron, a mi entender, la primera piedra de la

que se daría a llamar “*Green Analytical Chemistry*”.

La automatización siempre estuvo presente en el origen de nuestra concepción de la *Green Analytical Chemistry* y algunos aspectos, como la descontaminación en línea de los desechos todavía están lejos de su total desarrollo.

La publicación de nuestro review “*Green Analytical Chemistry*” en TrAC (S. Armenta, S. Garrigues and M. de la Guardia, 2008) respondió a la necesidad de poner orden a lo que habíamos difundido años atrás y que, a la luz de los trabajos de Anastas (Green chemistry and the role of analytical methodology development, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1999, 29 (3), pp.167-175; Greener analytical methods on-line in the National Environmental Methods Index, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2006, 232, pp.694-694; Origins, current status, and future challenges of green chemistry, *Accounts of Chemical Research*, 2002, 35 (9), pp.686-694), se dio en llamar **GAC**. Este artículo, que ya ha recibido más de mil citas, atrajo la atención de Elsevier, RSC y Wiley-Blackwell y entre 2010 y 2012 se publicaron tres libros, el primero de autor escrito entre Sergio Armenta y Miguel de la Guardia (*Green Analytical Chemistry: Theory and Practice*, Elsevier) y los otros dos de editor, conjuntamente por Miguel de la Guardia y Salvador Garrigues. De uno de estos dos últimos ya se ha publicado una segunda edición completamente renovada (*Challenges in Green Analytical Chemistry: Edition 2*, RSC Publishing) y en este campo hemos convertido en nuestros mejores amigos al desgraciadamente fallecido Professor Dr. Jacek Namieśnik, a los Profesores Drs. Mihkel Kaljurand y Mihkel Koel, al Profesor Dr. Farid Chemat y a la Profesora Dra. Justyna Płotka-Wasyłka, demostrando que la sana competición científica puede establecerse en términos de amistad y generosidad.

### **Miguel Valcárcel: el ejemplo español.**

Lo confieso, siempre admiraré al Profesor Dr. Miguel Valcárcel y en alguna ocasión he dicho de él que había abierto la puerta de las revistas internacionales para los españoles y, seguidamente, nos habíamos colado en esa brecha muchos de nosotros.

La propuesta como Doctor Honoris Causa por la Universitat de València y la publicación de un portafolio “Miguel: marinero en tierra” de fotografías marinas tomadas por el Prof. Valcárcel, ha sido la manera de saldar esa deuda con quien siempre fue modelo y maestro en la distancia.

### **La espectroscopia vibracional.**

Comenzamos en este campo con dos trozos de ventana de KBr empleando cociente de bandas para establecer, de forma cuantitativa, el grado medio de condensación de tensioactivos no-iónicos y la proporción de disolventes en pinturas, pero fue, como ya se ha indicado, el empleo del FIA en IR lo que nos hizo despegar en un momento en que la técnica se empleaba mayoritariamente para fines cualitativos, usando los espectros en transmitancia y no en absorbancia. Junto con el FIA, la incorporación de la quimiometría y el desarrollo de nuevas formas de introducción de muestras, han marcado una posición preeminente de la Universitat de València en esta técnica y, quiero pensar, impulsó a todos los departamentos de Química Analítica a incorporar esta técnica en sus laboratorios. El desarrollo de los métodos de inyección en fase vapor, que tomando la idea desarrollada por el Profesor Dr. Jesús Sanz y el Prof. Castillo en el UV-visible, permitió aumentar la selectividad y sensibilidad de las medidas en IR, ofreció, además soluciones rápidas a problemas prácticos como la determinación de alcohol en bebidas y muestras de sangre, la cuantificación de metanol en bebidas y cosméticos, el análisis de pesticidas, aditivos alimentarios y suelos. Por otra parte, mediante el empleo de película seca se favorece los análisis de trazas en muestras acuosas y los desarrollos en NIR y Raman evidencian las posibilidades de la espectroscopia vibracional como técnica verde. En este campo la colaboración del Prof. Dr. Salvador Garrigues siempre ha sido definitiva y estoy seguro de que he aprendido más de él que lo que pude enseñarle.

### **Empleo de instrumentos de bajo coste.**

Durante estos años el reto fue siempre trabajar con lo que se tenía al alcance en lugar de esperar a la adquisición de una instrumentación costosa. Si la investigación requiere del binomio “imaginación + dinero” a menor financiación hay que responder con ideas.

El empleo de los hornos de microondas para digerir muestras y calcinarlas, el uso de sensores de gases de bajo coste, la utilización de cafeteras como sistemas de extracción o el uso de imágenes son algunos de los proyectos desarrollados en estos años. De los hornos de microondas ya se ha hablado y el empleo de sensores de gases se llevó a cabo con equipos comerciales, pero abriendo la brecha de la calidad del aire en espacios cerrados y la evaluación de tabaquismo y de las prácticas alternativas, a partir de medidas del aliento de fumadores y vapeadores activos y pasivos.

El uso de cafeteras “nespresso” como sistemas de extracción de contaminantes y componentes de los alimentos fue una idea genial del Profesor Dr. Francesc A. Esteve-Turrillas a la que le hemos sacado mucho partido.

El empleo de imágenes fotográficas llegó a nuestro laboratorio de la mano del Dr. Majid Dowlati y del Dr. Alireza Sanaeifar, ambos iraníes, y nos permitió desarrollar una patente para establecer la frescura del pescado a través de fotos de sus agallas y ojos, clasificar las muestras de té y determinar parámetros de las bananas sin retirar su piel. Este tema se ha ido ampliando al uso de fotos tomadas con cámaras de teléfonos móviles y el último estudio ha evidenciado las ventajas de la escala de grises en lugar de utilizar fotos en color.

### **La Química Analítica al servicio de la salud.**

A través de estos años nuestro grupo SOLINQUINA (Soluciones e innovación en Química Analítica) ha tenido una intensa relación con Venezuela, Italia, Brasil, Francia, Marruecos, Polonia y Argelia, entre otros, pero en estos últimos años se ha intensificado con Irán.

Los primeros contactos con Irán se establecieron con el Profesor Dr. Mohammad Reza Kammohamadi y el Dr. Amir Bagheri pero a través de ellos, pude contactar con el Dr. Jafar Ezzati, al que conocí siendo un distinguido estudiante, y al Prof. Dr. Ahad Mokhtarzadeh, que acabaría siendo un leal amigo y el hombre que desde la Tabriz University of Medical Sciences, se ha convertido en maestro y compañero de muchas publicaciones.

Los primeros trabajos con Tabriz se centraron en artículos de revisión sobre biosensores, diagnóstico de enfermedades y poco a poco han ido derivando a tratamientos específicos de enfermedades, reparación de órganos y estudios experimentales centrados en líneas celulares. Siempre he pensado que la Química Analítica no podía ni debía ser un fin en sí misma y por eso ha sido tan fácil el camino desde el análisis in-situ hasta el estudio de alimentos y sistemas de tratamiento de enfermedades. La delicada situación de Irán y los problemas en el acceso a muchos suministros indispensable en los laboratorios de investigación han hecho que nuestro trabajo se haya volcado más en la revisión de la literatura científica que en la innovación experimental y en ese aspecto la relación Tabriz-Valencia ha estado llena de sinergias.

### **Química Analítica Democrática.**

Si nuestros estudios del análisis de suelos y sedimentos por espectroscopia MIR y NIR empleando quimiometría habían evidenciado las posibilidades de extender a lugares remotos la capacidad del análisis clínico utilizando equipos portátiles y medidas

sencillas, dentro de lo que el Prof. Namiesnik ha venido en llamar la Química Analítica Equitativa, el uso de equipos de bajo coste, fácilmente accesibles, es lo que, en nuestra opinión, va a generar un nuevo paradigma en la Química Analítica abierta a la sociedad pero no exenta de riesgos.

El empleo de sondas de análisis de gases de bajo coste, el uso de sistemas de digestión y extracción empleando hornos de microondas, el uso de ultrasonidos y cafeteras para la extracción de analitos en muestras complejas, son algunas de las herramientas, junto con el tratamiento de imágenes, que permiten que cualquier usuario se convierta en potencial productor de datos analíticos. Pero esto, que en principio sería conveniente, conlleva riesgos derivados de la falta de control de procedimientos y datos, así como del abuso de las redes sociales como vehículo de difusión de los resultados, no siempre con la calidad y la adecuada confirmación requeridas. En cualquier caso, los avances en los sistemas de comunicación en el tratamiento de datos han creado un nuevo desafío, comparable al que supone la contribución de Google frente a la enseñanza en las universidades tradicionales; puesto que el saber no está solo en los escasos libros encadenados a las cátedras de las primeras universidades ni limitado a los componentes de las sociedades científicas, y esto, desde nuestra perspectiva, es un nuevo reto que exige prudencia y educación, mucha formación analítica y grandes dosis de honestidad.

### **A modo de continuación.**

Más de cuarenta años de estudio e investigación dan para publicar unos cientos de trabajos e incluso para que algunos de ellos sean ampliamente citados y puedan acabar influyendo en otros autores, pero lo más importante es que lo hecho quede en manos de gente responsable que, partiendo de lo ya avanzado, sigan investigando y aportando soluciones originales. Hoy, recién cumplidos mis primeros setenta años, sigo investigando en Química Analítica y publicando quincenalmente artículos de opinión en El Cuaderno, revista Digital de Cultura. Como editor jefe de la revista Microchemical Journal (Elsevier) he conseguido que esta revista alcance un índice de impacto de 5.304 (en 2022) y se mantenga en el primer cuartil de las revistas de Química Analítica. Además, he renovado completamente su “Aims & Scope” y este año hemos lanzado números especiales sobre Sensores y diagnóstico, Identificación y cuantificación de microorganismos, Tratamiento de imágenes Y “Critical reviews in Analytical Chemistry”. Sirva esta última frase para invitar a los lectores a que envíen sus trabajos a Microchemical Journal con la seguridad de que encontrarán un editor y un amigo que valorará su trabajo.