

Presentación

Presentación

MEMORIA PERSONAL DEL GRUPO DE ELECTROQUÍMICA DE LA USB ENTRE 1975 Y 1999

Benjamín Scharifker

Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar,
Apartado 89000, Caracas 1080, Venezuela.
Email: benjamin@usb.ve



Resumen

En ocasión del 50º aniversario del grupo de Electroquímica de la Universidad de los Andes, presentamos una memoria personal de la conformación, crecimiento y consolidación del grupo de Electroquímica de la Universidad Simón Bolívar, entre 1975 y 1999, con énfasis especial en las actividades científicas realizadas durante ese período y los principales logros alcanzados.

Introducción

A finales de la década de los años 60 del siglo XX llegaron a Venezuela algunos profesores provenientes de Argentina con interés en la electroquímica. Tal fue el caso de Ernesto González, notable electroquímico fallecido en 2020, quien tras obtener su doctorado en Físicoquímica en la Universidad de Buenos Aires con una tesis sobre la estructura de la doble capa mercurio-solución acuosa de azida de sodio, completada en 1965 bajo la supervisión de Roger Parsons, sería profesor en la Universidad Central de Venezuela entre 1967 y 1969 antes de trasladarse a la Universidad de Sao Paulo donde realizó una muy destacada carrera científica. Pero sería la Universidad de los Andes (ULA) el primer centro académico en organizar a principios de los años 70 actividades sistemáticas en el área de la electroquímica en Venezuela. La celebración del 50º aniversario del grupo de Electroquímica de la Universidad de los Andes (ULA) es por tanto de gran significación. La ocasión resulta oportuna para compartir algunas memorias y reflexiones sobre los inicios de la actividad en esta área, en la misma época y en otros lugares de Venezuela. En el presente escrito recojo algunas memorias personales del desarrollo del grupo de Electroquímica de la Universidad Simón Bolívar (USB) en el último cuarto del siglo XX.

Los orígenes

A fines de 1975, al culminar mis estudios de pregrado en la Universidad Simón Bolívar (USB) fui invitado a formar parte del Departamento de Química como instructor. Se me indicó que para permanecer en él debía titularme como doctor. La Electroquímica estaba dentro de los planes de desarrollo del Departamento, con una actividad ya iniciada en la USB por Eugenio García Pastoriza, quien estaba interesado en la producción de peróxido de hidrógeno mediante la reducción de oxígeno por una ruta de dos electrones. Mi compañero de estudios José Mozota ya había realizado bajo la supervisión de García Pastoriza su trabajo especial de grado sobre la reducción de oxígeno sobre electrodos de níquel. Yo por mi parte había adquirido alguna experiencia con reacciones de autorización de hidrocarburos trabajando con Juan Lecuna y la electroquímica me llamó la atención. El programa de estudios de pregrado no incluía la

cinética y mecanismos de los procesos electroquímicos, así que después de leer algunos artículos sobre el tema, escribí algunas cartas para explorar posibilidades. Heinz Gerischer del Instituto Fritz Haber de Berlín me contestó diciéndome que primero hiciera una maestría y que después, si aún estaba interesado en estudiar con él, le volviera a escribir. John O'M. Bockris desde la Universidad Flinders en Adelaida, Australia, me indicó que, si yo había sido un estudiante con excelentes calificaciones y estaba dispuesto a trabajar de lunes a domingo, entonces consideraría la posibilidad de aceptarme como estudiante doctoral. La respuesta de Graham J. Hills fue mucho más amigable: me describió algunos proyectos en curso en su laboratorio y me ofreció una habitación en las residencias de la Universidad de Southampton, Inglaterra. Obtuve una beca y me presenté en septiembre de 1976 lo cual fue una experiencia invaluable.

En Southampton encontré un ambiente excelente para aprender. Convergían electroquímicos de muchas partes del mundo para discutir resultados, ofrecer conferencias y pasar un tiempo en visitas cortas o largas. Al poco tiempo me percaté que se producían conocimientos de mucho interés. Hills conducía un grupo de investigación relativamente pequeño, ocupaba mucho de su tiempo en asuntos gerenciales y administrativos y ejercía gran influencia. Por lo difícil que resultaba conducir los asuntos cotidianos de mi investigación directamente con él, me relacioné en su grupo desde muy temprano especialmente con Gamini Gunawardena, investigador postdoctoral que había completado recientemente su doctorado con Graham Hills, y con Laurence M. Peter, también antiguo estudiante doctoral de Hills, que regresaba de una estancia postdoctoral con Gerischer en Berlín e ingresaba al Departamento de Química de Southampton como Lecturer, lo que en esta parte del mundo conocemos como profesor asistente.

Hills me propuso empezar mis estudios doctorales revisitando la electrodeposición anódica de calomelanos sobre mercurio, un tema clásico que había sido estudiado primero con métodos galvanostáticos¹ y luego potencioestáticos² abriendo las puertas del campo de la electrocristalización. Hice mis primeros experimentos con un potencioestado de bulbos (válvulas termoiónicas) Chemical Electronics de 70 V / 2 A, pero Gamini era muy habilidoso con la electrónica y con él aprendí a hacer potencioestatos, generadores de señales y seguidores de corriente usando amplificadores operacionales de estado sólido, lo que me permitió progresar rápidamente, diseñar y realizar nuevos experimentos, e incursionar también en otros temas.

Martin Fleischmann era otro de los líderes influyentes de la electroquímica en Southampton. Tomé su curso sobre métodos matemáticos aplicados a la electroquímica y a lo largo de habituales y muy animadas conversaciones me nutrí de esa fuente inagotable de ideas que argumentaba con sólido fundamento. Entre ellas las ventajas de los ultramicroelectrodos, que muy rápidamente incluí en el arsenal de herramientas para el estudio de los fenómenos de nucleación y formación de fases hacia los cuales había dirigido mis estudios doctorales, cosa que comuniqué en reuniones científicas^{3,4} incluso antes de que empezaran a aparecer publicaciones sobre la teoría y uso de los microelectrodos a principios de los años 80^{5,6}. Fleischmann había descubierto en 1974 la dispersión Raman aumentada por superficies (SERS)⁷, fenómeno que suscitaba enormes controversias y prometía el acceso a información vibracional sobre moléculas e iones poliatómicos adsorbidos sobre superficies, promesas que fueron cumplidas sin mayor controversia con la técnica de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier in situ (FTIRS) también desarrollada en Southampton por Alan Bewick y colaboradores⁸. En esa constelación de la electroquímica brillaba también Derek Pletcher, cubriendo sus aspectos fundamentales y aplicados, los cuales eran objeto de cursos intensivos que dictaba frecuentemente en Southampton, así como en otras partes del mundo, incluyendo Venezuela.

En ese contexto conocí a Olga y Jairo Márquez y me enteré de que en la merideña Universidad

de los Andes se hacía electroquímica. Un día Pletcher me invitó a acompañarlo al aeropuerto de Heathrow, se dirigía a recibir a dos jóvenes profesores de la ULA, que llegaban para realizar estudios doctorales en Southampton. A partir de ese día de 1978 inició la relación de cariño, respeto, amistad y colaboración que hemos mantenido por muchos años. En 1979 defendí mi tesis doctoral tutelada por Hills y tras un año postdoctoral con Laurence Peter haciendo electroquímica con semiconductores, regresé a Venezuela.

La conformación del grupo, 1980-1984

Volví al Departamento de Química de la USB en septiembre de 1980. El jefe del Departamento me indicó que debía atender la carga docente que me asignaran, establecer líneas de investigación, y además esperaban resultados a corto plazo, pues de la evaluación favorable de ellas dependería mi permanencia en la Universidad. García Pastoriza había adquirido un par de potenciostatos PAR 173 con sus registradores XY de Hewlett Packard, materiales para electrodos y algunos otros equipos auxiliares con los que se podía hacer buena electroquímica. Con amplios espacios de laboratorio asignados en el recién inaugurado edificio de Química y Procesos, y con la USB en buena capacidad para ofrecer apoyo, sometí al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT) un proyecto para el estudio de la nucleación y la formación de fases sobre electrodos, el cual fue aprobado. Las condiciones estaban dadas para iniciar labores. El vidriero Anacleto Rodríguez sopló las celdas de dos compartimientos requeridas, y junto a un par de estudiantes tesisistas comenzamos a hacer experimentos. Compartíamos el laboratorio con Eugenio García, con José Mozota, que se había doctorado en el grupo de Brian E. Conway en la Universidad de Ottawa, Canadá, y con Paul Freund, que venía de trabajar con Michael Spiro en el Imperial College de Londres, Inglaterra, cada uno de ellos con un par de estudiantes también. A Mozota le interesaban los procesos electrocatalíticos en superficies de metales nobles y a Freund la cinética de las reacciones de transferencia de carga mediadas por coloides metálicos. Contábamos también con Michele Milo, técnico químico de la Escuela Técnica Industrial y estudiante nocturno de Biología en la Universidad Central de Venezuela, que con el tiempo se convertiría en un extraordinario gerente del laboratorio, ocupándose de la procura de los materiales, reactivos y el manejo eficaz de los recursos.

En esa época previa a los computadores personales, medíamos con reglas graduadas las corrientes trazadas en hojas de papel por los registradores XY, y compilábamos los datos a mano. Para conocer la carga, por ejemplo, calcábamos las trazas de corriente en función del tiempo o el potencial en papel milimetrado, y contábamos cuadritos. O las calcábamos en papel vegetal (albanene), las recortábamos y las pesábamos en balanzas analíticas. Con casi una decena de personas en el laboratorio requiriendo el uso de potenciostatos y los datos acumulándose, necesitábamos más y mejor instrumentación. Instalamos entonces un taller de electrónica en nuestro laboratorio para construir dispositivos capaces de adquirir y procesar datos en la computadora central de la Universidad⁹ y potenciostatos y generadores de funciones diseñados específicamente para nuestros experimentos^{10,11}. Además de proveernos los instrumentos requeridos, este taller contribuyó a despertar el interés de estudiantes inquietos. Uno de ellos fue Jorge Mostany, secretario de cultura del Centro de Estudiantes de la USB, que vio ahí la posibilidad de elaborar dispositivos electrónicos para modular y distorsionar los sonidos de su guitarra eléctrica. Él asegura que lo que verdaderamente le fascinó para entrar al grupo fue la imagen de un hermoso cristal de plata crecido en la punta de un microelectrodo de platino de unas pocas micras de diámetro, obtenida con microscopía electrónica de barrido. Recuerdo la emoción que compartimos con Jorge el día de 1982 en que llegó al laboratorio el osciloscopio con almacenamiento digital Tektronix que nos permitiría recoger y registrar en papel señales transitorias en escalas de tiempo de los milisegundos, para estudiar los procesos de nucleación.

Con responsabilidades docentes, compromisos de investigación y un número creciente de

estudiantes, era necesario organizar el trabajo del grupo. Eugenio proporcionaba sabiduría y experiencia; José era extrovertido, un magneto para atraer estudiantes, habilidoso también para buscar financiamientos y alianzas; Paul, con actitud pausada y reflexiva, le confería seriedad al grupo. Michele, con mano derecha, cuidaba del orden, la infraestructura, los recursos, la procura y uso de materiales, reactivos, y con mano izquierda, resolvía conflictos. El espacio disponible y las horas del día no alcanzaban para completar las tareas, la actividad se extendía, por turnos, hasta bien entrada la noche y los fines de semana. Para coordinarlas, fue necesario reunir semanalmente al grupo los viernes por la tarde. Ahí se distribuían los turnos para el uso de los equipos y los espacios. Asistir a las reuniones se hizo obligante para todos los miembros del grupo y recibir la justa tajada que a cada uno correspondía. En ellas discutíamos e interpretábamos los resultados obtenidos durante la semana y planificábamos los experimentos que haríamos en la próxima. Con el tiempo las reuniones de electroquímica se convirtieron en un rasgo distintivo del laboratorio y una extraordinaria oportunidad de aprendizaje. Las mantuvimos durante décadas con constancia y puntualidad inglesa, comenzando exactamente a las 2 de la tarde de cada viernes y terminando a cualquier hora de la noche, cuando se agotaban los temas en discusión o las bebidas y refrigerios que los miembros del laboratorio (y los visitantes) llevábamos para amenizarlas.

En los cuatro años de labor del grupo entre finales de 1980 y mediados de 1984 publicamos una decena trabajos en revistas internacionales y contribuimos dos docenas de comunicaciones a encuentros nacionales de Catálisis o Química Analítica, convenciones anuales de la Asociación Venezolana para el Avance de la Ciencia (AsoVAC), reuniones de la Electrochemical Society o la International Society of Electrochemistry, entre otros eventos científicos.

Nuestro aporte más resaltante de esa época fue la formulación de la teoría del transitorio de corriente potencioestático que ocurre durante la formación y crecimiento por difusión de nuevas fases sobre electrodos, que permite determinar tanto el número de sitios superficiales sobre los cuales ocurre la formación de la fase nueva como la velocidad de nucleación¹². Vale la pena recapitular brevemente sobre la historia de ese desarrollo. Jorge Mostany estudiaba la electrodeposición de plomo sobre carbono vítreo y para interpretar los resultados contábamos con dos ecuaciones que nos permitían representar los datos en un gráfico con el que clasificábamos la nucleación como “instantánea”, si ocurría tan rápido que no era posible medir su velocidad, o “progresiva”, si ocurría más lentamente y se podía medir. Los resultados experimentales no calzaban en esa clasificación, invariablemente se situaban en una zona intermedia entre ambos extremos. Yo sostenía que las ecuaciones estaban bien y que los datos estaban mal. Jorge laboriosamente había hecho los experimentos, insistía que los datos estaban bien y que eran las ecuaciones las que estaban mal. Después de largas discusiones nocturnas y muchas tazas de café, llegamos a la conclusión de que Jorge tenía razón y formulamos la teoría en una sola ecuación, la cual ha sido mencionada en cientos de trabajos como la ecuación de Scharifker y Mostany o el “standard model”¹³, modelo SM de la nucleación electroquímica, designación cuyas iniciales curiosamente coinciden con las de nuestros apellidos. Ese fue el inicio de la muy fructífera colaboración que, a pesar de las distancias en tiempo y espacio, Jorge y yo mantenemos hasta el día de hoy.

En 1983 ocurrió un descalabro de la economía venezolana con fuerte devaluación de la moneda, lo cual restringió enormemente los recursos para nuestro trabajo. José Mozota dejó el grupo ese año para unirse a una importante empresa de tratamiento de agua y desarrollar hasta hoy en día una exitosa carrera en distintas corporaciones en Venezuela y el exterior. Paul Freund se vio obligado a abandonar tempranamente su actividad científica por razones de salud. Por mi parte, en 1984 solicité un permiso para desplazarme temporalmente a la Universidad de Texas A&M.

Hidrógeno, Texas, 1984-1986

A mediados de 1984 recibí un telegrama de John O'M. Bockris (el correo electrónico no se había inventado todavía) invitándome a su laboratorio. Lo visité en College Station, Texas, aprovechando un viaje a Berkeley, California, que tenía programado para agosto de ese año. Bockris estaba montando con apoyo de la National Science Foundation y un consorcio de empresas, un centro para la investigación del hidrógeno como vector energético. La propuesta era introducir al hidrógeno como medio de transmisión, almacenamiento y distribución para alimentar a la industria, el comercio y el transporte con hidrógeno proveniente de la electrólisis de agua con fuente solar¹⁴. Después de visitar las instalaciones y entrevistarme con miembros del Centro y varios profesores del Departamento de Química, acepté la oferta para unirme al Hydrogen Research Center de Texas A&M University como investigador principal y director asistente. Culminé los proyectos que tenía en curso y los trabajos de grado que supervisaba en Caracas, cerré otros asuntos pendientes, y pocas semanas más tarde estaba allá. Tres estudiantes habían hecho planes de postgrado conmigo en la USB y no quería dejarlos a su suerte. Después de analizar sus credenciales, el Departamento de Química de Texas A&M decidió admitirlos como estudiantes de postgrado y Bockris a financiar sus estudios ubicándolos en proyectos del Centro. Uno de ellos, José Manuel Garnica, optó por ir al Imperial College de Londres donde obtuvo su doctorado, los otros dos a College Station, Ignacio Villegas que se transfirió a Case Western Reserve University en Cincinnati, Ohio, donde completó trabajo doctoral con Daniel Scherson haciendo luego carrera en el sector aeronáutico, y Anuncia González quien tras culminar su doctorado en Texas A&M, permaneció en College Station en una empresa de innovación y desarrollo tecnológico que surgió como spin-off del Centro, en la que ha registrado un número importante de patentes de invención.

El objeto central de las investigaciones del Centro de Investigaciones de Hidrógeno era la foto-descomposición del agua para producir hidrógeno, a fin de generar electricidad en celdas de combustible, regenerando el agua sin introducir CO₂ en la atmósfera. Mi tarea consistía en ocuparme directamente de proyectos que tenían que ver con la cinética de la reacción de 4 electrones de reducción de oxígeno que ocurre en las celdas de combustible, o con procesos que involucraban la adsorción de reactivos, intermediarios o productos, la cual investigábamos con espectroscopía vibracional de superficies, poniendo a punto técnicas, realizando experimentos y supervisando la labor de algunos de los investigadores postdoctorales y estudiantes de postgrado, así como llevar el día a día del laboratorio, contribuyendo a la elaboración de propuestas y la redacción de reportes de investigación. Bockris, director del Centro, ocupaba buena parte de su tiempo fuera del laboratorio. Cuando no estaba de viaje pasaba fugazmente por los puestos de trabajo e iba llamando a distintos miembros del grupo a su oficina para discutir detalladamente el avance de los proyectos, discusiones que luego continuaba con una, dos o tres personas del grupo durante la noche, en su casa. Las discusiones eran largas y extenuantes. Con frecuencia surgían dudas y controversias en la discusión de los resultados, o aparecían lagunas de información, que muchas veces despejábamos con llamadas telefónicas a alguno de sus muchos antiguos colaboradores o a un colega experto en la materia ubicado en algún lugar distante. Aprendí mucho con Bockris, era curioso, audaz, sagaz, riguroso y exigente en su trabajo.

De mi estancia de poco más de dos años en Texas A&M surgieron una decena de publicaciones. Entre las de mayor interés estuvo la medida de la cinética de reducción de oxígeno sobre platino en ácido fosfórico fundido a altas temperaturas¹⁵. El tema era importante porque las celdas de combustible de ácido fosfórico eran de uso común, pero sus condiciones de operación son extremadamente exigentes: 190°C y 2% de agua en ácido fosfórico. Debido a las enormes dificultades de las medidas cinéticas en esas condiciones prácticas, los parámetros vitales de la reacción de reducción de oxígeno durante la operación de las celdas de combustible eran desconocidos. Para sortear las dificultades, medimos las velocidades de reducción

usando microelectrodos, logrando extraer de ellas los parámetros cinéticos y de transporte de oxígeno en el intervalo de temperaturas desde 25° hasta 150°C, de las cuales dedujimos mediante cálculos termodinámicos usando modelos estructurales, los parámetros cinéticos bajo condiciones de operación de las celdas. La adsorción del electrolito sobre la superficie afecta la cinética de reducción¹⁶ y para medirla con distintos adsorbatos implementamos una variación de la técnica FTIRS introducida por Beden et al.⁸, la espectroscopía FTIR de reflexión absorción FTIRRAS, utilizando un modulador fotoelástico para producir radiación infrarroja con polarización modulada¹⁷. En estos estudios de adsorción surgió un problema teórico interesante. La comparación de las energías de Gibbs de adsorción de sustancias que obedecen diferentes isothermas requiere la adopción de estados estándar que les sean comunes, lo cual requirió del diseño de un curioso procedimiento termodinámico, útil y conveniente, que publicamos en Acta Científica Venezolana¹⁸.

El trabajo en el Hydrogen Research Center me resultó muy beneficioso. Más allá de aspectos estrictamente científicos como los descritos en el párrafo anterior, la oportunidad de interactuar corrientemente con l'enfant terrible de la electroquímica fue única. Aprendí además mucho acerca de cómo procurar y gestionar proyectos, relacionarme con científicos de primera línea, representantes de agencias estatales, consorcios industriales y empresarios, y de cómo lidiar con las complicadas relaciones de armonía y conflicto que se establecen cuando se mezclan la política, la economía y la ciencia. La USB me comunicó que no podía extender mi permiso por más tiempo. Por el otro lado añoraba la libertad y el sosiego de mi trabajo en el tranquilo valle de Sartenejas, muy distinto a las presiones del mercado, la geopolítica (era el tiempo de la Iniciativa de Defensa Estratégica de Ronald Reagan, también conocida como la “guerra de las galaxias”, de la que el Hydrogen Research Center no era ajena) y los límites de tiempo que se imponían en los EUA. Las experiencias adquiridas en College Station serían de valor para las actividades futuras del grupo de electroquímica de la USB, por lo que decidí regresar.

La consolidación del grupo, 1986-1999

Volví a Caracas en septiembre de 1986 con la intención de retomar mis investigaciones fundamentales de la formación electroquímica de fases, financiándolos con proyectos de ciencia aplicada.

Mientras se materializaban esas intenciones, escribí un artículo sobre una solución analítica de la difusión dependiente del tiempo a arreglos cuadrados, hexagonales y aleatorios de microelectrodos¹⁹. En ese momento la teoría y práctica de los microelectrodos estaba en la cúspide de su desarrollo, y el área suscitaba vívido interés, tanto así que en el mismo año de su publicación Heinz Gerischer lo citó en su ensayo “¿A dónde vas, Electroquímica?”²⁰, acerca de los prospectos de la investigación electroquímica con relación a los problemas fundamentales de las interfaces entre sólidos y electrolitos, con énfasis en los desarrollos que proporcionarían interpretaciones a nivel atomístico y molecular. De alguna forma, con esta mención se completaba el ciclo de retroalimentación con los tres científicos, Hills, Bockris y Gerischer, a quienes había escrito doce años antes buscando posibilidades para hacer un doctorado.

Sometí un nuevo proyecto al CONICIT para estudiar la distribución espacial de partículas electrodepositadas sobre superficies que suministró fondos semilla para esa línea de trabajo, y busqué en la industria petrolera proyectos para abrir también otras investigaciones. Primero les llevé propuestas de soluciones a problemas que en mi criterio eran importantes, pero pronto entendí que en Venezuela las cosas no funcionaban así (posiblemente en otras partes tampoco). Debía escuchar cuáles eran los problemas que ellos querían resolver, y proponer soluciones. La estrategia funcionó.

PDVSA tenía planes para explotar yacimientos gasíferos y estaba interesada en valorizar el gas natural. Propusimos estudiar la conversión de metano a metanol por vía electroquímica, tema que nos mantuvo ocupados durante varios años en sucesivos proyectos que nos permitieron incorporar a varios colegas y un buen número de estudiantes. Desde el punto de vista científico, descubrimos varios asuntos interesantes. En primer lugar, que el paladio era buen candidato a electrocatalizador de este proceso, porque su capacidad para adsorber metano y la posibilidad de formar óxido sobre su superficie favorecía la transferencia de oxígeno del agua facilitando su oxidación, y por el otro lado porque su capacidad de ocluir hidrógeno permitía su transferencia a venenos fuertemente adsorbidos como el CO formados durante la oxidación, liberando sitios en la superficie y manteniendo la actividad electrocatalítica^{21, 22}. En segundo lugar, que era necesario soportar al electrocatalizador en una matriz conductora que favoreciera la concentración del metano y su oxidación²³. Los polímeros conductores resultaron ideales para ese propósito y de esa forma iniciamos una nueva línea de trabajo que nos llevó a estudiar con una variedad de técnicas la cinética²⁴ y mecanismo^{25,26} de su síntesis, su transición aislante-conductor²⁷, su dopaje y sobreoxidación²⁸⁻³⁰, y la electrodeposición y comportamiento electroquímico de las partículas de paladio en los polímeros conductores³¹.

La colaboración con la industria petrolera se prolongó durante varios años explorando también otros temas, como la reducción electroquímica de CO₂³², proyecto desarrollado en la ULA, el mejoramiento electroquímico de combustibles y la desulfuración electroquímica de naftas. Las contribuciones seminales de Eugenio García en el diseño de reactores fueron fundamentales para esta línea de trabajo, la cual se benefició enormemente con la incorporación de estudiantes de ingeniería al grupo, requiriendo también la puesta a punto de nuevas técnicas experimentales para la caracterización de los sistemas y la medida del progreso de las reacciones que, por razón de la naturaleza del interés industrial de estos temas, reportaríamos mucho más tarde³³.

Hacia 1998 conformamos un consorcio en el Parque Tecnológico Sartenejas con una pequeña empresa venezolana, Pentóxido de Venezuela, y la transnacional Exxon-Mobil, para la separación y recuperación de vanadio contenido en soluciones ácidas^{34, 35}. La historia de este desarrollo merece comentario. En el Departamento de Procesos y Sistemas de la USB habían desarrollado un proceso para extraer el níquel y el vanadio de coques de petróleo vía microondas, y necesitaban separarlos y recuperarlos de la solución acuosa ácida resultante. En procura de asistencia técnica, contactaron a Carlos Muller, catedrático del Departamento de Química Física de la Universidad de Barcelona en España, quien les sugirió consultar el asunto con nuestro laboratorio, que les quedaba más cerca. Fue así como entramos en contacto con las empresas interesadas y contribuimos al desarrollo de este proceso que alcanzó a progresar de escala banco a planta piloto, pero quedó trunco cuando la empresa patrocinante salió de Venezuela tras la estatización de sus activos.

En el camino, una decena de estudiantes obtuvieron apoyo para sus trabajos de licenciatura o maestría, y tres financiaron su trabajo doctoral mediante las distintas colaboraciones con las empresas petroleras.

Pero nuestro interés fundamental, como indicamos más arriba, era estudiar la distribución espacial de partículas metálicas electrodepositadas sobre superficies, línea que abordamos con simulaciones de Monte Carlo^{36,37} y microscopía óptica³⁸, con resultados interesantes que abrieron nuevos caminos para proyectos³⁹ y colaboraciones con colegas en el exterior^{40,41} que luego se prolongarían en el tiempo. Actor fundamental de esta y otras líneas de trabajo fue Jorge Mostany, quien tras culminar su licenciatura en 1983 y un breve período en consultoría industrial, cursó la Maestría en Tecnología Química en el Instituto Químico de Sarriá, Barcelona, España, que hoy forma parte de la Universidad Ramón Llull. Se incorporó al grupo de Electroquímica de la USB en 1990 como investigador residente del CONICIT con un

proyecto para el desarrollo de sistemas digitales de control, adquisición y análisis de datos electroquímicos, continuando luego esta línea de trabajo con un proyecto financiado por la industria petrolera destinado a la construcción de un sistema de impedancia electroquímica de campo, defendiendo en 1995 su tesis doctoral sobre el estudio de fases conductoras metálicas y poliméricas sobre electrodos e incorporándose ese mismo año al Departamento de Química de la USB como profesor contratado en la categoría de agregado.

Publicamos buena parte de nuestro trabajo de investigación en los 13 años transcurridos entre 1986 y 1999 en más de 40 artículos en revistas arbitradas y actas de congresos internacionales. En el ámbito nacional la AsoVAC editaba Acta Científica Venezolana y ofrecía desde 1950 la posibilidad de divulgar y discutir trabajos en sus convenciones anuales, y había también reuniones periódicas de Química Analítica o Catálisis donde podíamos hacerlo. Pero eso no era suficiente, era imprescindible generar mecanismos de comunicación entre quienes compartíamos interés en la electroquímica en Mérida, Caracas y otras partes del país.

A fines de 1986 varios de los que en ese momento estábamos interesados en la electroquímica coincidimos en la 36^o Convención de AsoVAC que ese año se realizaba en Valencia, y reunidos entre cervezas en Naguanagua con Olga y Jairo entre otros, fundamos la Sociedad Venezolana de Electroquímica. A principios de 1987 realizamos en Mérida el primer Encuentro Nacional de Electroquímica e iniciamos una serie de reuniones que se repitieron anualmente durante más de tres décadas, en las que discutíamos a profundidad los distintos estudios que adelantábamos en nuestros laboratorios. Entre 1986 y 1999 nuestro grupo llevó no menos de cincuenta trabajos a encuentros realizados en Mérida, Caracas, Los Teques, Cumaná, Puerto Ordaz o Maracaibo, a los que asistían también destacados investigadores de otros países. Establecimos asimismo una intensa colaboración entre Caracas y Mérida, también con centros ubicados en otras ciudades del país, con visitas e intercambios frecuentes de estudiantes y profesores, que dinamizaron enormemente nuestra actividad científica. De hecho, a partir de 2000 se incorporó al grupo de electroquímica de la USB Carlos Borrás tras haber defendido su tesis doctoral en la ULA, abriendo nuevas líneas de investigación y ampliando los intereses del grupo. También proveniente de la ULA, entraría más adelante a la sección de Química Analítica del Departamento de Química de la USB Lenys Fernández, vinculando su actividad con la de nuestro grupo.

El inicio del nuevo milenio trajo también importantes cambios para Venezuela, con enorme influencia tanto en los medios para adelantar el trabajo científico, así como con la aparición de profundas escisiones que erigieron barreras a la posibilidad de continuar y profundizar la intensa y productiva relación que se había establecido entre los grupos de electroquímica de Caracas y Mérida. En esa nueva etapa me vi obligado a involucrarme intensamente en asuntos administrativos, de gestión universitaria y académica, y de política ciudadana que, a pesar de que demandaron energía, tiempo y esfuerzo, no lograron apartarme de la labor científica, que se mantuvo como mi principal motivación. Estos temas y el período subsiguiente, con nuevos actores que imprimieron renovado vigor y significación a la actividad del grupo, están fuera del alcance del presente escrito. Espero poder abordarlos en algún otro ámbito más adelante.

Agradecimiento

Mi agradecimiento con personas con quienes estoy en deuda en relación con nuestra labor entre 1975 y 1999 conforman una larga lista de nombres que empieza con los de Juan Lecuna, Graham Hills, Laurence Peter y John Bockris, quienes como mentores ejercieron gran influencia sobre mi trabajo científico y crecimiento personal en las etapas tempranas de mi carrera científica. Debo especial agradecimiento a colegas profesores que en distintos momentos a lo largo del último cuarto del siglo XX fueron fuente de inspiración para el

establecimiento de un ambiente favorable a la creación intelectual y el crecimiento de la labor científica en la USB, entre ellos Estrella Laredo, Alfredo Rosas, Francisco García Sánchez, Alejandro Müller, Joaquín Lira Olivares, entre muchos otros. A partir de 1989 hasta su desaparición en 2000, me involucré en varias funciones en programas y estructuras del CONICIT. Los intercambios en el marco de esas funciones con Roberto Sánchez Delgado, Ángel Hernández, Ignacio Ávalos, Claudio Bifano, Walter Jaffé, Antonio Machado Allison, Vladimiro Mujica y Luis Castro Leiva, entre otros, fueron de enorme beneficio. A Magdalena Ramírez, Juan Carlos De Jesús, Francisco Rosa, César Ovalles, Víctor Báez y Manuel Grases, copartícipes en diversos proyectos relacionados con el petróleo entre 1986 y 1999. A Irene Montenegro, Isabel Pereira, Inés Fonseca, Fernando Silva, Len Berlouis, Vinij Jiamsakul, Hubert Girault, Robert Potter, Alexander Milchev, Piotr Zelenay, Ahsan Habib, José Luis Carbajal, K. Chandrasekaran, B. Dandapani, Vladimir Jovancevic, Nigel Packham y María Eugenia Gamboa, Ignacio González, Manuel Palomar, Ana María Martínez y Geir Haarberg, por las experiencias compartidas en Southampton, College Station, Ciudad de México y Trondheim.

Mi mayor agradecimiento es con los colegas y estudiantes con quienes compartí diariamente labores en la planta baja del edificio QYP de Sartenejas e incontables horas en reuniones de trabajo entre 1980 y 1999, especialmente los viernes por la tarde. Eugenio García Pastoriza, José Mozota, Paul Freund, Michele Milo, Jorge Mostany, Rodolfo Rugeles, María Elena Marmodoro, Zulay Ferreira, Carlos Benucci, Jorge Parra, Lili Milgram, Carolina Wehrmann, Nelly Kasrin, Dagneris Alonso, Antonella Leone, Walter Marino, Carmen Ferro, Abraham Serruya, David Fermín, Omar Yépez, Pablo Ferreiro, Oliver Mejías, Érica Bastidas, Daniela Prince, Rosana Arena, Yasmin Zucaro, Iván Suárez, Juan Carlos Chesneau, Leo Martínez y Aníbal Montero.

Finalmente, agradezco los apoyos financieros de CONICIT, el Decanato de Investigación y Desarrollo de la USB, INTEVEP, S.A., Norsk Hydro, Pentóxido de Venezuela, S.A., y la Fundación Empresas Polar, así como la gestión de proyectos aportada por Funindes-USB y el Parque Tecnológico de Sartenejas.

Referencias

- 1- R.H. Cousens, D.J.G. Ives, R.W. Pittman, 1953. Anodic processes. Part II. Oscillographic studies of processes at the mercury anode in hydrochloric acid, *J. Chem. Soc.*, 3980.
- 2- A. Bewick, M. Fleischmann, H.R. Thirsk, 1962. Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel, *Trans. Faraday Soc.* 58, 2200.
- 3- B.R. Scharifker, 1978. Nanoelectrodes, Annual General Meeting of the Electrochemistry Group, Faraday Division, Chemical Society, Imperial College, Londres, Inglaterra.
- 4- B.R. Scharifker, 1979. Estudios electroquímicos de la nucleación de metales, 4^a Reunión Latinoamericana de Electroquímica y Corrosión, IVIC, Caracas.
- 5- M. Wightman, 1981. Microvoltammetric electrodes, *Anal. Chem.* 53, 1125 A.
- 6- S. Pons, M. Fleischmann, 1987. The behavior of microelectrodes, *Anal. Chem.* 59, 1391 A.
- 7- M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, 1974. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode, *Chem. Phys. Lett.* 26, 163.
- 8- B. Beden, A. Bewick, K. Kunimatsu, C. Lamy, 1981. Infrared study of adsorbed species on electrodes – adsorption of carbon monoxide on platinum, *J. Electroanal. Chem.* 121, 343.

- 9- J. Mozota y B.R. Scharifker, 1981. Uso de la PDP-11/34 para la adquisición y procesamiento de datos electroquímicos, 1er Encuentro Nacional de Química Analítica, U.C.V., Caracas.
- 10- R. R. Alfonso, M.I. Giménez de Guzmán y B.R. Scharifker, 1983. Generador de funciones arbitrarias para electroquímica, 33º Convención Anual de AsoVAC, Caracas.
- 11- C. Brusciannelli, M.I. Giménez de Guzmán, J. Mostany y B.R. Scharifker, 1984. Desarrollo y construcción de instrumentación electroquímica, 34º Convención Anual de AsoVAC, Cumaná.
- 12- B.R. Scharifker and J. Mostany, 1984. Three-dimensional nucleation with diffusion-controlled growth. Part I: Number density of active sites and nucleation rates per site, *J. Electroanal. Chem.* 177, 13.
- 13- L. Heerman, E. Matthijs, S. Langerock, 2001. The concept of planar diffusion zones. Theory of the potentiostatic transient for multiple nucleation on active sites with diffusion-controlled growth, *Electrochim. Acta* 47, 905.
- 14- J. O'M. Bockris, 1980. *Energy Options, Real Economics and the Solar-Hydrogen System*, Taylor & Francis, Londres.
- 15- B.R. Scharifker, P. Zelenay and J.O'M. Bockris, 1987. The kinetics of oxygen reduction in molten phosphoric acid at high temperatures, *J. Electrochem. Soc.* 134, 2714.
- 16- P. Zelenay, B.R. Scharifker, J.O'M. Bockris and D. Gervasio, 1986. A comparison of the properties of CF₃SO₃H and H₃PO₄ in relation to fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 133, 2262.
- 17- B.R. Scharifker, M.A. Habib, J.L. Carbajal and J.O'M. Bockris, 1986. Adsorption of borate ions on passive iron: an in-situ SNIPTIRS FTIRRAS study, *Surface Sci.* 173, 97.
- 18- B.R. Scharifker and P. Zelenay, 1988. The comparison of thermodynamic quantities in adsorption from solution described by different isotherms, *Acta Cient. Venez.* 39, 31.
- 19- B.R. Scharifker, 1988. Diffusion to ensembles of microelectrodes, *J. Electroanal. Chem.* 240, 61.
- 20- H. Gerischer, 1988. Quo vadis, Elektrochemie? *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92, 1436.
- 21- O. Yépez, B.R. Scharifker, 1999. Oxidation of CO on hydrogen-loaded palladium, *J. Appl. Electrochem.* 29, 1185.
- 22- O. Yépez, B.R. Scharifker, 2002. Oxidation of formate on hydrogen-loaded palladium, *Int. J. Hydrog. Energy* 27, 99.
- 23- B.R. Scharifker, O. Yépez, J.C. De Jesús y M.M. Ramírez de Agudelo, 1991. Electrocatalyst for the oxidation of methane and an electrocatalytic process, U.S. Pat. No. 5,051,156.
- 24- B.R. Scharifker, E. García Pastoriza and W. Marino, 1991. The growth of polypyrrole films on electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 300, 85.
- 25- D. Fermín and B.R. Scharifker, 1993. Products in solution during electrodeposition of polypyrrole, *J. Electroanal. Chem.* 357, 273.
- 26- B.R. Scharifker and D.J. Fermín, 1994. The role of intermediates in solution in the initial

- stages of electrodeposition of polypyrrole, *J. Electroanal. Chem.* 365, 35.
- 27- D.J. Fermín, H. Teruel and B.R. Scharifker, 1996. Changes in population of neutral species and charge carriers during electrochemical oxidation of polypyrrole, *J. Electroanal. Chem.* 401, 207.
 - 28- J. Mostany and B.R. Scharifker, 1997. Direct microcalorimetric measurement of doping and overoxidation processes in polypyrrole, *Electrochim. Acta* 42, 291.
 - 29- J. Mostany and B.R. Scharifker, 1997. Impedance spectroscopy of undoped, doped and overoxidized polypyrrole films, *Synthetic Metals* 87, 179.
 - 30- I. Rodríguez, B.R. Scharifker and J. Mostany, 2000. In situ FTIR study of redox and overoxidation processes in polypyrrole films, *J. Electroanal. Chem.* 491, 117.
 - 31- A. Leone, W. Marino and B.R. Scharifker, 1992. Electrodeposition and electrochemical behavior of palladium particles at polyaniline and polypyrrole films, *J. Electrochem. Soc.* 139, 438.
 - 32- R. Hernández, J. Márquez, O.P. Márquez, M. Choy, C. Ovalles, J.J. García and B.R. Scharifker, 1999. Reduction of carbon dioxide on modified glassy carbon electrode, *J. Electrochem. Soc.* 146, 4131.
 - 33- J. Mostany, B.R. Scharifker, C. Borrás, 2009. Electrolisis de emulsiones: una metodología electroquímica para la desulfuración de combustibles, *Bol. Acad. C. Fis. Mat. Nat.* 69 (4), 9.
 - 34- B.R. Scharifker and R. Arenare, 2008. Process to separate the vanadium contained in inorganic acid solutions, U.S. Pat. No. 7,332,141.35. B.R. Scharifker and R. Arenare, 2009. Process to recover vanadium contained in acid solutions, U.S. Pat. No. 7,498,007.
 - 36- B.R. Scharifker, J. Mostany and A. Serruya, 1992. On the spatial distribution of nuclei on electrode surfaces, *Electrochim. Acta* 37, 2503.
 - 37- E. García-Pastoriza, J. Mostany and B.R. Scharifker, 1998. Spatial distribution of nuclei. Inhibition of local nucleation rates by the most influential neighbours, *J. Electroanal. Chem.* 441, 13.
 - 38- A. Serruya, J. Mostany and B.R. Scharifker, 1993. Spatial distributions and saturation number densities of lead nuclei deposited on vitreous carbon electrodes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 255.
 - 39- A.M. Martínez, B. Børresen, G.M. Haarberg, Y. Castrillejo, B.R. Scharifker and R. Tunold, 2000. Electrodeposition of magnesium from molten salts, in *Progress in Molten Salt Chemistry*, Vol. 1, R. W. Berg, H. A. Hjuler (Eds.), Elsevier, 317.
 - 40- A. Serruya, B.R. Scharifker, I. González, M.T. Oropeza and M. Palomar-Pardavé, 1996. Silver electrocrystallization from a non-polluting aqueous leaching solution containing ammonia and chloride, *J. Appl. Electrochem.* 26, 451.
 - 41- B.R. Scharifker, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé and I. González, 1999. On the theory of the potentiostatic current transient for diffusion-controlled three-dimensional electrocrystallization processes, *J. Electrochem. Soc.* 146, 1005.