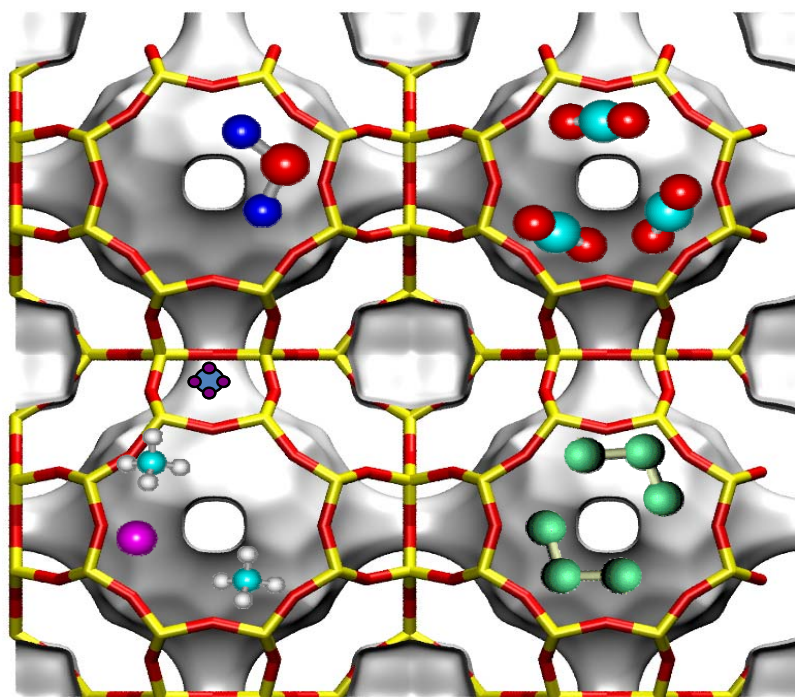


Materiales en Adsorción y Catálisis

Número 1. Febrero 2011

Revista del Grupo Especializado de Adsorción de la RSEQ



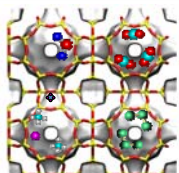
Editores

Conchi Ania, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Oviedo.
conchi.ania@incar.csic.es

Sofía Calero, Universidad Pablo de Olavide, Sevilla.
scalero@upo.es

Joaquín Silvestre-Albero, Universidad de Alicante.
joaquin.silvestre@ua.es

Teresa Valdés-Solís, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Oviedo.
tvaldes@incar.csic.es



Materiales en Adsorción y Catálisis

Índice

Editorial	4
Artículo	
Los diseños factoriales: Otra forma de planificar la investigación, por Julián Garrido (Universidad Pública de Navarra)	5
Espacio Predoc	
La Simulación Molecular como Herramienta para estudiar procesos de Adsorción y Difusión en Cu-BTC, por Juan José Gutiérrez Sevillano (Universidad Pablo de Olavide, Sevilla).....	16
Artículos Recientes Destacados	
Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems. <i>Colloids and Surfaces B: Biointerfaces</i> (2010) 1-18. A. Kumari, S. Kumar Yadav y S. C. Yadav.	22
Surface nano-architecture of a metal-organic framework, <i>Nature Materials</i> , 9 (2010) 565-571. R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata, y H. Kitagawa	23
De <i>novoo</i> synthesis of metal-framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. Farha, Yazaydin, Eryazici, Malliakas, Hauser, Kanatzidis, <i>Nature Chemistry</i> , November 2010, Vol 2, p. 944-948.....	24
Adsorption for physisorption experiments: Selection and their physical properties. <i>Powder TechnNote</i> 52, Quantachrome Instruments	25
Tesis Doctorales	
Síntesis de catalizadores basados en óxidos de metales de transición para la oxidación preferencial de monóxido de carbono en corrientes de hidrógeno. Irene López Suárez, Instituto Nacional del Carbón.	26
Comportamiento en la oxidación selectiva de CO (CO-PROX) de catalizadores soportados de cobre y oro. Anita Gurbani Gurbani, Universidad del País Vasco	27
Retención de mercurio en cenizas volantes. Patricia Abad Valle, Instituto Nacional del Carbón.....	28
Curiosidades Científicas	
Los autores de la ecuación de B.E.T.: Emmett por José B. Parra (Instituto Nacional del Carbón, Oviedo).....	29
Reseñas de Congresos	
XXXV Reunión Ibérica de Adsorción.....	31
Agenda de Actividades	33
Año Internacional de la Química	36

Editorial

Coincidiendo con el centenario del Premio Nobel de Química otorgado a Marie Curie, 2011 ha sido proclamado por la ONU como Año Internacional de la Química, con el objetivo de concienciar a la sociedad sobre la importancia de las aportaciones de la química en numerosos campos al bienestar de la humanidad. Bajo el lema "Chemistry: our life, our future", durante los próximos meses tenemos la obligación moral -más que nunca este año-, de dedicar una parte de nuestro tiempo y esfuerzo a la divulgación de la ciencia.

Los objetivos de esta conmemoración son promover el interés de la sociedad, y especialmente de los jóvenes, por la química y resaltar la importancia de las contribuciones de esta ciencia para resolver problemas actuales de nuestra sociedad y garantizar el desarrollo del bienestar en nuestra vida y en nuestro futuro.

Entre las actividades previstas para potenciar el acercamiento de la química a nuestra sociedad, se encuentra la realización de exposiciones, cafés científicos, conferencias divulgativas, edición de publicaciones singulares, etc. que están pensadas para atraer la atención de diversos sectores de la sociedad (desde los más jóvenes con material didáctico en la aulas, hasta foros de discusión científica pensados para adultos profanos en esta ciencia).

Desde el equipo editorial os animamos a formar parte de esta iniciativa y participar en actividades para aumentar el interés y la comprensión de la

sociedad por la Química. Para ello ponemos a vuestra disposición esta revista; creemos que a lo largo de 2011 deberíamos incluir una sección dedicada al Año Internacional de la Química, desde la cual os animéis a compartir vuestra pasión y dedicación a esta ciencia con nuestros lectores, haciéndonos llegar vuestra experiencia, reflexiones, inquietudes, etc. en el acercamiento de la ciencia a nuestra sociedad.

Por otro lado, nos gustaría agradecer a los lectores la cálida acogida que habéis mostrado con el número cero de la revista editado meses atrás. Han sido numerosos los correos electrónicos de apoyo a esta iniciativa editorial, y la respuesta para participar en los próximos números. Seguiremos trabajando para ofrecer un medio de difusión que os resulte dinámico e interesante.

Entre los contenidos de este número 1 se incluyen sendos artículos sobre la aplicación del diseño factorial y la simulación molecular como dos herramientas útiles aplicadas al desarrollo del método científico y la investigación, que esperamos sea de vuestro interés.

Como siempre, esperamos contar no solo con vuestro apoyo sino con vuestra participación; todos vuestros comentarios, sugerencias, propuestas y críticas son bienvenidos.

El equipo editorial

Artículo



Juncal Estella se licencia en Química en la Universidad de Navarra (Pamplona) en 2003. Con beca de investigación de la universidad entra en el Departamento de Química Aplicada en la Universidad Pública de Navarra (Pamplona), donde realiza su tesis doctoral, con mención de doctorado europeo, en 2009. Actualmente desarrolla su actividad en FIDENA. Sus intereses actuales de investigación se centran en el campo de la nanociencia.



Jesús Echeverría en 1988 realizó un máster en Química Analítica Avanzada en la Universidad de Bristol (UK) y en 1995 el doctorado en la Universidad Pública de Navarra. Desde 1992 desarrolla su labor como profesor en el Departamento de Química Aplicada en la Universidad Pública y desde 1998 con la categoría de catedrático de escuela universitaria. Sus intereses de investigación incluyen la adsorción de metales en suelos y en

fases de puras, la síntesis y caracterización de materiales de sílice porosa y sensores de fibra óptica.

Julián Garrido, licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Granada (1977). En 1982 se incorpora al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de



Alicante y en 1984 defiende su tesis doctoral sobre métodos experimentales y teóricos para evaluar la porosidad de carbones activos. Desde 1984 hasta 1989, permaneció en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (San Sebastián). En 1989, se incorpora al Departamento de Química de la Universidad Pública de Navarra (Pamplona), donde actualmente es catedrático. El proceso de “adsorción” ha sido el núcleo en el que ha pivotado su investigación. Fundamentalmente

en dos líneas: (a) en el campo del medio ambiente, empleando adsorción en fase líquida, ha desarrollado una línea sobre la retención de metales de transición en suelos y en fases puras de los mismos; y, (b) preparación, mediante el proceso sol-gel, de materiales de diferente porosidad y química superficial con el objetivo de preparar sensores de fibra óptica.

Los diseños factoriales: Otra forma de planificar la investigación

Juncal Estella, Jesús C. Echeverría, Julián J. Garrido

Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra. Campus
Arrosadia, 31006 Pamplona, España

j.garrido@unavarra.es

1. Introducción

Desde una perspectiva clásica, la metodología empleada en el estudio de un determinado proceso, en el que intervienen varias variables, se basa en fijar todas excepto una y comprobar la modificación que ésta experimenta. Este método proporciona una estimación del efecto de una única variable en las condiciones seleccionadas. Sin embargo, para que esta estimación se generalice, es necesario asumir que ese efecto será el mismo a otros niveles de las otras variables, es decir, que los efectos de las variables sean aditivos. Sin embargo, si los efectos de esas variables no lo son, el método de "uno cada vez" no permite detectar, ni estimar interacciones que determinen la no aditividad de los efectos.¹

La idea fundamental de un diseño factorial es organizar los experimentos de modo que se investiguen, simultáneamente, los efectos de las variables seleccionadas (factores) en el resultado final. Para realizar un diseño factorial global, el investigador selecciona un número fijo de niveles, n , para cada una de las variables, k , de un conjunto Y , después, para estimar los efectos, elabora una matriz de diseño con n^k experimentos elementales, que supone todas las combinaciones posibles. Usualmente, el número de niveles empleado es 2 y se codifican con (-) para el nivel bajo y (+) para el alto. Los diseños experimentales se

utilizan habitualmente para estudiar los efectos cuantitativos de los factores, tanto los efectos principales de cada factor como las interacciones entre ellos. Por efecto de un factor, se entiende el cambio en la respuesta al pasar del nivel (-) al (+) de ese factor. El efecto principal mide el efecto medio de la variable a analizar, para todas las condiciones de las demás variables.²

Los diseños factoriales requieren relativamente pocos experimentos elementales por cada factor, y a pesar de que permiten explorar una reducida región de condiciones experimentales, si pueden indicar tendencias y, determinar una dirección prometedora para futuros experimentos. Otra ventaja fundamental, con respecto al método de estudiar "un factor cada vez", es que detecta y estima interacciones entre factores.¹

En los diseños factoriales completos se combinan todas las variables, k , a todos los niveles elegidos, n , en n^k experimentos. Sin embargo, si el número de variables es elevado, el número de experimentos aumenta exponencialmente. Afortunadamente, resulta que cuando k es grande la información deseada se puede obtener, casi siempre, realizando sólo una parte del diseño factorial completo. Esto es posible porque entre los efectos existe cierta jerarquización. La importancia de los efectos principales tiende a ser mayor que la de las interacciones de dos factores, que es a su vez son mayores que las de tres factores y así

sucesivamente.¹ En estos casos se utilizan diseños factoriales fraccionados, en los que algunas interacciones se confunden intencionadamente para estudiar los factores con menos de n^k experimentos elementales. Los diseños factoriales fraccionados son muy interesantes cuando se desea saber si las variables afectan o no al resultado final, o en el caso de las variables significativas la dirección y magnitud de su influencia.²

Al analizar las variables a dos niveles en un diseño factorial 2^N , es posible estimar los efectos principales (o variables independientes) y las interacciones entre ellos. Esto equivale a medir las pendientes lineales de los efectos de las variables independientes y asumir que la respuesta puede ser aproximada mediante un plano de $N+1$ dimensiones. Un modelo para N variables independientes se expresa con la ecuación:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^{i=N} b_i x_i + \sum_{i=1}^{i=N-1} \sum_{j=i+1}^{j=N} b_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

donde \hat{y} es la respuesta (p.e., el tamaño medio de poro, el área superficial, el tiempo de gelificación, etc.), x_i es la variable independiente i , b_0 es una constante que corresponde a la respuesta del sistema cuando las variables independientes adquieren los valores del punto central, b_i determina la influencia del término lineal de la variable i en la respuesta, y b_{ij} es el término de los productos cruzados que expresa las interacciones entre las diferentes variables.

Nuestro grupo de investigación ha venido abordando gran parte de la investigación desarrollada en los últimos años, mediante diferentes diseños experimentales (factoriales completos o fraccionados, superficies

de respuesta, etc.). De esta forma, hemos estudiado el mecanismo de retención de metales de transición sobre minerales de arcilla,³⁻⁵ las variables que influyen en la determinación de benceno en orina por SPME/GC-MS,⁶ la preparación de xerogeles silíceos.^{7-9,10}

El proceso sol-gel permite preparar a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente matrices inorgánicas porosas de composición similar a las de vidrios y cerámicos. Se ha demostrado que las condiciones experimentales de síntesis afectan a las cinéticas de hidrólisis y condensación de las especies, y condicionan las propiedades texturales del material final (tamaño, distribución o forma de los poros)¹¹⁻¹⁴. Han sido muchos los autores que han estudiado el efecto sobre la estructura porosa de silica geles de variables experimentales de síntesis^{11, 13, 15, 16} tales como, el pH del medio^{11, 17}; la naturaleza del catalizador^{18, 19}, del precursor^{20, 21} o del disolvente^{22, 23}; la temperatura²⁴; o las relaciones molares agua:precursor^{23, 25, 26} y disolvente:precursor^{27, 28}. Sin embargo, la comprensión y control de la influencia de estos parámetros no es, ni mucho menos, una tarea concluida. La mayoría de los trabajos analizan el efecto de cada variable de manera aislada, es decir, emplean la estrategia clásica de asumir que las variables son independientes cuando, en la mayor parte de los casos, las variables no son independientes, interaccionan entre ellas generando sinergismo o efectos competitivos que no se consideran.^{29,30}

El objetivo de este trabajo es ilustrar - con un ejemplo- la potencialidad de los diseños factoriales en la planificación de un trabajo científico. Como ejemplo de referencia tomaremos el diseño factorial empleado en el estudio sobre

la influencia, individual y simultánea, de las relaciones molares etanol:TEOS y agua:TEOS, el pH del medio y la temperatura de síntesis sobre textura porosa de xerogeles síliceos obtenidos por el proceso sol-gel en medio ácido.

2. Diseño Factorial

La investigación se planteó con un diseño factorial 2^4 , se utilizó el programa Statgraphics Plus (versión 4.1)³¹ para analizar el efecto individual y las posibles interacciones de las variables de síntesis sobre la textura porosa de los xerogeles. La Tabla 1 incluye el diseño factorial con los valores codificados de las variables.

Tabla 1. Diseño factorial con valores codificados para 4 variables a 2 niveles (2^4).

Muestra	Relaciones Molares		pH	T síntesis (K)
	Etanol:TEOS	Agua:TEOS		
XG1	1	1	-1	1
XG2	1	-1	1	-1
XG3	-1	1	1	1
XG4	-1	1	-1	1
XG5	1	-1	-1	1
XG6	1	1	-1	-1
XG7	-1	1	-1	-1
XG8	1	1	1	-1
XG9	-1	-1	1	-1
XG10	1	-1	1	1
XG11	-1	1	1	-1
XG12	1	1	1	1
XG13	-1	-1	-1	1
XG14	1	-1	-1	-1
XG15	-1	-1	1	1
XG16	-1	-1	-1	-1

La Tabla 2 muestra los valores experimentales correspondientes a los valores codificados.

Tabla 2. Valores experimentales que corresponden a los valores codificados.

Valores codificados	-1	1
Etanol:TEOS	2.25:1	4.75:1
Agua:TEOS	2.5:1	5.5:1
pH	2.5	4.5
T síntesis (K)	293	333

3. Caracterización de los materiales

Los xerogeles presentaron dos morfologías diferentes condicionadas por la miscibilidad total o parcial de los reactivos. En el caso de la miscibilidad total, se formó un sistema monofásico, y en la parcial se obtuvo un sistema polifásico. Esta última situación se observó en los xerogeles XG3, XG11 y XG15, que presentaron un color blanquecino, fueron opacos y de aspecto pulverulento (Fig. 1(a)). El resto de xerogeles tuvieron una miscibilidad completa y su aspecto fue transparente (Fig. 1 (b)).

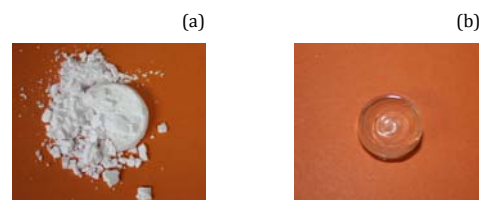


Figura 1. Morfología de los xerogeles: (a) polifásico, opaco y blanquecino y, (b) monofásico y transparente.

La textura porosa de los xerogeles sintetizados fue caracterizada mediante isothermas de adsorción de N_2 y CO_2 a 77 y 273 K, respectivamente. Las áreas superficiales específicas se calcularon por tres métodos: el método BET, aplicado a los datos de adsorción de N_2 ; el método Dubinin-Radushkevich (DR), aplicado a los datos de adsorción de CO_2 ; y el método α_s , comparando las isothermas de adsorción de N_2 con la isoterma de un material de referencia³⁴ (Tabla 3). El volumen total de poros (V_{total}) se ha calculado a partir de la cantidad adsorbida de N_2 a una presión relativa cercana a 1 (Tabla 4), aceptando que la densidad del adsorbato condensado en los poros es igual a la densidad del adsorbato líquido ($0,808 \text{ g cm}^{-3}$).

Tabla 3. Áreas superficiales específicas calculadas a partir de los datos de adsorción de N₂ a 77 K (a_{BET} y a_{α}) y CO₂ a 273 K ($a_{\text{DR}(\text{CO}_2)}$) de los xerogeles del estudio.

Muestras	Áreas superficiales específicas (m ² g ⁻¹)		
	a_{BET}	$a_{\text{DR}(\text{CO}_2)}$	a_{α}
XG 1	a	478	a
XG 2	b	395	b
XG 3	396	321	291
XG 4	a	319	a
XG 5	a	309	a
XG 6	a	474	a
XG 7	a	460	a
XG 8	578	405	240
XG 9	474	408	256
XG 10	568	422	240
XG 11	706	397	534
XG 12	648	395	513
XG 13	a	405	a
XG 14	a	208	a
XG 15	674	303	648
XG 16	a	230	a

^a Xerogeles sintetizados a pH 2,5 que no adsorbieron N₂ a 77 K.

^b Xerogel sintetizado a pH 4,5 que no adsorbió N₂ a 77 K.

Los volúmenes de microporos (Tabla 4) se calcularon aplicando el método DR a los datos de adsorción de N₂ a 77 K ($V_{\text{mi}(\text{DR})\text{N}_2}$) y CO₂ a 273 K ($V_{\text{mi}(\text{DR})\text{CO}_2}$), y el método alfa a los datos de N₂ ($V_{\text{mi}(\alpha)}$).

Tabla 4. Áreas superficiales específicas calculadas a partir de los datos de adsorción de N₂ a 77 K (a_{BET} y a_{α}) y CO₂ a 273 K ($a_{\text{DR}(\text{CO}_2)}$) de los xerogeles del estudio.

Muestras	V_{total} (cm ³ g ⁻¹)	V_{micro} (cm ³ g ⁻¹)		V_{meso} (cm ³ g ⁻¹)	V_{macro} (cm ³ g ⁻¹)	
	V_t	$V_{\text{mi}(\text{DR})\text{N}_2}$	$V_{\text{mi}(\text{DR})\text{CO}_2}$	$V_{\text{mi}(\alpha)}$	$V_t - V_{0.80}$	
XG1	a	a	0,192	a	a	
XG2	b	b	0,158	b	B	
XG3	0,691	0,144	0,129	0,046	0,107	0,395
XG4	a	a	0,128	a	a	a
XG5	a	a	0,124	a	a	a
XG6	a	a	0,190	a	a	a
XG7	a	a	0,184	a	a	a
XG8	0,26	0,229	0,162	0,140	0,009	ND
XG9	0,200	0,189	0,163	0,098	0,005	ND
XG10	0,246	0,231	0,169	0,136	0,008	ND
XG11	0,503	0,259	0,159	0,083	0,113	0,046
XG12	0,391	0,240	0,158	0,069	0,070	ND
XG13	a	a	0,162	a	a	a
XG14	a	a	0,083	a	a	a
XG15	0,692	0,231	0,122	0,018	0,165	0,126
XG16	a	a	0,092	a	a	a

^a Xerogeles sintetizados a pH 2,5 que no adsorbieron N₂ a 77 K.

^b Xerogel sintetizado a pH 4,5 que no adsorbió N₂ a 77 K.

ND = valor no detectado.

Los volúmenes de mesoporos (V_{meso}) se calcularon por diferencia entre las cantidades de N₂ adsorbido a presiones relativas 0,80 y 0,30 (Tabla 4). Los volúmenes de macroporos (V_{macro}) se calcularon por diferencia entre el volumen total de poros y el volumen adsorbido a p/p^0 igual a 0,80.

Las condiciones de síntesis son determinantes en la textura porosa de los xerogeles, siendo el pH la variable con mayor incidencia. Es significativo destacar que los xerogeles sintetizados a pH 2,5 adsorbieron CO₂ a 273 K pero no N₂ a 77 K. En las muestras que adsorbieron tanto N₂ como CO₂, los $V_{\text{mi}(\text{DR})\text{N}_2}$ fueron mayores que los $V_{\text{mi}(\text{DR})\text{CO}_2}$. Las diferencias son debidas a las distintas condiciones de adsorción: mientras que el N₂ llena los microporos, algunos de los mesoporos más estrechos, y recubre la superficie externa; el CO₂ cubre las paredes de los microporos, que en el caso de los microporos iguales o inferiores a 0,7 nm puede considerarse equivalente al llenado.^{35, 36} Dado que las dimensiones moleculares del CO₂ y del N₂ son muy similares, puede concluirse que en las muestras que adsorbieron CO₂ pero no

N_2 , el $V_{mi(DR)CO_2}$ contabiliza el volumen de los microporos de 0,7 nm.

Por otro lado, los valores de $V_{mi}(\alpha)$ son claramente inferiores a los obtenidos al aplicar el método DR a los datos de adsorción de N_2 y CO_2 . Esta diferencia se puede atribuir a los diferentes métodos de cálculo. El método α_s no contabiliza la superficie externa y, sin embargo, el método DR contabiliza todo como microporos, incluso la condensación capilar en los mesoporos de tamaño en torno a 2 nm.

Los tamaños medios de poro se calcularon mediante dos métodos: las distribuciones de porosidad (método DFT) y calorimetría de inmersión¹⁰ (Tabla 5).

Tabla 5. Tamaños medios de poro de los xerogeles

Muestras	Tamaño medio (nm)
XG 1	0,42 ^b
XG 2	0,45 ^b
XG 3	15,6 ^a
XG 4	0,42 ^b
XG 5	0,36 ^b
XG 6	0,36 ^b
XG 7	0,36 ^b
XG 8	2,1 ^a
XG 9	1,9 ^a
XG 10	2,1 ^a
XG 11	4,6 ^a
XG 12	3,1 ^a
XG 13	0,36 ^b
XG 14	0,36 ^b
XG 15	8,3 ^a
XG 16	0,36 ^b

^a Obtenidos con el modelo DFT.

^b Obtenidos con calorimetría de inmersión.

4. Influencia de las variables de síntesis y sus interacciones sobre la textura porosa

Con objeto de estudiar el efecto simultáneo de las variables de síntesis en la textura porosa de los xerogeles, se aplicó el diseño factorial a los parámetros texturales presentados en las Tablas 3 y 4. Al aplicar el diseño a

los parámetros obtenidos a partir de la adsorción de N_2 , se obtiene que el pH es la única variable que afecta significativamente a la textura porosa de los xerogeles. Dato esperable, si tenemos en cuenta que en las muestras que no adsorbieron N_2 , es decir, las sintetizadas a pH 2,5 y la XG2 preparada a 4,5, los valores de los parámetros calculados son igual a 0. Sin embargo, se han encontrado más efectos significativos en los parámetros texturales donde teníamos todos los datos, es decir, el área superficial específica $a_{DR(CO_2)}$ y el volumen de microporos $V_{mi(DR)CO_2}$, calculados a partir de los datos de adsorción de CO_2 , y el tamaño medio de poro.

Efecto sobre el área superficial específica $a_{DR(CO_2)}$

El área superficial específica, obtenida al aplicar el método DR a los datos de adsorción de CO_2 , varía en función de las variables de síntesis de igual manera que el volumen de microporos calculado a partir de los mismos datos. La Figura 2 (a) muestra el diagrama de Pareto con los efectos estandarizados de las variables de síntesis sobre el $a_{DR(CO_2)}$. Todas las variables resultan significativas excepto la temperatura de síntesis. Al utilizar una mayor relación molar agua:TEOS, mayor relación etanol:TEOS o mayor pH, el $a_{DR(CO_2)}$ aumenta; es decir, sintetizando los xerogeles con relaciones molares agua:TEOS o etanol:TEOS de 5,5:1 ó 4,75:1, respectivamente, o pH 4,5 se obtienen mayores áreas. También resultan significativas todas las interacciones entre las variables, siendo la interacción entre la relación molar agua:TEOS con el pH la que más afecta. La Figura 2(b) representa la superficie de respuesta de la variación del $a_{DR(CO_2)}$ en función de la relación molar

agua:TEOS y el pH, que son las dos variables que más afectan. El área se hace mayor al aumentar la relación molar agua:TEOS con un pH 2,5; o al aumentar el pH con una relación molar agua:TEOS de 2,5:1. Sin embargo, el área no varía demasiado cuando la relación molar agua:TEOS es 5,5:1, independientemente del pH, o cuando el pH es de 4,5, independientemente de la proporción de agua, obteniéndose en ambas situaciones las áreas superficiales más elevadas.

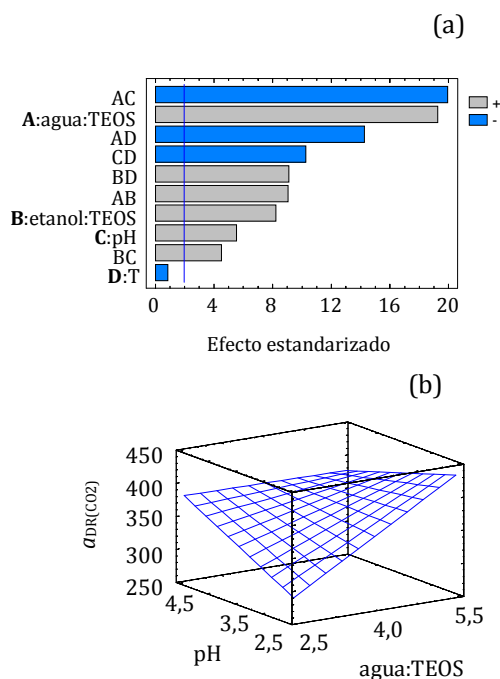


Figura 2. Efecto simultáneo de las variables de síntesis sobre el $\sigma_{DR(CO_2)}$ de los xerogeles: (a) diagrama de Pareto y, (b) superficie de respuesta de la variación del $\sigma_{DR(CO_2)}$ en función de la relación molar agua:TEOS y el pH.

Efecto sobre el tamaño medio de poro

De igual forma, se aplicó el diseño factorial a los tamaños medios de poro, calculados a partir de las distribuciones de porosidad. En primer lugar, se aplicó el diseño a todos los datos de la Tabla 5, es decir, tanto a los obtenidos al aplicar la DFT como a los obtenidos a partir de la calorimetría de inmersión¹⁰ (Figura 3). En segundo lugar, dado el

condicionamiento que supone el pH, se estudió el efecto de las variables considerando un pH constante de 2,5, para los xerogeles con microporosos menores de 0,7 nm, preparados a pH 2,5 (Figura 4), y 4,5 para los xerogeles sintetizados a pH 4,5 (Figura 5). Se realizó esta distinción para que, eliminando el efecto del pH que anula cualquier otra influencia, tratar de determinar si otras variables también afectan de manera significativa al tamaño medio de poro. La Figura 3(a) muestra el diagrama de Pareto con el efecto estandarizado de las variables de síntesis al aplicar el diseño factorial a todos los xerogeles del estudio. Como era de esperar, el pH es la variable que más afecta ya que al aumentar éste aumenta el tamaño medio de los poros.

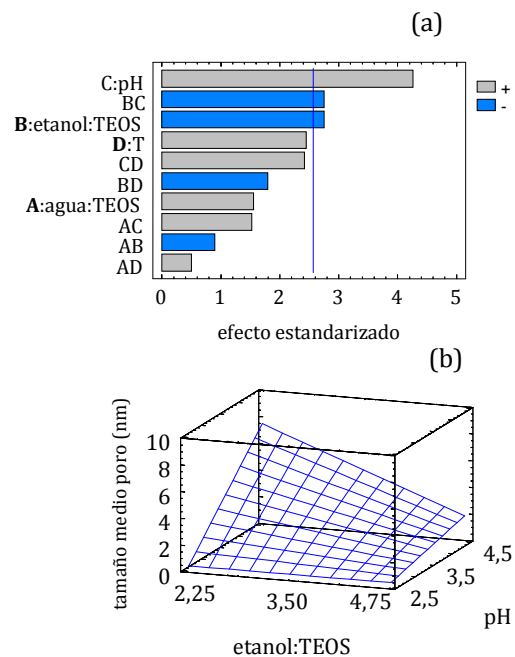


Figura 3. Efecto de las variables de síntesis sobre el tamaño medio de poro de los xerogeles: (a) diagrama de Pareto y, (b) superficie de respuesta del tamaño medio de poro en función de la relación molar etanol:TEOS y pH.

También resulta significativa la relación molar etanol:TEOS, aunque en este caso el tamaño medio de poro

disminuye al aumentar esta relación, además de la interacción entre ambas variables. La Figura 3(b) muestra una superficie de respuesta con la variación del tamaño medio de poro en función de las dos variables significativas. Se observa que a pH 4,5 y relación molar etanol:TEOS de 2,25:1 es cuando se obtiene el mayor tamaño medio de poro. Sin embargo, con pH 4,5 al aumentar la relación etanol:TEOS el tamaño medio de poro disminuye, mientras que a pH 2,5 prácticamente no varía, independientemente de la proporción de etanol utilizado en la síntesis.

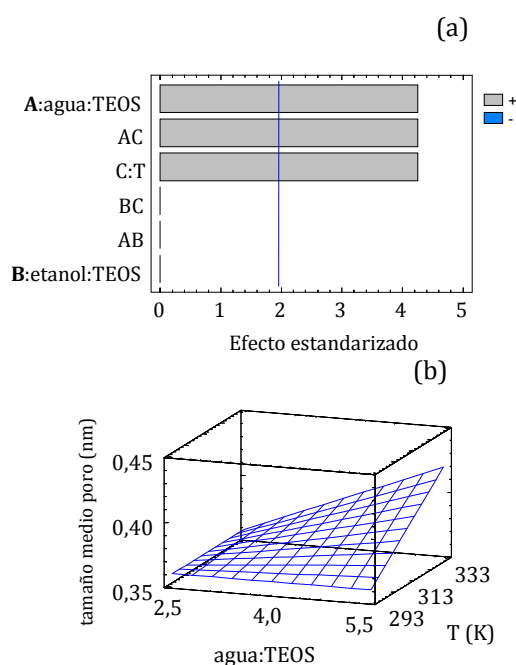


Figura 4. Efecto de las variables de síntesis sobre el tamaño medio de poro de los xerogeles sintetizados a pH 2,5: (a) diagrama de Pareto y, (b) superficie de respuesta del tamaño medio de poro en función de la relación molar agua:TEOS y la temperatura de síntesis.

La Figura 4(a) incluye el diagrama de Pareto obtenido al aplicar el diseño factorial a las muestras sintetizadas a pH 2,5. Se observa que la relación molar agua:TEOS y la temperatura de síntesis, así como la interacción entre ambas, afectan de manera significativa.

Al aumentar el valor de estas variables, aumenta el tamaño medio de poro. La Figura 4(b) presenta una superficie de respuesta en la que se observa la influencia de estas dos variables. Así, a una temperatura de 333 K y una relación agua:TEOS de 5,5:1 se obtiene los mayores tamaños medios de poro. También aumentan estos tamaños al incrementar la relación molar agua:TEOS con una temperatura de 333 K, o al aumentar la temperatura con una relación agua:TEOS de 5,5:1. Sin embargo, con 293 K el tamaño medio de poro no varía independientemente de la relación agua:TEOS, y tampoco lo hace con una relación agua:TEOS de 2,5:1 independientemente de la temperatura.

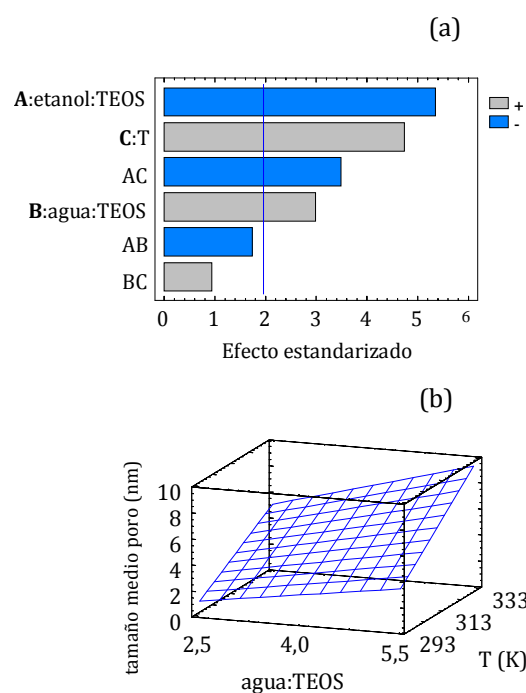


Figura 5. Efecto de las variables de síntesis sobre el tamaño medio de poro de los xerogeles sintetizados a pH 4,5: (a) diagrama de Pareto y, (b) superficie de respuesta del tamaño medio de poro en función de la relación molar agua:TEOS y la temperatura de síntesis.

La Figura 5(a) presenta el diagrama de Pareto obtenido al aplicar el diseño factorial únicamente a las muestras sintetizadas a pH 4,5. Las variables de

síntesis que afectan significativamente son, en primer lugar, la relación molar etanol:TEOS, seguida de la temperatura, y por último la relación agua:TEOS. También es significativa la interacción entre la relación molar etanol:TEOS y la temperatura, las dos variables independientes con mayor influencia en el tamaño medio de poro. El tamaño medio de poro aumenta al disminuir la proporción de etanol, y aumentar la temperatura y la proporción de agua. La Figura 5(b) muestra la superficie de respuesta de la variación del tamaño medio de poro en función de la relación agua:TEOS y la temperatura de síntesis. Se observa que al aumentar la temperatura con una relación de agua:TEOS de 5,5:1 ó 2,5:1, el tamaño medio de poro aumenta, si bien este efecto es más marcado con la mayor proporción de agua. Al aumentar la relación molar agua:TEOS, tanto a 293 K como a 333 K, el tamaño medio de poro también aumenta, siendo en este caso el efecto más marcado a 333 K.

En general, el tamaño medio de poro aumenta al aumentar el pH y disminuir la relación molar de etanol:TEOS. Estas variables interactúan y, como resultado, el efecto del pH sobre el tamaño medio de poro es mucho mayor con una relación etanol:TEOS de 2,25:1. Si consideramos el pH constante, se observa que al aumentar la relación molar agua:TEOS también se obtienen muestras con tamaños medios de poro más anchos. El efecto de la concentración de agua y etanol sobre las propiedades texturales de los xerogeles podría ser explicada por su influencia en la hidrólisis del TEOS y en la formación de las partículas primarias que afectan al área superficial específica y al volumen de poros. Una relación molar agua:TEOS de 5,5:1, que

se encuentra por encima de la relación estequiométrica 4:1, favorece la hidrólisis del TEOS, la condensación de todas las especies hidrolizadas, y el entrecruzamiento. Las proporciones de agua y etanol también afectan a la energía interfacial, γ . El tamaño mínimo de un núcleo estable, o el tamaño crítico de partícula, puede obtenerse teniendo en cuenta la energía libre de Gibbs de formación de partículas esféricas y la energía libre debida a la creación de una nueva superficie, y puede expresarse con la siguiente ecuación:

$$r_c = \frac{2\gamma v_m}{RT \ln S} \quad (2)$$

donde r_c es el radio crítico de partícula, v_m el volumen molar, R la constante universal, T la temperatura absoluta, y S la saturación. Al disminuir la relación molar etanol:TEOS o aumentar la relación molar agua:TEOS estamos aumentando la polaridad del medio y la energía interfacial con las partículas de sílica. Por tanto, para un pH dado, el tamaño de las partículas primarias aumentará. La gelificación de partículas más grandes para formar xerogeles amorfos dará como resultado tamaños medios de poro mayores.

La hidrólisis ácida implica un intermedio de transición con carga positiva estabilizado por grupos electrodonantes. En la catálisis ácida, el paso inicial de la hidrólisis se produce con rapidez mediante la conversión de las moléculas de precursor en trietoxisilanoles, que también sufren la condensación más rápida. Puesto que uno de los grupos alcóxido electrodonante ha sido eliminado, la protonación de los silanoles estará menos favorecida y, por consiguiente, la segunda hidrólisis será más lenta. En consecuencia, las reacciones de condensación entre Si-OH y los

monómeros parcialmente hidrolizados, jugarán un papel importante en la reacción. Puesto que los grupos Si-OH terminales son más reactivos, tanto estérica como inductivamente, una hidrólisis catalizada en medio ácido conducirá inicialmente a la elongación de las cadenas y, de ese modo, a la formación de polímeros lineales.^{11, 17} El entrecruzamiento de estas cadenas parcialmente entrelazadas conduce a una estructura homogénea, relativamente densa y con microporos más estrechos.^{23,37} La reticulación se producirá predominantemente por enlaces entre cadenas tras la hidrólisis de los grupos Si(OC₂H₅) laterales. Un exceso de agua genera partículas primarias mayores, por lo que se tenderá a distribuciones y tamaños de poros mayores.²³ Una mayor temperatura favorecerá la velocidad de hidrólisis y el entrecruzamiento y, en consecuencia, darán lugar a distribuciones de tamaños de poro más anchas que cuando las reacciones de hidrólisis y condensación sean más lentas.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido soportado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (CTQ2005-08099-CO3-02-BQU).

Referencias

1. Box, E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.S., Estadística para investigadores. Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos. Ed. Reverté: Barcelona, 1986.
2. Morgan, E., Chemometrics: Experimental Design. John Wiley: Chistester, 1991.
3. Echeverría, J.; Indurain, J.; Churio, E.; Garrido, J., Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 2003, 218, (1-3), 175-187.
4. Echeverría, J.C.; Churio, E.; Garrido, J. J., Retention mechanisms of Cd on illite. *Clays and Clay Minerals* 2002, 50, (5), 614-623.
5. Echeverría, J.C.; Zarranz, I.; Estella, J.; Garrido, J.J., Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of lead on illite. *Applied Clay Science* 2005, 30, (2), 103-115.
6. Prado, C.; Garrido, J.; Periago, J.F., Urinary benzene determination by SPME/GC-MS - A study of variables by fractional factorial design and response surface methodology. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* 2004, 804, (2), 255-261.
7. Estella, J.; Echeverría, J.C.; Laguna, M.; Garrido, J.J., Silica xerogels of tailored porosity as support matrix for optical chemical sensors. Simultaneous effect of pH, ethanol : TEOS and water : TEOS molar ratios, and synthesis temperature on gelation time, and textural and structural properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2007, 353, (3), 286-294.
8. Estella, J.; Echeverría, J.C.; Laguna, M.; Garrido, J.J., Effect of supercritical drying conditions in ethanol on the structural and textural properties of silica aerogels. *Journal of Porous Materials* 2008, 15, (6), 705-713.
9. Musgo, J.; Echeverría, J.C.; Estella, J.; Laguna, M.; Garrido, J.J., Ammonia-catalyzed silica xerogels: Simultaneous effects of pH, synthesis temperature, and ethanol:TEOS and water:TEOS molar ratios on textural and structural properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 2009, 118, (1-3), 280-287.
10. Echeverría, J.C.; Estella, J.; Barbería, V.; Musgo, J.; Garrido, J.J., Synthesis and characterization of ultramicroporous silica xerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2010, 356, (6-8), 378-382.
11. Brinker C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press: New York, 1990.
12. Hench, L.L.; West, J.K., The sol-gel process. *Chem. Rev.* 1990, 90, (1), 33-72.
13. Corriu, R.J.P.; Leclercq, D., Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes. *Angewandte Chemie-International Edition in English* 1996, 35, (13-14), 1420-1436.
14. Vasconcelos, D.C.L.; Campos, W.R.; Vasconcelos, V.; Vasconcelos, W.L., Influence of process parameters on the morphological evolution and fractal dimension of sol-gel colloidal silica particles. *Materials Science and Engineering A* 2002, 334, (1-2), 53-58.

15. Collinson, M.M., Sol-gel strategies for the preparation of selective materials for chemical analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 1999, 29, (4), 289-311.
16. Loy, D.A.; Beach, J.V.; Baugher, B.M.; Assink, R.A.; Shea, K. J.; Tran, J.; Small, J.H., Dialkylene carbonate-bridged polysilsesquioxanes. Hybrid organic-inorganic sol-gels with a thermally labile bridging group. *Chemistry of Materials* 1999, 11, (11), 3333-3341.
17. Margaca, F.M.A.; Miranda Salvado, I. M.; Teixeira, J., Small angle neutron scattering study of silica gels: influence of pH. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1999, 258, (1-3), 70-77.
18. Framery, E.; Mutin, P.H., Si-29 MAS-NMR study of silica gels and xerogels: Influence of the catalyst. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2002, 24, (3), 191-195.
19. Khimich, N.N., Dependence of the pore size of silica gels on the acidity of the medium. *Glass Physics and Chemistry* 2003, 29, (6), 596-598.
20. Schmidt, H.; Scholze, H.; Kaiser, A., Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxyxilanes. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1984, 63, (1-2), 1-11.
21. Alié, C.; Pirard, R.; Pirard, J.-P., The role of the main silica precursor and the additive in the preparation of low-density xerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2002, 311, (3), 304-313.
22. Hayashi, F.; Takei, K.; Machii, Y.; Shimazaki, T., Effect of solvents on the structure of dried gel prepared from silicon alkoxide. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi-Journal of the Ceramic Society of Japan* 1990, 98, (7), 663-668.
23. Meixner, D.L.; Dyer, P.N., Influence of Sol-Gel Synthesis Parameters on the Microstructure of Particulate Silica Xerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1999, 14, (3), 223-232.
24. Colby, M.W.; Osaka, A.; Mackenzie, J. D., Temperature dependence of the gelation of silicon alkoxides. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1988, 99, (1), 129-139.
25. Okada, K.; Tomita, T.; Kameshima, Y.; Yasumori, A.; Yano, T.; MacKenzie, K. J. D., Effect of preparation conditions on the porous properties of coprecipitated $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ xerogels synthesized from aluminium nitrate nonahydrate and tetraethylorthosilicate. *Microporous and Mesoporous Materials* 2000, 37, (3), 355-364.
26. Yang, H.; Ding, Z.; Jiang, Z.; Xiaoping, X., Sol-gel process kinetics for $\text{Si}(\text{OEt})_4$. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1989, 112, (1-3), 449-453.
27. Xi, Y.; Liangying, Z.; Sasa, W., Pore size and pore-size distribution control of porous silica. *Sensors and Actuators B: Chemical* 1995, 25, (1-3), 347-352.
28. Yoldas, B.E., Hydrolytic polycondensation of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and effect of reaction parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1986, 83, (3), 375-390.
29. Fidalgo, A.; Ilharco, L.M., The influence of the wet gels processing on the structure and properties of silica xerogels. *Microporous and Mesoporous Materials* 2005, 84, (1-3), 229-235.
30. Miller, J.N.; Miller, J.C., *Estadística y quimiometría para química analítica*. Pearson Prentice Hall: 2002.
31. Manugistics, I., *Statgraphics Plus Software, Version 4.1 Professional*, Rockville, 1998.
32. Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* 1985, 57, (4), 603-619.
33. Rodriguez-Reinoso, F.; Garrido, J.; Martin-Martinez, J.M.; Molina-Sabio, M.; Torregrosa, R., The combined use of different approaches in the characterization of microporous carbons. *Carbon* 1989, 27, (1), 23-32.
34. Jaroniec, M.; Kruk, M.; Olivier, J.P., Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas. *Langmuir* 1999, 15, (16), 5410-5413.
35. Cazorla-Amoros, D.; Alcaniz-Monge, J.; Linares-Solano, A., Characterization of activated carbon fibers by CO_2 adsorption. *Langmuir* 1996, 12, (11), 2820-2824.
36. Garrido, J.; Linares-Solano, A.; Martin-Martinez, J.M.; Molina-Sabio, M.; Rodriguez-Reinoso, F.; Torregrosa, R., Use of nitrogen vs. carbon dioxide in the characterization of activated carbons. *Langmuir* 1987, 3, (1), 76-81.
37. Parakkulam, R.A.; Palantavida, S.S.; Smitha, P.M.; Krishna, G.W., Nonsupercritically dried silica-alumina aerogels. Effect of gelation pH. *Journal of the American Ceramic Society* 2008, 91, (4), 1326-1328.

Espacio Predoc... un lugar donde los investigadores predoctorales muestran el resultado de sus investigaciones.

La Simulación Molecular como Herramienta para estudiar procesos de Adsorción y Difusión en Cu-BTC

Juan José Gutiérrez Sevillano

Departamento de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales

Universidad Pablo de Olavide, Sevilla, España

jjgutierrez@upo.es

La simulación molecular engloba un conjunto de técnicas y procedimientos de gran utilidad para estudiar, entre otras, las propiedades de adsorción y difusión en materiales. De este modo, la simulación molecular puede ser una potente herramienta que nos ayude en el estudio de materiales nanoestructurados tales como zeolitas, MOFs (*Metal-Organic Framework*), ZIFs (*Zeolitic Imidazole Framework*), titanosilicatos, etc.

El uso de la simulación conlleva, a) modelar la estructura y las moléculas que se van a adsorber en ella, b) desarrollar campos de fuerzas para las interacciones entre adsorbato-adsorbato y adsorbato-adsorbente y c) aplicar las técnicas o métodos específicos para cada sistema de estudio.

Para modelar las estructuras se parte de las posiciones cristalográficas experimentales. En este caso hemos modelado la estructura del Cu-BTC basándonos en los datos de Chui y *col.*¹. Para nuestras simulaciones hemos omitido los oxígenos axiales ligados a los cobres, ya que éstos corresponden a las moléculas de agua incluidas en la estructura de Chui y *col.*¹. La celda unidad de nuestro modelo tiene dimensiones $a = b = c = 26.343 \text{ \AA}$ y ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La estructura

que utilizamos en la simulación se muestra en la Figura 1.

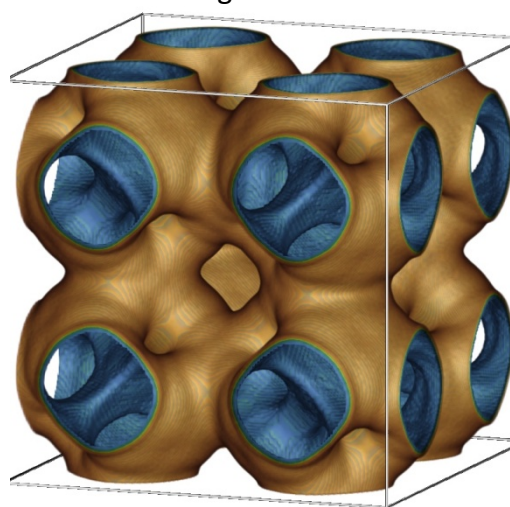


Figura 1. Perfil de energía de la estructura Cu-BTC.

Los adsorbatos se modelan a partir de datos experimentales y realizando la característica que queremos reproducir. Así, pueden existir más de un modelo para una misma molécula, reproducir todos ellos determinadas características de la molécula y sin embargo no ser apropiados para calcular algunas propiedades. Un ejemplo interesante es el del propileno. Existen diversos modelos que reproducen su estructura, dipolo y curva de equilibrio líquido-vapor. Sin embargo no todos los modelos son válidos a la hora de calcular las propiedades de adsorción del propileno en estructuras con poros estrechos². En

este estudio, hemos definido la molécula de dióxido de carbono siguiendo un modelo atomístico, es decir cada átomo de la molécula se representa por un centro de interacción con parámetros Lennard-Jones para determinar las interacciones y un potencial elástico que define los enlaces entre ellos. Tanto en los oxígenos como en los carbonos hemos situado carga eléctrica para reproducir el dipolo experimental. Para el metano en cambio se ha optado por un modelo de átomos unidos, esto es, un solo centro de interacción Lennard-Jones que reproduce toda la molécula. A efectos de simulación el metano será una única "esfera" sin cargas.

Para definir las interacciones entre los adsorbatos y entre los adsorbatos y los adsorbentes, es necesario utilizar potenciales coulómicos y de tipo van der Waals. La parte coulombica en simulación de sistemas porosos se suele tratar, por ser más eficiente, mediante sumas de Ewald³, mientras que la interacción van der Waals se trata con potenciales Lennard-Jones. Estos potenciales se definen a través de unos valores ϵ y σ asignados a cada átomo y/o pseudoátomo. Para calcular la interacción entre átomos distintos se utilizan las reglas de mezcla de Lorentz–Berthelot que nos sirven para determinar los ϵ y σ entre dos átomos distintos.

Existen varios sets de parámetros Lennard-Jones, en nuestro caso particular, hemos usado los procedentes del Dreiding⁴ para los átomos que forman el Cu-BTC, salvo el cobre, cuyos parámetros han sido extraídos del UFF⁵, para el metano y el dióxido de carbono se han usado los parámetros publicados por Dubbeldam y col.⁶ (metano) y García-Sánchez y col.⁷ (CO₂).

Dentro del abanico de métodos y técnicas disponibles para cálculos de simulación, existen dos grandes grupos: los de Dinámica Molecular (MD) y los de Monte Carlo (MC). A grandes rasgos la Dinámica Molecular consiste en la integración de las ecuaciones de movimiento de Newton para calcular la evolución temporal de los elementos de un sistema. Esto es, partiendo de las posiciones de las moléculas, calcula la fuerza que actúa sobre cada una de ellas y las "mueve" a la posición correspondiente. En esa nueva posición, se repite el proceso anterior y así sucesivamente. La Dinámica Molecular es un método *determinista* y suele utilizarse para determinar propiedades y características asociadas a la difusión. La principal desventaja de esta técnica es el gran tiempo de cálculo que requiere, y que hace que para algunos sistemas su uso sea inviable⁸.

Los métodos de Monte Carlo a diferencia de los MD, son *estadísticos*. Con ellos se calculan aleatoriamente configuraciones del sistema compatibles con unas condiciones impuestas. Posteriormente la información se extrae obteniendo la media de todas las configuraciones recorridas. Estos métodos tienen muchísimas aplicaciones y en el campo de la simulación molecular suelen utilizarse para el cálculo de isothermas de adsorción, calores de Henry y volúmenes de poro, entre otras.

Una de las principales características de los MOFs es que poseen estructuras cristalinas que contienen poros y canales. Las moléculas que acceden a esta red pueden quedar atrapadas dentro de sus poros, por lo que es muy importante poder estudiar, a nivel molecular, el mecanismo de adsorción para distintos adsorbatos. A presiones bajas la adsorción que se produce en

función de la presión presenta un comportamiento lineal, siendo la pendiente de esa recta la constante de Henry. Siempre que nos movamos en un intervalo de presiones lo suficientemente bajas, la constante de Henry nos dará una aproximación de la cantidad que se absorbe en ese intervalo de presiones. El cálculo de las constantes de Henry y de los calores de adsorción se realiza mediante simulaciones en el colectivo NVT, esto es, manteniendo constante el número de moléculas de adsorbente, el volumen del sistema y la temperatura. Para obtener la cantidad de gas adsorbido en función de la presión y a una temperatura dada, se realizan simulaciones de Monte Carlo en el colectivo gran canónico. En este colectivo se mantienen constantes el volumen, la temperatura y el potencial

químico. Potencial químico y presión están relacionados a través de la ecuación de Peng-Robinson, por lo que la presión también permanece constante. Por tanto, en este colectivo no se mantiene constante el número de moléculas dentro del MOF.

Para insertar o retirar moléculas, se utiliza el método denominado Configurational-bias Monte Carlo (CBMC). Este método lo que hace es, en lugar de insertar una molécula completa dentro del sistema, ir generándola, cuenta a cuenta. Por ejemplo, con la molécula de CO_2 , primero se insertaría un oxígeno, a continuación el carbono (en una posición accesible) y finalmente el segundo oxígeno. Esto hace que la posibilidad de solapamiento de las moléculas decazca.

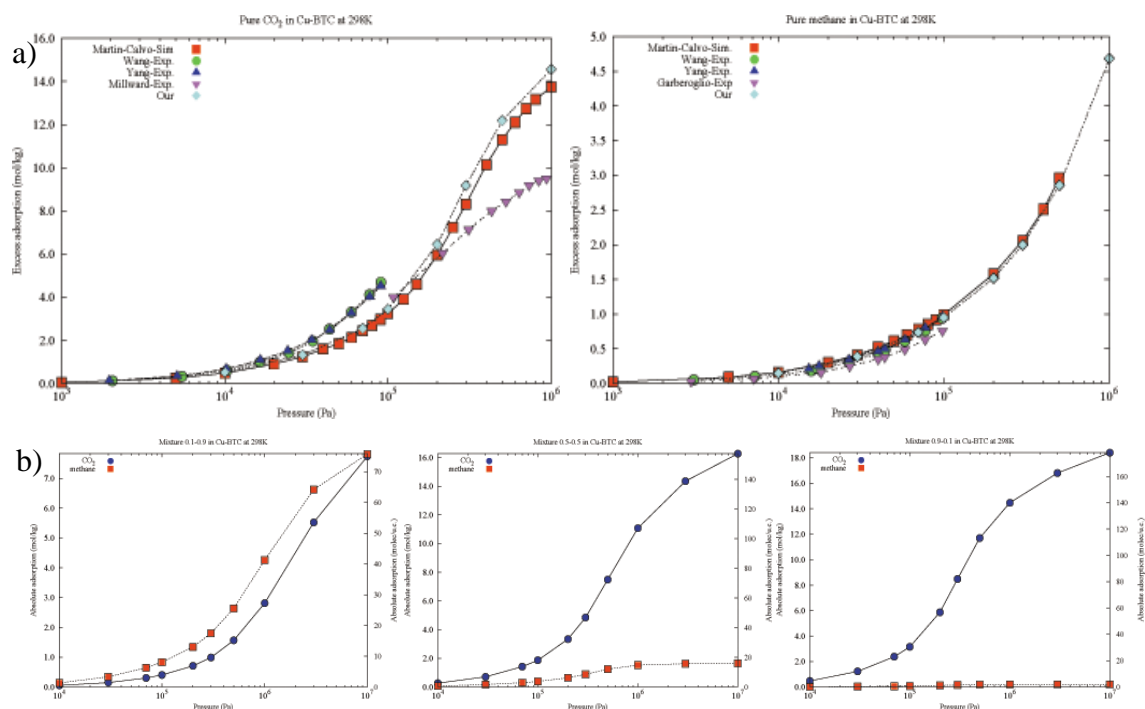


Figura 2. (a) A la izquierda se muestra nuestra isoterma de CO_2 puro a 298K en Cu-BTC comparada con otros datos disponibles en la literatura, a la derecha la isoterma de metano en las mismas condiciones. (b) De izquierda a derecha se muestran las isothermas de mezclas 10:90, 50:50 y 90:10 CO_2 /metano obtenidas en nuestras simulaciones

La simulación se divide en ciclos. En cada ciclo una molécula es seleccionada aleatoriamente y es sometida a un tipo de "movimiento". Estos movimientos son traslación, rotación alrededor de su centro de masas, inserción, eliminación y crecimiento parcial o total (CBMC). Cada uno de estos movimientos tiene asignada una probabilidad de que ocurran que podemos definir previamente.

En el caso particular que nos ocupa – adsorción de dióxido de carbono y metano en Cu-BTC- hemos utilizado simulaciones MC para calcular las isothermas de adsorción de los componentes puros y mezclas a 298 K, y MD para calcular la difusión de las distintas moléculas dentro de la estructura. La Figura 2a muestra las isothermas de adsorción que hemos obtenido para dióxido de carbono y metano en Cu-BTC a 298 K. Añadimos a esta figura los datos experimentales publicados previamente y que nos sirven para validar nuestros métodos y corroborar la eficiencia de los mismos.⁹⁻¹²

Junto con las isothermas de componentes puros, también se han realizado cálculos para obtener la adsorción de mezclas de ambos componentes a distintas

concentraciones (Figura 2b). En estos casos en los que se trabaja con mezclas, también consideramos un movimiento adicional al realizar la simulación, el movimiento de "cambio de identidad". Este movimiento selecciona una molécula de uno de los gases y la intercambia con una molécula del otro tipo de gas. En las gráficas puede observarse la mayor adsorción de dióxido de carbono frente a la de metano. Sólo en la mezcla 10:90 las adsorciones de ambos gases es similar. Estos resultados nos permiten obtener las selectividades CO₂/metano de las distintas mezclas¹³⁻¹⁴. En nuestras simulaciones también se obtienen las posiciones que ocupan las moléculas adsorbidas dentro del MOF, lo que nos permite determinar los sitios preferentes de adsorción de los gases estudiados¹³. Combinando esta información con la adsorción de saturación (calculada a altas presiones), podemos obtener el porcentaje y orden de llenado de la estructura. (Figura 3).

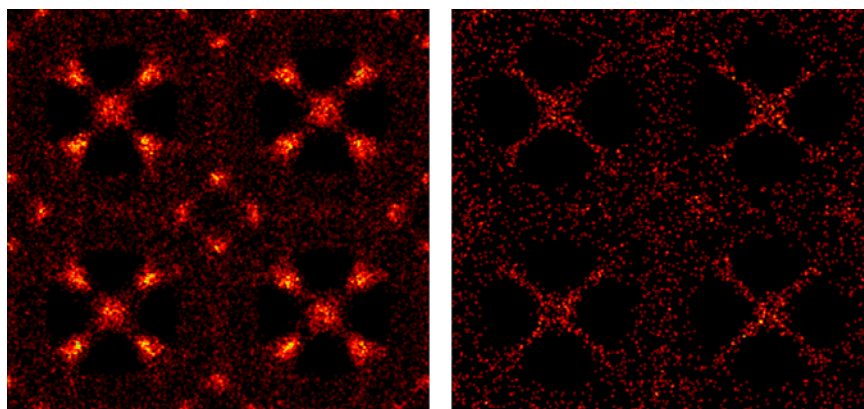


Figura 3. Mezcla 50:50 de CO₂/metano en el Cu-BTC a 298 K. A la izquierda se observan los sitios en los que se adsorbe el dióxido de carbono mientras que a la derecha se muestra la distribución del metano en el interior del Cu-BTC.

Para estudiar la difusión del CO₂ y el metano en el Cu-BTC se han utilizado técnicas de Dinámica Molecular en la que las leyes de movimiento se han integrado usando el algoritmo de Verlet. La simulación se hizo en el colectivo NVT, (de nuevo, número de partículas, volumen y temperatura del sistema permanecen fijo) a 298 K y con un paso de tiempo de 0.0005 ps. El estudio de difusión se ha hecho para dos cantidades constantes, 60 y 110 y variando la proporción de CO₂ y metano de ese número fijo de moléculas.

Los resultados de nuestro estudio muestran que la estructura Cu-BTC adsorbe una mayor cantidad de dióxido de carbono que de metano, coincidiendo con los datos experimentales publicados. En las mezclas se obtiene una selectividad dióxido de carbono/metano que

aumenta con la presión de manera casi lineal, llegando a valores en torno a 8 para todas las concentraciones estudiadas. Los valores de difusión obtenidos muestran que la difusión del metano disminuye a medida que decrece la proporción de metano en la mezcla, mientras que el valor de difusión del dióxido de carbono permanece prácticamente invariable, siendo en todo caso este valor menor que el del metano. Este tipo de simulaciones se puede aplicar no sólo a mezclas binarias CO₂/metano sino también a cualquier otro tipo de mezclas multicomponentes. La ventaja de nuestra técnica de simulación es que permite predecir selectividades en distintos sistemas, que por métodos experimentales son actualmente difíciles y costosas.

(1) Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.

(2) Gutierrez-Sevillano, J. J.; Dubbeldam, D.; Rey, F.; Valencia, S.; Palomino, M.; Martín-Calvo, A.; Calero, S. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 14907.

(3) Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*; second edition ed.; Academic Press: San Diego. C.A., 2002.

(4) Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 8897.

(5) Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10024.

(6) Dubbeldam, D.; Calero, S.; Vlugt, T. J. H.; Krishna, R.; Maesen, T. L. M.; Smit, B.

Journal of Physical Chemistry B **2004**, *108*, 12301.

(7) Garcia-Sanchez, A.; Ania, C. O.; Parra, J. B.; Dubbeldam, D.; Vlugt, T. J. H.; Krishna, R.; Calero, S. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 8814.

(8) Dubbeldam, D.; Calero, S.; Maesen, T. L. M.; Smit, B. *Physical Review Letters* **2003**, *90*, art. no.

(9) Wang, Q. M.; Shen, D. M.; Bulow, M.; Lau, M. L.; Deng, S. G.; Fitch, F. R.; Lemcoff, N. O.; Semanscin, J. *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, *55*, 217.

(10) Yang, Q. Y.; Zhong, C. L. *Chemphyschem* **2006**, *7*, 1417.

(11) Garberoglio, G.; Skoulidas, A. I.; Johnson, J. K. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 13094.

(12) Millward, A. R.; Yaghi, O. M. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 17998.

(13) Calero, S.; Martin-Calvo, A.; Hamad-Gomez, S.; Garcia-Perez, E. *Chemical Communications* **2010**, *47*, 508.

(14) Martin-Calvo, A.; Garcia-Perez, E.; Castillo, J. M.; Calero, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 7085.



Juan José Gutiérrez Sevillano, natural de Bornos (Cádiz) es licenciado en Ciencias Físicas por la Universidad de Sevilla. Inició su actividad investigadora en la Universidad Pablo de Olavide en el marco del proyecto “Aplicación de Técnicas Computacionales en el Diseño de Nuevos Materiales Multifuncionales” (CTQ2007-63229). Actualmente realiza su tesis doctoral en el campo de la simulación molecular aplicada al estudio de materiales nanoporosos como zeolitas, MOFs y ZIFs . Esta investigación se lleva a cabo en el Departamento de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales de la Universidad Pablo de Olavide en Sevilla bajo la dirección de la doctora Sofía Calero. Ha realizado estancias en las Universidades de Manchester y de Amsterdam bajo la supervisión de los doctores F. Siperstein y D. Dubbeldam. Entre sus contribuciones a congresos, se puede citar la comunicación oral impartida en la XXXIII Reunión Ibérica de Adsorción “Adsorption and Diffusion of Propane and Propene in Pure Silica Zeolite ITQ-12”

Artículos Recientes Destacados

Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* (2010) 1-18. A. Kumari, S. Kumar Yadav y S. C. Yadav.

Los autores recogen en este artículo una revisión actualizada de la aplicación de sistemas nanoparticulados poliméricos en medicina terapéutica para combatir diversas enfermedades (cáncer, diabetes, malaria, etc.).

La aplicación de materiales nanoparticulados como vectores de moléculas terapéuticas parece ser ya un hecho. Los nanosistemas actúan como transportadores de estos compuestos facilitando y dirigiendo su difusión a través del organismo, además de contribuir a reducir la degradación del principio activo y en ocasiones mejorar sus propiedades terapéuticas. Las nanopartículas cargadas con fármacos pueden liberar dosis farmacológicamente efectivas del compuesto durante periodos prolongados de tiempo, evitando la toxicidad sistémica y reacciones de hipersensibilidad. El objetivo final que se persigue es proporcionar medicamentos más eficaces y seguros a un coste reducido.

En el campo de la liberación de fármacos, los poliésteres son los materiales más prometedores hasta la fecha debido a su biodegradabilidad y biocompatibilidad, siendo los más utilizados el ácido (poli)láctico, los copolímeros de ácido láctico y glicólico. La clave de estos materiales se basa en la biocompatibilidad de sus cadenas monoméricas, que los hace fácilmente asimilables por el organismo, además de su capacidad para encapsular varias moléculas de fármacos y sus propiedades de liberación prolongada.

Las estrategias para la incorporación de los fármacos en los sistemas nanoparticulados se basan en reacciones superficiales entre el sustrato nanoparticulado y el fármaco receptor, por lo que el control de las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de las nanopartículas es la clave para el desarrollo de estos sistemas basados en reconocimiento molecular, interacciones débiles (fisorción) o específicas (chemical grafting), etc.

El control preciso de la velocidad de liberación del fármaco pasa necesariamente por poseer un buen conocimiento del mecanismo de desorción, y de la naturaleza del sistema nanoparticulado. La liberación del fármaco se produce de manera rápida cuando está adsorbido en la superficie de las nanopartículas, o más lenta cuando el fármaco se encuentra atrapado en el interior de las mismas. De este modo se puede controlar la cinética de liberación en función de la topología del sistema nanoparticulado (cápsulas y vesículas, dendrímeros, esferas), o bien definir el tipo de liberación (pulsátil o sostenida) mediante la elección de la etapa limitante de la velocidad de desorción (difusión del fármaco en el polímero o presencia de estímulos específicos) o la naturaleza de la matriz polimérica.

Conchi Ania
Instituto Nacional del Carbón
(INCAR, CSIC, Oviedo)

Surface nano-architecture of a metal-organic framework, *Nature Materials*, 9 (2010) 565-571. R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata, y H. Kitagawa.

Los metal-organic frameworks (MOF) son materiales nano-estructurados cristalinos que en los últimos años han sido muy estudiados por su potencial aplicación en almacenamiento de gases, sensores, catálisis selectiva, reconocimiento molecular, etc. Sin embargo, su aplicación en nanotecnología está limitada por la dificultad de integrar los MOFs en la fabricación de los distintos dispositivos, como por ejemplo sensores, reactores a nivel de nanoescala o electrodos en pilas de combustible.

En este artículo se describe por primera vez la fabricación de una película cristalina (que los autores denominan NAFS-1) de un MOF sobre un soporte sólido mediante la combinación de las técnicas Langmuir-Blodgett (LB) y layer-by-layer (lbyl). Para ello, una disolución de la porfirina organometálica (bajo estudio) y piridina es dispersada sobre una disolución acuosa que contiene iones Cu^{2+} . Mediante la compresión de una barrera que barre la superficie de la disolución acuosa se obtiene una monocapa de la porfirina-piridina-cobre sobre dicha disolución. Esta monocapa puede ser transferida sobre un sustrato sólido al acercarlo lentamente sobre la superficie y luego separarlo (LB). A continuación, el sustrato con la monocapa es aclarado y sumergido en agua para retirar el exceso de material que no está formando la monocapa y, posteriormente, secado con N_2 (lbyl). Así se obtiene una película de espesor de una capa, y repitiendo el proceso, se

puede empaquetar el número de capas deseadas.

Los autores comprueban (mediante distintas técnicas espectroscópicas y difracción de rayos X) que las películas obtenidas presentan un gran orden estructural. La arquitectura molecular propuesta es que los motivos 2D (las monocapas formadas por la porfirina) se empaquetan mediante interacciones π - π entre los ligandos piridina, que se encuentran alineados paralelamente entre sí y perpendiculares a la monocapa formada por las porfirinas.

La película fabricada exhibe transiciones "gate opening" características de los MOFs, que consisten en cambios abruptos entre estructuras cristalinas abiertas y cerradas y que permiten la adsorción selectiva de gases y tienen aplicación como sensores y separación de gases o almacenamiento de gases a baja presión.

La estrategia de crecimiento de la película NAFS-1 presentada en este trabajo abre el camino para la fabricación de heteroestructuras ordenadas mediante empaquetamiento de distintos tipos de capas, que es de vital importancia para el diseño e integración de distintos materiales en dispositivos para el desarrollo de la nanotecnología.

Marta Haro
Instituto Nacional del Carbón
(INCAR, CSIC, Oviedo)

De *novoo* synthesis of metal-framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. Farha, Yazaydin, Eryazici, Malliakas, Hauser, Kanatzidis, Nature Chemistry, November 2010, Vol 2, p. 944-948

Los MOFs (Metal-Organic Frameworks) se postulan como materiales de gran potencial en diversos tipos de aplicaciones. Esto se debe a su gran diversidad y a la capacidad que tienen de, en muchos casos, modificar su estructura y composición sin perder con ello su estructura cristalina. Sin embargo, y pese a su prometedor comportamiento, es un hecho que aún resulta difícil, y en algunos casos incluso impracticable, el modificar de forma específica un MOF para su empleo en una aplicación particular.

En este artículo, se ha utilizado la simulación molecular para diseñar, sin partir de experimentos previos, un MOF con una serie de particularidades que lo hacen potencialmente interesante para aplicaciones industriales. Concretamente las simulaciones revelan que este MOF (que se ha denominado NU-100) presenta una elevada área superficial y gran capacidad para almacenar moléculas de pequeño tamaño.

Basándose en los resultados obtenidos en simulación, los autores han sintetizado y caracterizado este MOF de cobre, obteniendo un área BET de 6143 m²/g y una muy alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno (164 mg g⁻¹) y de dióxido de carbono (2315 mg g⁻¹) que coinciden con sorprendente precisión con los valores predichos por simulación.

El diseño del material se realizó *in silico* utilizando programas de visualización para caracterizar, en una primera

aproximación, su estructura, área superficial y capacidad de almacenamiento. Tras crear la estructura preliminar su geometría se refinó mediante un proceso iterativo auto-consistente de cálculos de optimización geométrica, que alcanzan su valor óptimo cuando las diferencias entre las dimensiones de dos celdas unidad consecutiva son menores a 0.001 Å.

La síntesis y caracterización de esta estructura se realizó en base a los resultados teóricos obtenidos. Posteriormente se determinaron el área superficial y las capacidades máximas de adsorción de hidrógeno y dióxido de carbono tanto a 77 como a 298 K. La estabilidad del NU-100 se determinó en primer lugar a partir de medidas TGA, en segundo lugar a partir de medidas de nitrógeno repetidas cinco veces de forma sistemática y en tercer lugar a partir de medidas de adsorción de hidrógeno repetidas de forma sistemática tres veces. Estas pruebas demostraron que el NU-100 puede llenarse y vaciarse con hidrógeno a 70 bar varias veces, si degradarse en el proceso.

El aspecto más interesante de este trabajo es sin duda el hecho de que por primera vez, un material diseñado única y exclusivamente con métodos computacionales ha podido sintetizarse posteriormente en el laboratorio y los valores de adsorción obtenidos por ambos medios concuerdan de una manera sorprendente.

Sofía Calero (Univ. Pablo de Olavide)

Adsorption for physisorption experiments: Selection and their physical properties.
Powder Technote 52, Quantachrome Instruments

Recientemente, la empresa Quantachrome Instruments ha publicado una nota técnica sobre el uso de la adsorción de gases en la caracterización de sólidos porosos. Esta nota hace hincapié en la importancia que tiene la selección de la temperatura a la cual se realiza el experimento de adsorción. En este sentido, la información obtenida del análisis difiere considerablemente cuando la temperatura es superior o inferior a la llamada temperatura crítica, para un adsorbato determinado. Si la temperatura seleccionada está por debajo del punto crítico del gas seleccionado, el proceso de adsorción proporciona información sobre el área superficial, distribución del tamaño de los poros, volumen de micro- y mesoporos, etc. Por el contrario, si la temperatura seleccionada es superior a la temperatura crítica, el proceso de adsorción solamente proporciona información sobre la capacidad de almacenamiento del material.

Tradicionalmente, la caracterización de sólidos porosos se ha llevado a cabo mediante la adsorción de gases a temperaturas sub-críticas, ej. N_2 a 77 K. Como bien se explica en la nota, a esas temperaturas resulta fundamental la medición de la presión de saturación del gas (P_0), dado que esta varía de forma exponencial con la temperatura. Variaciones de 0.2 K en la temperatura del baño criogénico del equipo de adsorción pueden dar lugar a variaciones en la presión de saturación de 20 torr, con la consiguiente incertidumbre en el análisis de los parámetros texturales. La medición del

valor de P_0 en el propio baño criogénico, durante el experimento de adsorción, resulta fundamental debido a que la temperatura del baño y, por tanto, la P_0 presenta importantes variaciones de unos laboratorios a otros. Factores como la presión atmosférica (debido por ejemplo a la altitud, y sirvan como ejemplo muchas ciudades sudamericanas donde se realizan los análisis de adsorción por encima de 2000 metros de altitud), o variaciones en las impurezas del baño criogénico provocan variaciones significativas en el valor de P_0 .

Por último, la nota propone la utilización de adsorbtivos alternativos al nitrógeno para complementar la caracterización en sólidos porosos. En este sentido, la adsorción de Ar a 87 K se propone como alternativa debido a que se eliminan las interacciones específicas adsorbato-adsorbente, debido al momento cuadrupolar del nitrógeno (especialmente problemático en zeolitas y MOFs), y debido a la mayor sensibilidad del Ar a la estructura microporosa del material (la ausencia de interacciones específicas hace que el llenado de los microporos con Ar tenga lugar a una mayor presión relativa, en comparación con el N_2 , evitándose de esta forma los problemas de equilibrio en poros pequeños (0.5- 1nm), normalmente observados en la adsorción de nitrógeno a 77 K).

Joaquín Silvestre Albero
Laboratorio de Materiales Avanzados
(Universidad de Alicante)

Tesis Doctorales

En los últimos meses se han defendido con éxito una serie de Tesis Doctorales desarrolladas en el ámbito de los materiales porosos. Los resúmenes que se incluyen a continuación son un claro indicativo de la pujanza de los temas relacionados con el desarrollo y la aplicación de los materiales porosos así como con el conocimiento intrínseco de los materiales.



TESIS DOCTORAL

Irene López Suárez

Grupo de Materiales Porosos Funcionales

Instituto Nacional del Carbón

2010



En este trabajo se han estudiado dos tipos de catalizadores de elevada área superficial (soportados y no soportados) para la oxidación selectiva de monóxido de carbono en presencia de hidrógeno. Este proceso es en la actualidad el más sencillo y eficaz para disminuir la concentración de CO residual de las corrientes de hidrógeno que alimentan las pilas de combustible de membrana polimérica, evitando así el envenenamiento del catalizador que se encuentra en el ánodo de dicha pila. Los óxidos no soportados ($\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$, CuMn_2O_4 , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}$) se han obtenido mediante un método propio de co-precipitación confinada en

Síntesis de catalizadores basados en óxidos de metales de transición para la oxidación preferencial de monóxido de carbono en corrientes de hidrógeno

Autora Irene López Suárez

Directores Gregorio Marbán, Teresa Valdés-Solís

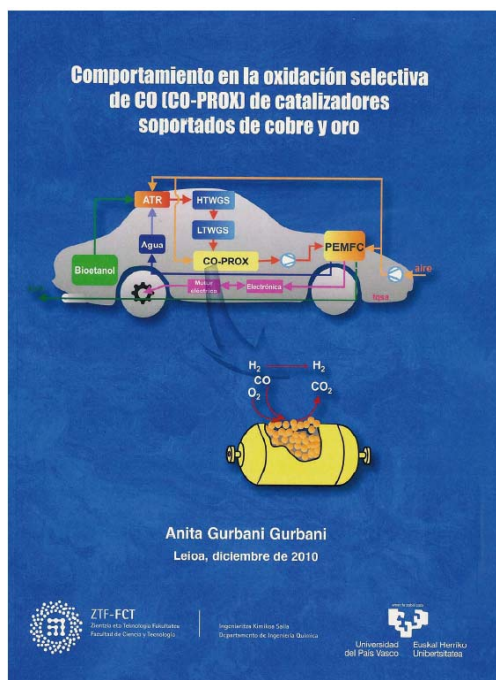
Fecha y lugar de defensa 2 de Diciembre de 2010 de Universidad de Oviedo

Calificación Sobresaliente cum Laude

Contacto tvaldes@incar.csic.es

Palabras clave PROX, CO, H₂, cobalto, cobre, nanocatalizador

hidrogeles de sílice (SACOP), mientras que los óxidos soportados en mallas metálicas de acero (Co_3O_4) se han sintetizado por la técnica de evaporación inducida de amoníaco. La actividad catalítica de los compuestos obtenidos se ha analizado en dos dispositivos experimentales distintos. Ambos tipos de catalizadores presentan elevada actividad catalítica y los de cobalto además, una elevada estabilidad en las condiciones de reacción PROX.



Comportamiento en la oxidación selectiva de CO (CO-PROX) de catalizadores soportados de cobre y oro

Autora

Anita Gurbani Gurbani

Directores

José Luis Ayastuy Arizti

Miguel Ángel Gutiérrez Ortiz

Fecha y lugar

14 de Enero de 2011

de defensa

Universidad del País Vasco

Calificación

Sobresaliente cum Laude

Contacto

joseluis.ayastuy@ehu.es

Palabras clave

PROX, CO, H₂, cobre, oro, catálisis

La reacción de oxidación preferencial de CO (CO-PROX) es la última etapa en el proceso de producción de H₂ a bordo del vehículo para su uso como combustible en las pilas PEM.

En este trabajo, se han preparado varios grupos de catalizadores, basados en cobre y en oro, y soportados sobre diversos óxidos reducibles. En los catalizadores basados en cobre, se han optimizado el contenido en cobre, la composición del soporte y el método de preparación. Los catalizadores basados en oro se han preparado soportados sobre óxido de hierro, y sobre óxidos mixtos cerio-zirconio; en el primer caso, se ha estudiado y optimizado la temperatura de

calcinación, y en el segundo caso, se ha optimizado la composición del soporte. Los catalizadores con alta capacidad redox presentan mayor actividad en la reacción CO-PROX.

Se ha comprobado que los catalizadores de cobre son muy activos para la oxidación preferencial de CO, siendo el CeO₂ el mejor de los soportes estudiados y el método de impregnación húmeda el más apropiado para la síntesis del catalizador. Los catalizadores basados en oro también muestran una actividad moderada.

Los datos cinéticos se ajustan a una ecuación de velocidad de tipo Liu-Flytzani-Stephanopoulos.



Retención de mercurio en cenizas volantes

Autora Patricia Abad Valle
 Directoras M. Rosa Martínez Tarazona y M. Mercedes Díaz Somoano
 Fecha y lugar de defensa 17 de Diciembre del 2010, Universidad de Oviedo
 Calificación Sobresaliente cum Laude
 Contacto pativ@terra.es
 Palabras clave mercurio, cenizas volantes, retención, oxidación

El mercurio y sus compuestos son especies altamente tóxicas que se caracterizan por su volatilidad y por su persistencia en el medio ambiente, siendo la combustión de carbón en las centrales térmicas la principal fuente de emisión antropogénica. Se han estudiado varias alternativas para reducir las emisiones de mercurio en las plantas de combustión de carbón. Sin embargo, aún no se ha encontrado una tecnología para el control de mercurio eficaz y de bajo coste. Este trabajo se ha centrado en el aprovechamiento de las cenizas volantes, residuo sólido generado en el propio proceso de combustión, para la eliminación de las especies gaseosas de mercurio. El objetivo planteado ha sido identificar los factores y mecanismos que intervienen en la interacción mercurio-ceniza volante para conseguir una retención más eficaz de este elemento en los sistemas de captura de partículas. Para ello se construyó un dispositivo experimental a escala de

laboratorio donde se estudió la capacidad de retención y oxidación de mercurio elemental en fase gas que poseían diferentes cenizas volantes. Se estudiaron 5 cenizas volantes de muy distinta procedencia y se ensayaron diferentes atmósferas gaseosas. Los resultados obtenidos indican que la materia carbonosa de la ceniza interviene significativamente en el mecanismo de retención de mercurio, mientras que las especies gaseosas presentes en la atmósfera modifican su retención, ya que pueden interaccionar con la superficie de la ceniza y con las especies de mercurio. Aunque la posibilidad de que se produzca una condensación del mercurio gaseoso no puede ser descartada, los resultados de oxidación de mercurio, complementados con la estabilidad de las especies retenidas en la ceniza y las diferencias en la capacidad de retención observadas, señalan hacia una interacción mercurio – ceniza volante de tipo químico.

Si quieres que tu Tesis aparezca en esta sección manda un correo a: tvaldes@incar.csic.es

Curiosidades Científicas

En el número anterior iniciamos esta sección con un acercamiento a tres de los autores más citados en nuestro trabajo, ocultos bajo el acrónimo BET. En este número revisamos la biografía de Paul Emmett

Los autores de la ecuación de B.E.T.: Emmett

José B. Parra

Departamento de Procesos Químicos en Energía y Medio Ambiente

Instituto Nacional del Carbón (INCAR, CSIC), Oviedo, España

jbparra@incarcsic.es

Paul Emmett nació en 1900 en Portland, Oregón. Su padre era trabajador del ferrocarril y su madre trabajaba como cocinera para la compañía, lo cual implicó frecuentes desplazamientos en la juventud de Emmett y que durante algún tiempo vivieran en un vagón de tren. Estudió en la Portland's Washington High School donde conocería al también estudiante Linus Pauling, con el que mantendrá una larga amistad a lo largo de su vida. En 1922 obtiene el Bachelor Science en Chemical Engineering en el Oregon Agricultural College (posteriormente la Oregon State University).

Comienza su tesis doctoral en el California Institute of Technology (CalTech), en el campo de la catálisis heterogénea. En 1923 su amigo Linus Pauling se inscribe también en el programa de doctorado de la Caltech. Durante un año viven en el mismo apartamento, junto con la madre de Emmett; de hecho, ambos tienen horarios tan distintos que comparten la misma cama (Pauling solía acostarse a las 3 am, hora a la que Emmett se levantaba).

En 1925 publican conjuntamente un artículo en el *Journal of the American Chemical Society* sin la participación de ningún doctor. Claro que para entonces Pauling ya había publicado cinco

artículos (dos en solitario). En 1925 Emmett presenta su Tesis Doctoral y obtiene un puesto como profesor en el Oregon Agricultural College.

En 1926 se traslada al US Agriculture's Fixed Nitrogen Research Laboratory en Washington donde permanecería durante once años. También trabajó como Profesor en la George Washington University. Durante este tiempo, sus investigaciones se centraron en el estudio de la cinética y el mecanismo de la síntesis de amoníaco, que sigue siendo válido actualmente. Emmett era un organizador brillante y un intenso competidor. Era un excepcional escritor y un orador brillante y el principal responsable de la publicidad del método BET.

En 1937 acepta el puesto de Profesor y Jefe del Chemical Engineering Department en la John Hopkins University, donde permanece hasta 1943. En este año se involucra en el proyecto Manhattan, donde trabaja, junto con otros investigadores en el proceso de obtención del hexafluoruro de uranio, compuesto necesario para separar los isótopos de este metal y fabricar la bomba atómica. En 1944 deja el Proyecto Manhattan y se traslada a Pittsburgh en Pensilvania a trabajar en el Mellon Institute la

Petroleum Refining Fellowship, donde permanecerá más de diez años.

En esta época trabajó fundamentalmente en estudios mecanísticos de reacciones, introduciendo el uso de radioisótopos como una herramienta para estudiar mecanismos de reacciones catalíticas. Este y otros métodos los aplicó para conocer mejor el mecanismo del proceso catalítico Fischer-Tropsch, empleado para sintetizar subproductos sintéticos sustitutivos del petróleo.

En 1955 vuelve a la Universidad Johns Hopkins, donde continua investigando en temas semejantes al trabajo realizado en el Mellon Institute. En 1971 se retira de la Johns Hopkins con el nombramiento de Profesor Emérito y

acepta el puesto de Profesor Visitante en la Portland State University, donde permanece hasta su fallecimiento en 1985 a la edad de 84 años.

En 1968 fallece su primera esposa y en 1976, y por tanto a la edad de 75 años, contrae matrimonio con una hermana de Linus Pauling, a la que había conocido hacía unos 50 años.

Recibió numerosos premios y condecoraciones, tanto en los Estados Unidos de América como en otras naciones. En octubre de 1964 asiste al Congreso de Catálisis celebrado en Madrid y es nombrado Consejero de Honor del CSIC según figura en las Memorias del Consejo entre los años 1968 y 1972.

En el próximo número de la revista, la **T**, Edward Teller.

Reseñas de Congresos

RESEÑA. XXXV Reunión Ibérica de Adsorción (Lisboa, Portugal, 8-10 Septiembre de 2010).

Por Julián Garrido (Presidente del Grupo Especializado de Adsorción de la RSEQ)



La XXXV Reunión Ibérica de Adsorción - congreso del Grupo Especializado de Adsorción de las RSEQ- se ha celebrado en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Lisboa durante los días 8-10 de septiembre de 2010. El evento ha reunido a cerca de 100 investigadores de España y Portugal en torno a estudios sobre ciencia y tecnología del fenómeno de adsorción. Los trabajos se distribuyeron en 7 sesiones: i) Adsorción a elevada presión; ii) Adsorción de metales; iii) Preparación y caracterización de adsorbentes; iv) Catálisis heterogénea soportada; v) Adsorción de fármacos y biomoléculas; vi) Fundamentos de adsorción; y, vii) Preparación de materiales de carbono. En total se presentaron 25 comunicaciones orales y 55 en paneles. La primera conferencia plenaria fue impartida por el Dr. Carlos

Moreno Castilla de la Universidad de Granada. En ella presentó la importancia de la química superficial de los materiales y sus implicaciones en los procesos de adsorción. La segunda plenaria corrió a cargo del Dr. Morris de la School of Chemistry de la Universidad de St. Andrews, quien nos habló de la adsorción y almacenamiento de gases de interés médico en sólidos porosos.

El comité científico, constituido igualmente por investigadores de España y Portugal pertenecientes a la institución universitaria de ambos países y a investigadores del CSIC, lo conformaron los doctores: Peter Carrott, Ana Paula Carvalho, José Luis Figueiredo; Julián J. Garrido, José María Guil, Manuel Lemos, José Parra, Joao Pires (presidente del comité organizador), Alirio Rodrigues y Juan Manuel Tascón.



En la Asamblea General del Grupo Especializado de Adsorción, se procedió a la presentación al número cero de la revista del grupo (Materiales en Adsorción y Catálisis); ésta nace con la vocación de servir de medio de información y nexo de unión entre los socios del grupo. Igualmente, se procedió a la renovación parcial de la

Junta directiva. El Dr. Joao Pires sustituyó a Dr. José Luis Figueiredo como Vicepresidente Portugués del Grupo, además de los nuevos vocales: Dra. María Ángeles Ferro (Universidad de Granada), Dra. Concepción O. Ania (INCAR, CSIC), el Dr. Enrique Castellón (Universidad de Málaga).

Agenda de Actividades

Congresos a la vista

Estos son algunos de los congresos que se celebrarán en los próximos meses. Si vais a asistir a alguno de ellos os agradeceríamos que nos enviaseis una breve reseña del mismo.

El próximo mes de marzo tendrá lugar la conferencia **Hybrid Materials 2011** (Estrasburgo, marzo 2011). El simposio C se dedica íntegramente a Materiales Porosos Funcionales.



El primer simposio internacional **Colloids and Materials 2011** se celebrará en mayo en Ámsterdam. La información detallada está disponible en la página web del congreso www.colloidsandmaterials.com



La primera semana de Junio se celebrará la novena edición del simposio **Characterization of Porous Solids** (Dresde, Alemania). Se abordarán los avances sobre técnicas y métodos de caracterización de sólidos porosos, como herramienta indispensable para el diseño de materiales.



La información sobre el programa científico está disponible en www.dechema.de/cops

Congresos a celebrar próximamente

Aún está abierto el plazo de envío de resúmenes para participar en estos congresos.

School

Adsorption on Porous Materials

J. Heyrovský Institute of Physical chemistry
Academy of Sciences of the Czech Republic

Prague, March 14-15, 2011

Los días 14 y 15 de Marzo de 2011 se celebrará en Praga (República Checa) la escuela "Adsorption on Porous Materials" organizada por el instituto de físico-química "J. Heyrovsky" y la Academia de las Ciencias de la República Checa. La escuela tratará de instruir a los jóvenes investigadores en los principios físicos y químicos de la adsorción, así como el uso de la adsorción en la caracterización de sólidos porosos. Entre los

conferenciantes invitados destacan expertos del área de adsorción como Matthias Thommes, de la empresa Quantachrome Instruments (USA) y Philip Llewellyn, director del grupo de “Matériaux Divisés” de la Universidad de Aix-Marseille (Francia). Para más información visitar la página web del evento: <http://www.jh-inst.cas.cz/~adsorption2011/>.



Desde el jueves 9 de Junio hasta el domingo 12 de Junio de 2011 (justo a continuación del COPX-2011, www.dechema.de/cops 5-8 Junio, Dresde) se celebrará en la isla griega de Rhodes el segundo workshop internacional NAPEN 2011 (Nanoporous Materials for Environmental and Energy Applications). Esta conferencia está promovida por tres redes de excelencia europeas, IDECAT, en el área de catálisis, NANOMEMPRO, en el área de membranas e INSIDEPORES, en el área de adsorción. Entre los temas de interés de este workshop se encuentra la síntesis de nuevos materiales porosos, así como sus aplicaciones en el almacenamiento de energía y en el tratamiento de la contaminación. Más información en la página web: <http://www.napen2011.com/>.

También en el mes de junio se celebrará en Gijón el 18th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMAMAM 2011). En esta conferencia se estudian aspectos relacionados con materiales metaestables, amorfos o nanoestructurados, desde la síntesis y caracterización hasta el estudio de sus propiedades y potenciales aplicaciones tecnológicas. La información de la conferencia está disponible en la página web: <http://www.ismanam2011.com/> y el envío de resúmenes está abierto hasta el 10 de marzo.



Zaragoza acogerá a finales de Junio HYCELTEC 2011 (<http://hyceltec2011.litec.csic.es>), el III Simposio ibérico de hidrógeno, pilas de combustible y baterías avanzadas así como la Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (<http://secat2011.unizar.es/>)





La primera semana de Julio de 2011 (3-7 de Julio) tendrá lugar en Valencia el 5º Congreso Internacional de la Federación Europea de Zeolitas. La conferencia versará sobre la síntesis de sólidos porosos (zeolitas y aluminofosfatos, MOFs, materiales mesoestructurados, sólidos porosos híbridos, etc.), la caracterización avanzada de estos sólidos y su aplicación en campos como la catálisis, separación y almacenamiento de

gases, membranas, etc. Se puede encontrar más información en la página web: <http://www.feza2011.com/>.

A finales de Julio se celebrará en Valencia la XXXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química.

El programa aún no está disponible pero uno de los microsímpos está destinado a la Catálisis.



La 4ª Conferencia internacional en Carbones para Almacenamiento/Conversión de Energía y Protección Ambiental (CESEP'11) se celebrará en Vichy, Francia entre el 25 y el 29 de septiembre de 2011. Esta conferencia centrada en el carbón tiene entre sus intereses la adsorción de contaminantes en fase gas y la utilización de carbono como catalizador o soporte de catalizadores. El plazo de envío de resúmenes cortos finaliza el 28 de febrero. <http://www.cesep2011.org/welcome.html>



Si asistes a alguno de estos congresos, u otros en nuestro campo común de interés, no olvides mandarnos tus reseñas.

Año Internacional de la Química 2011



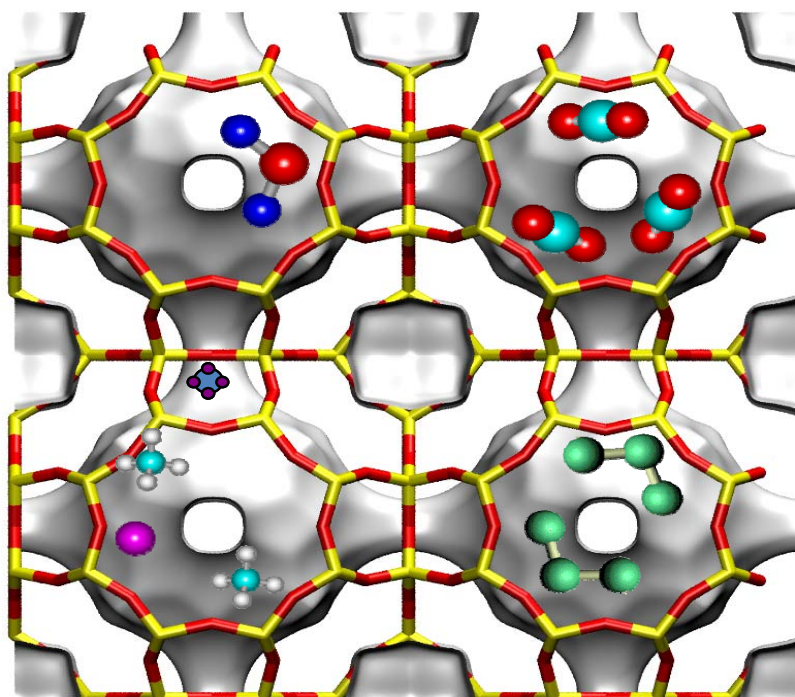
Este año 2011 es el Año Internacional de la Química con el lema “La Química: nuestra vida, nuestro futuro”. La inauguración oficial del mismo se llevó a cabo el 8 de febrero en la sede central del CSIC, con una gran afluencia de público. Este acto contó con la presencia de destacados representantes políticos, como la ministra de Ciencia e Innovación, Cristina Garmendia, o el ministro de Educación, Ángel

Gabilondo y el Vicepresidente Primero del Gobierno Alfredo Pérez Rubalcaba, químico de formación. También ha habido una presencia destacada de representantes del mundo de la Química, como Carlos Negro (presidente del Foro Química y Sociedad y Presidente de la Asociación Nacional de Químicos de España), Luis Oro (presidente de la Asociación Europea de Ciencias Químicas y Moleculares), Reyes Jiménez (presidente de la Conferencia Española de Decanos de Química) o Nazario Martín (presidente de la Real Sociedad Española de Química), así como el presidente del CSIC, Rafael Rodrigo. Todos ellos han destacado la importancia de la ciencia química como una de las que garantizan nuestro bienestar. El objetivo de esta celebración del Año Internacional de la Química es poner en valor, divulgar y hacer llegar a la ciudadanía todo el potencial que la ciencia química y las investigaciones en este campo tienen para el desarrollo del bienestar en nuestra vida y en nuestro futuro, tal y como señala su lema.

En la página web www.quimica2011.es se recoge información sobre esta celebración así como numerosos recursos para divulgar la química y limpiar el imaginario colectivo de la connotación negativa que a menudo acompaña a la química.

¿Cómo colaborar y enviar artículos a la revista?

Estamos abiertos a cualquier colaboración y participación en nuestra revista. Puedes enviarnos artículos propios, reseñas, anuncios, sugerencias, o simplemente comunicarnos cualquier acontecimiento o noticia que consideres de interés. Para ello puedes ponerte en contacto directamente con el equipo editorial a través del correo electrónico.



Editores

Conchi Ania, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Oviedo.
conchi.ania@incar.csic.es

Sofía Calero, Universidad Pablo de Olavide, Sevilla.
scalero@upo.es

Joaquín Silvestre-Albero, Universidad de Alicante.
joaquin.silvestre@ua.es

Teresa Valdés-Solís, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Oviedo.
tvaldes@incar.csic.es