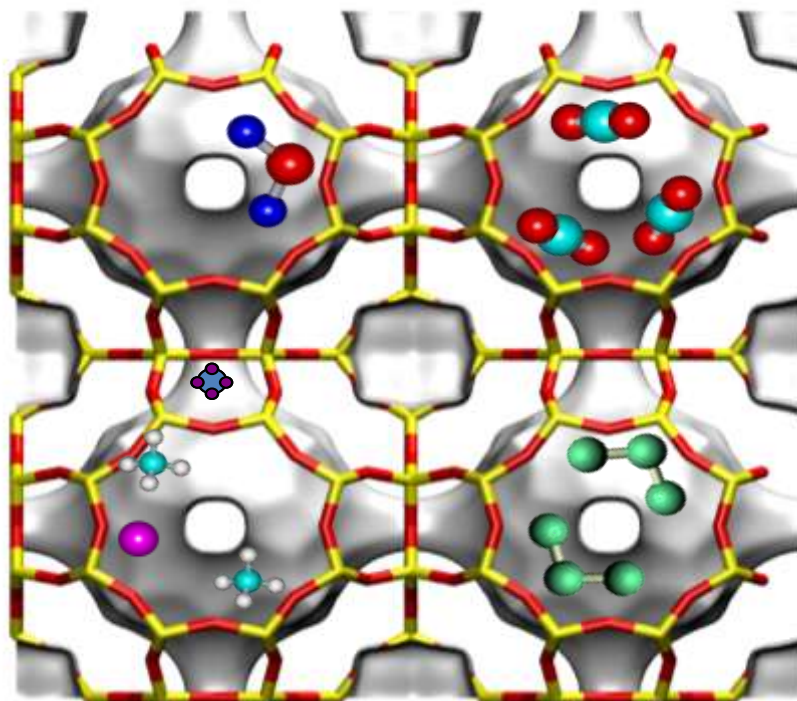


# Materiales en Adsorción y Catálisis

Revista del Grupo Especializado de Adsorción de la RSEQ

*Número 0. Septiembre 2010*



## Editores

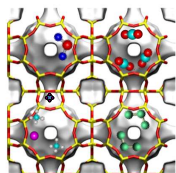
Conchi Ania, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Oviedo.  
conchi@incar.csic.es

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

Revista del Grupo Especializado de Adsorción de la RSEQ

## Índice

<b>Editorial</b> .....	4
<b>Artículo</b>	
Problemas más habituales en el uso de la adsorción física como técnica de caracterización de sólidos porosos, por Francisco Rodríguez-Reinoso (Universidad de Alicante) .....	5
<b>Espacio Predoc</b>	
Aprovechamiento de residuos sólidos de empresas de curtición mediante procesos termoquímicos: preparación de adsorbentes para aplicaciones medioambientales, por Roberto Rodríguez Gil (Instituto Nacional del Carbón, Oviedo).....	16
<b>Artículos Recientes Destacados</b>	
Membranas basadas en MOFs: elevado potencial, ¿futuro brillante? Angew. Chem Int. Ed. 49 (2010) 1530-1532, J. Gascón, F. Kapteijn.....	20
Materiales compuestos sílice-carbono empleando surfactantes como precursor de carbono, Micropor. Mesopor. Mat., 134 (2010) 165-174, P. Valle-Vigón, M. Sevilla, A.B. Fuertes.....	20
¿Es posible identificar de forma aislada la posición de cada uno de los átomos en una zeolita? Nature Nanotechnology, 5 (2010) 506-510, V. Ortalan, A. Uzun, B.C. Gates, N.D. Browning .....	21
<b>Tesis Doctorales</b>	
Carvões activados a partir da cortiça. Avaliação das potencialidades para tratamento e análise de águas contaminadas. Ana Sofia Mestre Hormem, Universidade de Lisboa. ....	23
Molecular Simulations in Microporous Materials, Juan Manuel Castillo Sánchez, Delft University of Technology.....	24
Transport And Accessibility In Zeolites And Metal-Organic Frameworks, Elena García Pérez, Universidad Pablo de Olavide (Sevilla). ....	25
Efecto promotor del Titanio en catalizadores de Pt en la combustión de etanol. Ana María Silvestre Albero, Universidad de Alicante.....	26
<b>Reseñas de Congresos</b>	
10 <sup>th</sup> International Conference on Fundamentals of Adsorption FOA-10.....	27
CECAM Workshops. Gas separation and gas storage using porous materials y Computational Carbon Capture.....	29
<b>Curiosidades Científicas</b>	
Los autores de la ecuación de B.E.T.: Brunauer por José B. Parra (Instituto Nacional del Carbón, Oviedo).....	31
<b>Agenda de Actividades</b> .....	33
<b>Novedades Tecnológicas</b> .....	35
<b>Bolsa de Trabajo</b> .....	35

## Editorial

¿Cómo surge la idea de una nueva revista? ¿Cuáles son las motivaciones para, partiendo de una serie de intereses comunes, crear un espacio de divulgación científica que pueda llegar a un amplio espectro de potenciales lectores?

A los editores de esta revista, los primeros lectores de la misma, nos une el interés por los materiales y sus aplicaciones en ámbitos muy diversos que se relacionan fundamentalmente con las áreas de adsorción y catálisis. Siendo miembros del grupo Especializado de Adsorción de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ), a menudo hemos echado en falta un medio de comunicación donde se recoja información relevante en esta área, tanto artículos de revisión de conceptos y puesta al día, como un vistazo a la literatura más reciente, que nos permita mantener una visión global de hacia dónde avanza la ciencia que nos concierne.

Por este motivo nos hemos decidido a iniciar esta actividad editorial. El principal objetivo será el de favorecer la divulgación de las actividades de investigación que nos interesan de primera mano y potenciar el acercamiento y la colaboración entre los distintos grupos de investigación con los que compartimos inquietudes científicas. Esta revista también pretende implicar a los investigadores predoctorales en la difusión de sus resultados desde el inicio de su carrera, y a la vez convertirse en un foro donde sea posible ofrecerles expectativas de futuro a través de ofertas de trabajo, propuestas para estancias cortas o

búsqueda de alianzas para estancias postdoctorales.

Sabemos que solo con nuestra voluntad no es suficiente, y que para lograr los objetivos que perseguimos con esta aventura editorial necesitamos vuestra participación. Los lectores sois el corazón de la revista sin quienes todo esto no tendría sentido, y el motor que nos hace trabajar para ofrecer un medio de comunicación interesante y dinámico. Pero para construir un proyecto que merezca realmente la pena debemos involucrarnos todos. Esperamos contar no solo con vuestro apoyo sino con vuestra participación; todos vuestros comentarios, sugerencias, propuestas y críticas son bienvenidos.

El contenido de la revista incluirá artículos cortos de investigadores o grupos de investigación sobre temas de interés actual, junto con una sección predoctoral dedicada a los más jóvenes, en la que esperamos animarles a escribir en unas pocas líneas qué es lo que están haciendo y por qué. También se incluirán en la revista informaciones sobre reseñas de congresos, tesis o premios, un repaso a la agenda de actividades científicas y novedades tecnológicas relacionadas con el diseño y caracterización de materiales y sus aplicaciones en el campo de la adsorción y catálisis, así como información acerca de ofertas de empleo, propuestas de colaboración, búsqueda de socios para proyectos.

Esperamos que encontréis interesante este primer número y que esto os anime a participar en números posteriores.

*El equipo editorial*

## Artículo

**Francisco Rodríguez-Reinoso** es Licenciado en Química por la Universidad de Granada (1964) y Doctor en Ciencias Químicas por la citada universidad (1967). En su larga trayectoria como investigador el Prof. Rodríguez Reinoso ha tenido un papel muy



destacado en el campo de los materiales estructurados de carbono y materiales compuestos. En concreto, en las últimas cuatro décadas el trabajo del Prof. Rodríguez-Reinoso se ha centrado en la síntesis y caracterización de materiales de carbono preparados principalmente a partir de precursores lignocelulósicos y residuos de petróleo, así como su aplicación en procesos de adsorción y separación de gases, almacenamiento de gases y de energía, y como soporte de catalizadores heterogéneos. Esa fructífera trayectoria queda reflejada en los más de 300 artículos publicados en revistas internacionales de elevado índice de impacto así como en las más de 50 tesis doctorales dirigidas. Paralelamente, en los últimos años esa exitosa trayectoria científica ha sido

reconocida a nivel internacional mediante la concesión de dos importantes premios como son el “Japan Carbon Award for Life-time Achievement” (2008) y el reciente “SGL George Skakel Memorial Award” (2010). Actualmente, el Prof. Rodríguez-Reinoso es Catedrático de la Universidad de Alicante y miembro del grupo “Laboratorio de Materiales Avanzados (LMA)” de la citada universidad.

### **Problemas más habituales en el uso de la adsorción física como técnica de caracterización de sólidos porosos**

Francisco Rodríguez-Reinoso,  
Laboratorio de Materiales Avanzados  
Universidad de Alicante. España  
<http://www.ua.es/grupo/lma>  
[reinoso@ua.es](mailto:reinoso@ua.es)

#### **1. Introducción**

La interacción sólido-gas, como caso particular de una reacción sólido-fluido, suele dar lugar a la formación de un nuevo compuesto, con destrucción de la red del sólido inicial. Tal es el caso de un metal, por ejemplo aluminio, que reacciona con oxígeno para dar el óxido de aluminio. Sin embargo, la interacción sólido-gas puede ocurrir

por otras vías diferentes, en las que la red del sólido solo es ligeramente alterada: absorción, cuando el gas penetra en el seno del sólido; adsorción, cuando el gas permanece en la superficie del sólido.

La adsorción en un sólido se define como el enriquecimiento de uno o más componentes de un fluido (gas o líquido) en la región entre las dos fases, la interfase [1]. Dado que la

coordinación del átomo en la superficie es menor que en el seno del sólido, tendrá valencias libres que pueden interactuar con las moléculas que se le acerquen. Esta interacción puede considerarse como una reacción química porque se producen cambios, a veces drásticos, de la molécula. En este caso al proceso de adsorción se llama quimisorción (adsorción química). Hay otro tipo de adsorción, la física (a veces llamada por equivalencia fisorción), que es debida a fuerzas intermoleculares del tipo de Van der Waals, como las que existen entre las moléculas de un gas en estado líquido. Cuando la atracción es entre moléculas no polares son las fuerza de dispersión las que actúan, pero las fuerzas pueden incluir la atracción electrostática en el caso de moléculas con momento dipolar permanente y atracción dipolar inducida con moléculas polarizables. La adsorción física es el resultado de estas fuerzas entre moléculas y la superficie del sólido, cuando la atracción ocurre sin que la molécula se altere significativamente.

La fortaleza de la adsorción física está claramente relacionada con las propiedades físicas de las especies que se adsorben. Así por ejemplo, la adsorción de gases inertes como argón, nitrógeno, etc. será débil y detectable solo a baja temperatura, mientras que la adsorción de agua, benceno y moléculas polarizables será más fuerte y observable a temperaturas cercanas a la ambiente. Por otra parte, la adsorción física dependerá muy poco de la naturaleza química del sólido, lo que es muy importante a la hora de utilizarla para la caracterización de un sólido dado.

La adsorción física se distingue claramente de la quimisorción y los criterios más importantes que se

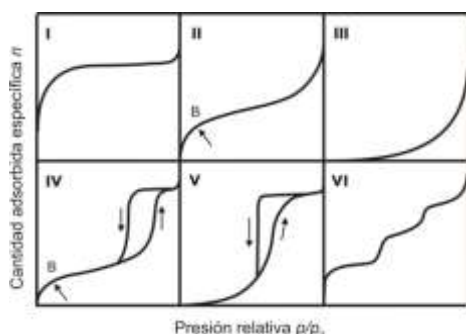
pueden utilizar para la distinción se pueden resumir en los siguientes: i) la adsorción física es no específica mientras que la quimisorción es específica; ii) la entalpía de adsorción, que suele ser de 8 a 20 kJ/mol en la adsorción física y 40-600 kJ/mol en la quimisorción; iii) la energía de activación es prácticamente nula en la adsorción física y puede ser importante en la química; iv) la temperatura de adsorción, que es normalmente baja en la adsorción física (depende del punto de ebullición del gas) pero depende de la energía de activación en la química; v) el número de capas adsorbidas, que es solo uno en la adsorción química, mientras que la adsorción en multicapa es normal en la física. No obstante, la separación de los dos procesos no es tan fácil como pueda parecer de estas diferencias, ya que hay multitud de casos intermedios.

## **2. Adsorción física.**

### *2.1. Isotermas de adsorción*

Cuando una cantidad de gas llega a la superficie de un sólido previamente limpio, parte del gas se adsorbe en la superficie y parte queda sin adsorber. La relación, a temperatura constante, entre la cantidad de gas adsorbido y la presión a la que está en equilibrio se denomina isoterma de adsorción. La medida de la cantidad adsorbida se puede hacer volumétrica (manométrica) o gravimétricamente; en el primer caso se determina a partir de la disminución de la presión del gas -a volumen constante- al ponerse en contacto con el sólido y en el segundo caso a partir del aumento de peso del adsorbente. La isoterma de adsorción es el reflejo de la interacción de la superficie del sólido con las moléculas de gas y suministra una información muy importante sobre el área

superficial del sólido, así como de la porosidad del mismo. Para facilitar la comparación de resultados la IUPAC definió el tamaño de los poros como: i) microporos si las dimensiones son inferiores a 2 nm; ii) mesoporos si las dimensiones están entre 2 y 50 nm; y iii) macroporos si las dimensiones son superiores a 50 nm.



**Figura 1.** Representación de los seis tipos de isothermas de adsorción de gases definidos por la IUPAC [2].

Los tipos más usuales de isothermas de adsorción son seis (Figura 1). El tipo I (que sería propio de un proceso de quimisorción, en el que una vez adsorbidas las moléculas en la superficie del sólido formando una monocapa, no hay adsorción posterior) es característico de la adsorción física en sólidos microporosos como carbones activados, zeolitas, etc. La adsorción tiene lugar a presiones relativas muy bajas, como consecuencia del incremento del potencial de adsorción causado por la proximidad de las paredes del poro. El tramo paralelo al eje de presiones representa el volumen total de poros y muestra la ausencia de poros de dimensiones superiores. El tipo II corresponde a la adsorción en sólidos no porosos y se muestra la formación de la monocapa adsorbida (cerca del punto B) y la formación posterior de la multicapa, cuyo espesor aumenta con la presión. Cuando la presión alcanza la presión de

saturación la capa adsorbida se corresponde con la del líquido. El tipo III corresponde al caso de una interacción muy débil entre el sólido y el gas y es poco frecuente (es el encontrado en el caso de adsorción de agua en carbón activado). El tipo IV está muy relacionado con el tipo II y la presencia del ciclo de histeresis (la desorción no coincide con la adsorción) muestra la presencia de mesoporos, cuyo llenado se produce por condensación capilar. El tipo V está relacionado con el III de la misma forma que el IV lo está con el II. El tipo VI, aunque raro, se encuentra en sólidos en los que la adsorción tiene lugar capa a capa porque la superficie es energéticamente muy homogénea.

## 2.2 Caracterización de la porosidad

La simple observación de una isoterma de adsorción-desorción proporciona una idea muy aproximada de la porosidad del sólido, porque refleja la interacción del adsorbido con la superficie y los poros del sólido. Sin embargo, esto requiere práctica, por lo que se puede afirmar que la isoterma de adsorción se utiliza fundamentalmente para la determinación del área superficial, el volumen de poros e incluso la distribución de los tamaños de poro. Para la determinación del área superficial es necesario calcular la llamada capacidad o volumen de monocapa, valor que simplemente se multiplica por el área ocupada por cada molécula adsorbida. Existen muchas formas de interpretar la isothermas de adsorción para calcular el volumen de monocapa, pero la más conocida es la de BET, que se aplica normalmente a la adsorción de nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$  (datos de la isoterma comprendidos en el intervalo de presiones relativas 0.05-



0.30), tomando el valor del área de la molécula adsorbida como  $0.162 \text{ nm}^2$  [3]. Dado que la determinación de la monocapa es difícil en sólidos microporosos, en los que la adsorción está distorsionada por el alto potencial de adsorción en poros pequeños, la validez del área BET es dudosa, por lo que es recomendable utilizar el término "área equivalente" o "área aparente". Esto significa que el volumen adsorbido equivalente a la monocapa es convertido en área, como indicativo de la capacidad adsorbente del sólido, algo que suele ser lo habitual en los fabricantes y usuarios de adsorbentes como el carbón activado. El uso de métodos alternativos como el método t, método  $\alpha_s$ , etc. puede ser recomendable en muchos sólidos [1].

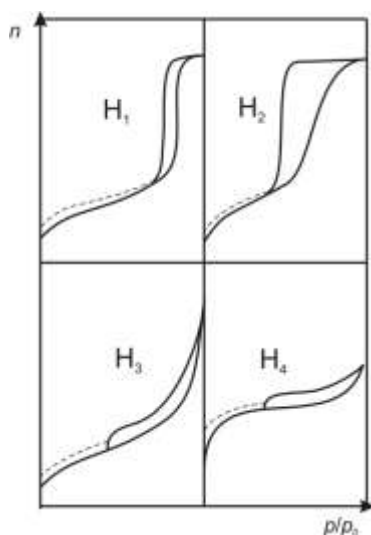
El caso de los sólidos microporosos merece una atención especial porque el llenado de los microporos tiene lugar a bajas presiones relativas, por la exaltación de la interacción sólido-gas debida a la proximidad de las paredes del poro, y no por condensación capilar. En el caso de un microporo de 1.2 nm de diámetro el llenado a bajas presiones relativas significa que el gas condensa en el interior de forma parecida al líquido, lo que correspondería a la formación de tres capas de nitrógeno, por ejemplo (la dimensión cinética de la molécula de nitrógeno es 0.364 nm). Si este valor se convierte en área, está claro que excede al valor real de área de la pared interior del poro cilíndrico, pues la capa interna no toca la superficie del poro (ahora se puede entender mejor la recomendación del uso de los términos equivalente o aparente). En el caso de sólidos microporosos, más que el área superficial lo que interesa es conocer el volumen o la capacidad de adsorción de los microporos (en algunos

adsorbentes comerciales como los carbones activados esta capacidad puede ser superior al 90% de todo el sólido). Para su cálculo se pueden utilizar diferentes métodos:  $\alpha_s$ , Dubinin-Radushkevich, preadsorción de n-nonano, etc. La distribución de tamaños de microporo se puede calcular mediante el uso de diferentes modelos aplicados a la isoterma de adsorción, entre las que destacan el de Horwath-Kawazoe y DFT (density functional theory) [4-8]. Sin embargo, es recomendable contrastar la información obtenida con un método experimental directo como es la adsorción de moléculas de diferentes dimensiones o la calorimetría de inmersión en líquidos de distintas dimensiones moleculares [9, 10].

La existencia de mesoporos (y en cierto grado los macroporos) en un sólido adsorbente es muy importante porque son la vía de acceso a los microporos, donde tiene lugar la mayor parte de la adsorción. La adsorción de gases se puede utilizar para deducir la forma y el tamaño de los mesoporos de un sólido. Como se ha indicado anteriormente, las isotermas tipo IV y V se caracterizan por la condensación capilar en los mesoporos y normalmente incluyen un ciclo de histéresis; en este caso los procesos de adsorción y desorción no siguen el mismo camino puesto que el último queda retrasado con respecto a la adsorción. La razón de este ciclo es que la evaporación del gas condensado en los mesoporos no tiene lugar tan fácilmente como su condensación; una molécula que se evapora de un menisco curvado tiene una mayor posibilidad de recondensación que una que se evapora desde una superficie plana [1]. La ecuación de Kelvin es la base de la interpretación de la histéresis porque permite calcular la



presión a la que ocurre la condensación y permite entonces el cálculo de la distribución de los tamaños de poro. La existencia de mesoporos no siempre va acompañada de un ciclo de histéresis; si la condensación ocurre a la misma presión que la evaporación porque los meniscos que se forman en el poro al llenar y vaciar los mismos son iguales (por ejemplo, en poros cilíndricos con un extremo abierto los dos meniscos son semi-ésféricos), no habrá ciclo de histéresis. Si el cilindro está abierto por los dos extremos el menisco de llenado es cilíndrico pero el de evaporación es semi-ésférico. Aún así, la ecuación de Kelvin se podrá aplicar a la isoterma de adsorción para el cálculo de la distribución de tamaños de poro. Por otra parte, el ciclo de histéresis puede tener formas distintas, que son función del tipo de mesoporos del sólido en cuestión. La IUPAC recomienda una clasificación en cuatro tipos (Figura 2).



**Figura 2.** Clasificación de los ciclos de histéresis según la IUPAC [2].

El tipo H1 corresponde a sólidos con una distribución estrecha de mesoporos uniformes, como los que se encuentran en sílices mesoporosas (por ejemplo, MCM-41 o SBA-15). El tipo H2

es para sólidos con mesoporosidad más compleja, por tener un amplio intervalo de tamaño de mesoporo; sin embargo, la caída casi vertical de la isoterma de desorción indica que la mayoría de los mesoporos se vacía a una sola presión relativa, lo que es propio de materiales con poros en forma de tintero. El tipo H3 suele encontrarse en sólidos que están formados por paquetes laminares o con poros en forma de rendija (por ejemplo, carbones activados). Finalmente, el tipo H4 es debido también a poros en forma de rendija, pero en este caso hay, además, una importante contribución de microporos (esto es muy frecuente en carbones activados).

La macroporosidad, que es (junto con la mesoporosidad) muy importante para asegurar la correcta cinética del procesos de adsorción, se suele caracterizar mediante porosimetría de mercurio. La técnica consiste en medir la extensión de la penetración del mercurio en la porosidad de un sólido en función de la presión aplicada, porque no penetra en los poros a presión atmosférica. La porosimetría de mercurio permite evaluar poros desde aproximadamente 7.5  $\mu\text{m}$  hasta los de 7.5 nm si se usa una máxima presión de mercurio de 200 MPa, cubriendo así también parte de la mesoporosidad.

### 3. Problemas experimentales y recomendaciones

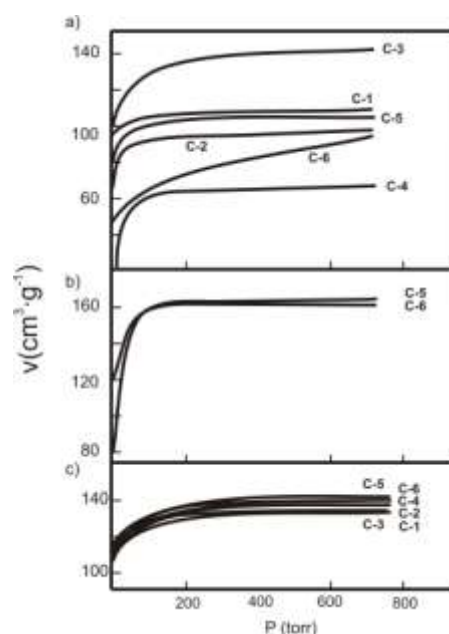
Dado que la adsorción de gases se utiliza para la determinación del área superficial, volumen de poros y distribución de tamaños de poro, es conveniente dar unas recomendaciones generales acerca de las precauciones que deben tomarse en la caracterización de los sólidos. Las más importantes de las que el autor ha encontrado a lo largo de muchos años

realizando o interpretando isothermas de adsorción son las que se describen en los siguientes apartados.

### 3.1. Tiempo de equilibrio

Hay que asegurar que la isoterma de adsorción se realiza en condiciones de equilibrio. Esto es muy importante cuando las dimensiones de los poros (o la entrada a los mismos) son próximas a las de la molécula que se utiliza para la adsorción, por ejemplo poros de alrededor de 0.5 nm con nitrógeno (0.364 nm) a  $-196^{\circ}\text{C}$ ; a esa temperatura tan baja la cinética de las moléculas de nitrógeno puede ser lenta y la penetración en los microporos pequeños puede estar restringida, con lo que en el tiempo de equilibrio que se utiliza habitualmente para el proceso de adsorción puede ser insuficiente, dando una isoterma que no es real. Un ejemplo clásico de 1982 corresponde a una serie de carbonizados obtenidos a partir de cáscara de almendra en condiciones ligeramente diferentes para analizar el efecto de dichas condiciones en el desarrollo de la porosidad [11]. Las isothermas de  $\text{N}_2$  a  $-196^{\circ}\text{C}$  para seis de esas muestras se representan en la Figura 3a, donde se aprecian muy claras diferencias tanto en forma como en cantidad adsorbida, que indicarían que las porosidades eran muy diferentes, mucho más de lo esperado. Ante la duda de que las isothermas no se correspondieran con las condiciones de equilibrio necesarias, se repitieron pero dejando entre punto y punto el tiempo de equilibrio necesario, de tal forma que las isothermas se realizaron en seis semanas. Las isothermas de dos de las muestras más diferentes en la Figura 3b (carbones C-5 y C-6) eran prácticamente coincidentes, un resultado más de acuerdo con lo que

era esperable. Esto indicaba que el problema con las isothermas de la Figura 3a radicaba en la falta de equilibrio por la dificultad de las moléculas de nitrógeno en penetrar en los microporos a través de entradas muy estrechas por tratarse de una temperatura tan baja como  $-196^{\circ}\text{C}$ .



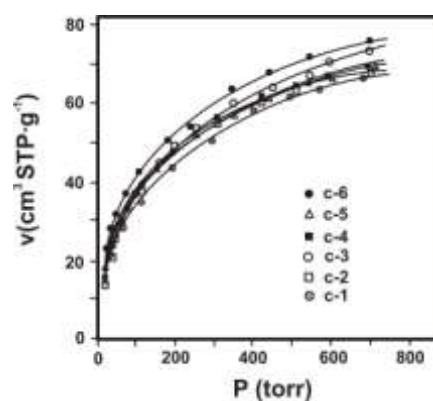
**Figura 3.** Isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  en muestras de carbonizado de cáscara de almendra; (a) bajo condiciones de equilibrio aparente a  $-196^{\circ}\text{C}$ , (b) equilibrio real a  $-196^{\circ}\text{C}$  y (c)  $-183^{\circ}\text{C}$  [11].

Una prueba adicional que podía certificar este problema de difusión restringida del nitrógeno a través de la entrada de los microporos sería incrementar la temperatura de adsorción, porque esto aumentaría la cinética de las moléculas de nitrógeno. Las isothermas de la Figura 3c se realizaron a  $-183^{\circ}\text{C}$ . Hay que destacar que: i) las seis isothermas a  $-183^{\circ}\text{C}$  son bastante parecidas tanto en forma como en capacidad adsorbente y ii) todas ellas muestran capacidad de adsorción superior a la de las mismas muestras a  $-196^{\circ}\text{C}$ . Dado que la adsorción es un proceso exotérmico el aumento en la temperatura de

adsorción debería hacer que la cantidad adsorbida disminuyera, pero no es eso lo que se muestra en la Figura 3c. En realidad lo que ocurre es que al aumentar la temperatura de  $-196$  a  $-183^{\circ}\text{C}$  se ha incrementado la cinética de difusión de las moléculas de nitrógeno a través de las entradas de los microporos, aumentando la adsorción.

Los resultados anteriores indican que hay que asegurarse que la isoterma de adsorción se realice en condiciones de equilibrio, aunque se requieran tiempos largos. Como consecuencia de que hay muchos materiales microporosos que se caracterizan por adsorción, especialmente carbones activados y zeolitas, se consideró la necesidad de utilizar otras moléculas de dimensiones similares a las del nitrógeno, pero cuya adsorción pudiera realizarse a una temperatura superior. El dióxido de carbono, con  $0.33$  nm de dimensión cinética mínima, que se puede adsorber a  $0^{\circ}\text{C}$  fue una elección lógica (algunos autores sugirieron la adsorción a  $25^{\circ}\text{C}$ , pero esta temperatura no es recomendable por ser muy próxima a la temperatura crítica del dióxido de carbono) [12]. Además de la temperatura elevada de adsorción, lo que facilita la cinética de difusión en los poros estrechos, si se realiza la isoterma de adsorción hasta presión atmosférica, se cubre un intervalo de presión relativa de hasta  $0.03$ , en lugar de  $1.0$  en el caso de nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$ . Esto tiene la ventaja directa de que a esa presión relativa tan baja solo los microporos estrechos, con un potencial de adsorción muy elevado, se llenan con el  $\text{CO}_2$  a  $0^{\circ}\text{C}$ . Las isothermas de adsorción de las muestras carbonizadas descritas anteriormente se pueden ver en la Figura 4 y, efectivamente, todas ellas

son bastante próximas, indicando que las diferencias entre las porosidades de las muestras eran pequeñas, como era de esperar. Es de destacar que las cantidades adsorbidas de  $\text{CO}_2$  son, en algunas muestras, superiores a las de nitrógeno adsorbido a  $-196^{\circ}\text{C}$ . Esto no debe sorprender dado que la temperatura de adsorción es muy superior a la del nitrógeno y las moléculas (que, además, tienen una dimensión mínima algo inferior a la del nitrógeno,  $0.33$  nm vs.  $0.36$  nm) pueden penetrar con facilidad en los poros estrechos.

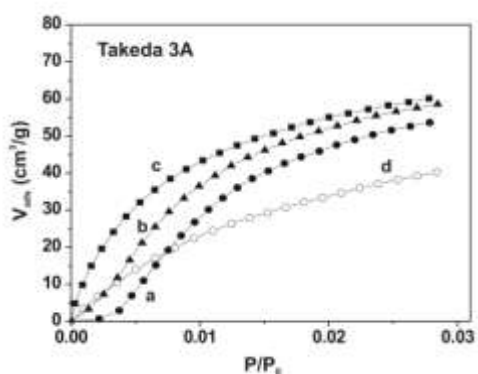


**Figura 4.** Isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $0^{\circ}\text{C}$  en los carbonizados de cáscara de almendra [11].

Como consecuencia de usar la adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^{\circ}\text{C}$  y  $\text{CO}_2$  a  $0^{\circ}\text{C}$  en la caracterización de un gran número de carbones activados, pudo llegarse a la conclusión a finales de los ochenta de que era conveniente utilizar la adsorción de las dos especies para una completa caracterización de la microporosidad de los carbones activados [12, 13]. Esta recomendación ha sido seguida por la gran mayoría de los investigadores que caracterizaban carbones activados.

Sin embargo, se ha podido comprobar recientemente que los problemas de difusión restringida en la entrada de los microporos estrechos no es exclusiva del nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$ , pues también

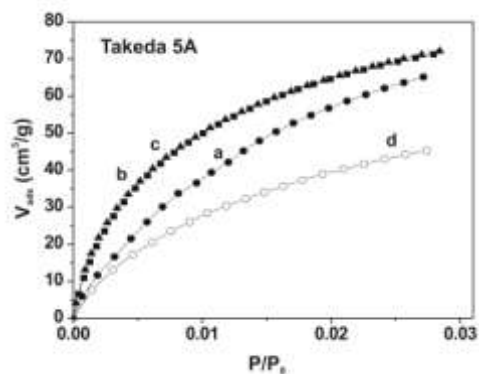
se encontraron al estudiar la adsorción de dióxido de carbono a 0°C en una serie de tamices moleculares de carbón (Takeda 3A, 4A y 5A) [14]. Un ejemplo claro se puede apreciar en la Figura 5, donde se muestran las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0°C en el tamiz Takeda 3A obtenidas utilizando distintos tiempos de equilibrio para la determinación de los puntos experimentales. Puede comprobarse que al subir de 30 a 100 y 300 segundos se produce un aumento en la cantidad de gas adsorbido e, incluso, un cambio en la forma de la isoterma. Para poder mostrar más claramente que se trata de un problema de difusión restringida en los microporos de este tamiz de 0.3 nm de tamaño se realizó la isoterma de adsorción a una temperatura más elevada, 25°C y se ve en la Figura 5 que los primeros puntos experimentales de dicha isoterma están situados por encima de los de 30 segundos a 0°C. Esto demuestra que la entrada de la molécula de CO<sub>2</sub> está restringida en los microporos del carbón.



**Figura 5.** Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> en el tamiz molecular Takeda 3A bajo diferentes tiempos de equilibrio: (a) 30s-0°C, (b)100s-0°C, (c) 300s-0°C y (d) 30s-25°C [14].

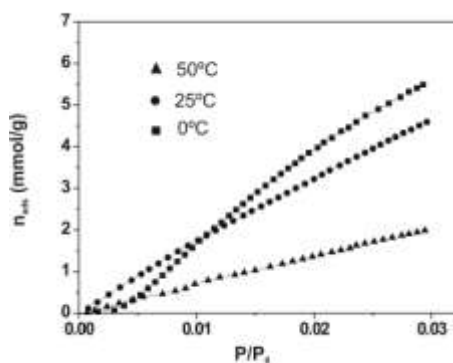
Cuando la adsorción se realizó en el tamiz Takeda 5A (microporos teóricamente de 0.5 nm) se comprueba (Figura 6) que la adsorción con 30 segundos de equilibrio no llega al

equilibrio, que sí se alcanza al usar 100 segundos puesto que la isoterma es entonces coincidente con la de 300 segundos.



**Figura 6.** Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> en el tamiz molecular Takeda 5A bajo diferentes tiempos de equilibrio: (a) 30s-0°C, (b)100s-0°C, (c) 300s-0°C y (d) 30s-25°C [14].

Este fenómeno ha podido comprobarse en muchos otros carbones activados con una microporosidad estrecha. Un ejemplo significativo lo constituye un carbón activado obtenido por reacción de un residuo de petróleo con KOH a 800°C, con una superficie aparente de más de 2800 m<sup>2</sup>/g.



**Figura 7.** Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (0°C, 25°C y 50°C) para un tamiz molecular de carbón obtenido a partir de breña de mesofase [15].

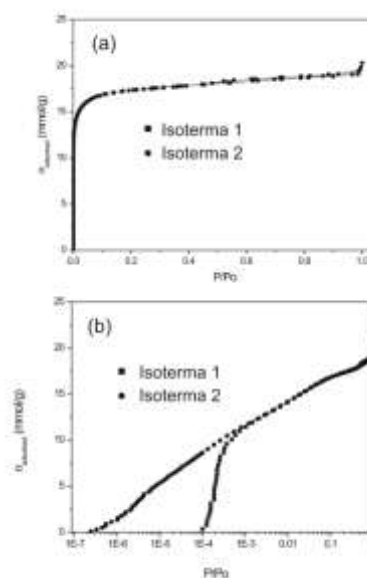
La Figura 7 muestra que los primeros puntos experimentales de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> realizadas a 25°C y 50°C están situados por encima de la

isoterma de 0°C utilizando un tiempo de equilibrio de 120 segundos. Solo cuando se usan condiciones de equilibrio se obtiene una isoterma a 0°C que es superior a las de las otras dos temperaturas. Esta es una demostración clara de que la adsorción de CO<sub>2</sub>, aunque se realice a una temperatura de 0°C (casi doscientos grados por encima de la de adsorción de nitrógeno) puede estar restringida en la apertura de los microporos estrechos. Esto quiere decir que para una correcta caracterización de un material microporoso es absolutamente imprescindible asegurar que la isoterma de adsorción se hace en condiciones de equilibrio real.

### 3.2. Desgasificación de la muestra

Para la realización de una isoterma de adsorción es necesario proceder a la limpieza de la superficie de la muestra. El pretratamiento de limpieza incluye el secado en estufa hasta pesada constante y, una vez la muestra en el equipo de adsorción, debe someterse a un tratamiento térmico bajo vacío hasta que se alcance y mantenga una presión no superior a 10<sup>-7</sup> Pa. El tratamiento térmico será una función de la naturaleza y estabilidad térmica de la muestra bajo estudio; unas condiciones habituales para la mayoría de muestras son 250°C y una duración de alrededor de cuatro horas. Es también importante hacer constar aquí que el diámetro interior del bulbo que contiene la muestra y de las conexiones con el sistema de vacío ha de ser suficiente como para permitir que la desgasificación se produzca de forma completa en el tiempo establecido. Aunque no se puede dar una regla general del efecto de la desgasificación en la isoterma de adsorción, porque depende claramente de la muestra en

estudio, un ejemplo típico para un carbón activado que ha sido sometido a diferentes condiciones de desgasificación se muestra en la Figura 8. La Figura 8a corresponde a las isotermas representadas en escala lineal y aparentemente son prácticamente iguales en todo el intervalo representado. Sin embargo, cuando las isotermas se representan en escala logarítmica (Figura 8b) las diferencias son claramente visibles en la región de las presiones relativas más bajas, aunque los datos sean prácticamente coincidentes en el resto de presiones relativas.



**Figura 8.** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C en un carbón activado preparado a partir de hueso de aceituna (D52) bajo diferentes condiciones de desgasificación; (a) escala lineal y (b) escala logarítmica [16].

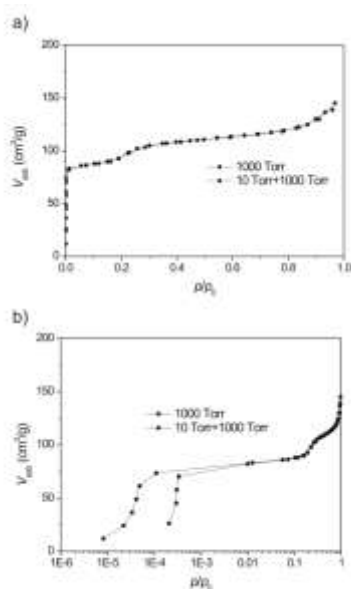
Estas diferencias son muy importantes a la hora de la caracterización completa de una muestra, porque los datos a bajas presiones relativas son los que van a proporcionar información sobre la microporosidad de la muestra. Es por ello por lo que se está recomendando por parte de muchos especialistas que las isotermas de adsorción se representen en escala logarítmica,



porque de esta forma se pueden apreciar problemas experimentales que no se verían en escala lineal.

### 3.3. Equipo experimental

Muchos de los equipos comerciales para realizar las isothermas de adsorción están equipados con un transductor de presión único de 100 kPa, con lo que la determinación de puntos experimentales a bajas presiones relativas está sometida a errores que pueden ser muy importantes a la hora de caracterizar la microporosidad o cuando se desea obtener la distribución de tamaños de poro. Es conveniente agregar un segundo transductor de presión de aproximadamente 100 o 10 Pa, que aseguran suficiente precisión a presiones relativas bajas. Un ejemplo en el que puede apreciar la diferencia entre usar solo un transductor de presión de 100 kPa o usar uno adicional de 100 Pa se muestra en la Figura 9 para un carbón activado.



**Figura 9.** Isothermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  en un carbón activado utilizando diferentes transductores de presión; (a) escala lineal y (b) escala logarítmica.

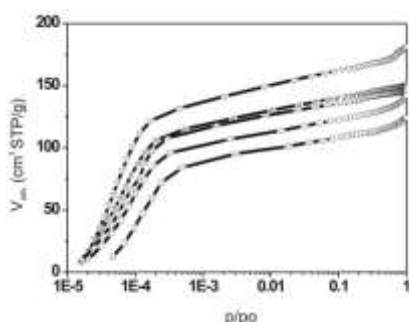
Las isothermas en escala lineal de la Figura 9a son aparentemente coincidentes en todo el intervalo de presiones relativas; sin embargo, cuando las isothermas se representan en escala logarítmica (Figura 9b), las diferencias son claramente apreciables a bajas presiones relativas. Es por ello por lo que siempre que se desee obtener una buena distribución de tamaño de poros de la muestra sea recomendable que se utilicen al menos dos transductores de presión para poder obtener datos más fiables a bajas presiones relativas, las que corresponden a los microporos más estrechos. De nuevo, este es un caso más en el que se aprecia la necesidad de representar las isothermas de adsorción en escala logarítmica para obtener una idea más precisa de la bondad de los resultados experimentales.

### 3.4. Reproducibilidad de la muestra

También es muy importante asegurar la reproducibilidad de la muestra en estudio, utilizando una cantidad adecuada para disminuir los errores correspondientes a la evaluación de la cantidad adsorbida. Aunque la mayoría de los equipos comerciales recomiendan que se utilice una cantidad que sea una función de la capacidad adsorbente y que lo habitual es poner alrededor de 0.1 g en el caso de muestras de elevada porosidad y algo más cuando la porosidad sea inferior, es preciso tener precauciones adicionales cuando se manejan muestras especiales. Aquí se va a incluir un ejemplo recientemente encontrado en un experimento "round robin" con una serie de tamices moleculares de carbón comerciales realizado en una red de excelencia europea [17]. Cuando las isothermas de adsorción se realizan



utilizando una cantidad razonablemente alta de pellets del tamiz en el bulbo de adsorción, con un peso de alrededor de 0.3 g, apenas se observan diferencias entre diferentes repeticiones realizadas. Sin embargo, cuando la isoterma de adsorción se realiza con los pellets individuales, con un peso bastante inferior, los resultados experimentales (Figura 10) muestran diferencias considerables, que no son debidas exclusivamente al menor peso de muestra utilizado (puesto que en algunos casos se utilizaron pellets con el mismo peso) sino a las diferencias de porosidad entre los pellets individuales causados por el procedimiento de fabricación de los mismos (deposición química en fase vapor).



**Figura 10.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  utilizando pellets individuales de un tamiz molecular de carbón.

Estas diferencias individuales no se aprecian cuando se utiliza suficiente cantidad de muestra como para compensar las pequeñas diferencias individuales.

## Referencias

1. Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Sing, K. S. W., *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press: 1999.
2. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T., *Reporting*

*Physisorption Data for Gas/Solid Systems*. *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.

3. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.

4. Horwath, G.; Kawazoe, K., *Method for the calculation of the effective pore size distribution in molecular sieve carbon*. *J. Chem. Eng. Japan* 16 (1983) 470-475.

5. Neimark, A. V.; Lin, Y.; Ravikovitch, P. I.; Thommes, M., *Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons*. *Carbon* 47 (2009) 1617-1628.

6. Jagiello, J.; Thommes, M., *Comparison of the DFT characterization methods based on  $N_2$ , Ar,  $CO_2$ , and  $H_2$  adsorption applied to carbons with various pore size distributions*. *Carbon* 42 (2004) 1227-1232.

7. Ravikovitch, P. I.; Vishnyakov, A.; Russo, R.; Neimark, A. V., *Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from  $N_2$ , Ar and  $CO_2$  Adsorption Isotherms*. *Langmuir* 16 (2000) 2311-2320.

8. Seaton, N. A.; Walton, J. P. R. B.; Quirke, N., *A new analysis method for the determination of the pore-size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements*. *Carbon* 27 (1989) 853-861.

9. Silvestre-Albero, J.; Gómez-de-Salazar, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F., *Characterization of microporous solids by immersion calorimetry*. *Colloid Surface A: Phys Eng Aspect* 187-188 (2001) 151-165.

10. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F., *Activated Carbon*. Elsevier: London, 2006.

11. Rodríguez-Reinoso, F.; López-Gonzalez, J. d. D.; Berenguer, C., *Activated carbons from almond shells-I: Preparation and characterization by nitrogen adsorption*. *Carbon* 20 (1982) 513-518.

12. Garrido, J.; Linares-Solano, A.; Martín-Martínez, J. M.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Torregrosa, R., *Use of nitrogen vs. carbon dioxide in the characterization of activated carbons*. *Langmuir* 3 (1987) 76-81.

13. Rodríguez-Reinoso, F.; Garrido, J.; Martín-Martínez, J. M.; Molina-Sabio, M.; Torregrosa, R., The combined use of different approaches in the characterization of microporous carbons. *Carbon* 27 (1989) 23-32.
14. Rios, R. V. R. A.; Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F., Kinetic Restrictions in the Characterization of Narrow Microporosity in Carbon Materials. *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 3803-3805.
15. Wahby, A.; Ramos-Fernández, J. M.; Martínez-Escandell, M.; Sepúlveda-Escribano, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F., High-Surface-Area Carbon Molecular Sieves For Selective CO<sub>2</sub> Adsorption. *ChemSusChem* 3 (2010) 974-981.
16. Rodríguez-Reinoso, F.; Sepúlveda-Escribano, A.; Silvestre-Albero, J., Sorption Processes in: Nanoporous Materials: Advanced Techniques for Characterization, Modelling and Processing, Kanellopoulos, N. (Ed.), Taylor & Francis: Oxford, 2010.
17. Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F.; Kouvelos, V.; Pilatos, G.; Kanellopoulos, N.K.; Krutyeva, Grinberg, F.; M.; Karger, J.; Spejlkavik, A.I.; Stöcker, M.; Ferreira, A.; Brouwer, S.; Kapteijn, F.; Weitkamp, J.; Sklari, S.D.; Zaspalis, V.T.; Jones D.J.; de Menorval, L.C.; Lindheimer, M.; Caffarelli, P.; Borsella, E.; Tomlinson, A.A.G.; Linders, M.J.G.; Tempelman, J.L.; Bal, E.A., Characterization Measurements of Common Reference Nanoporous Materials by Gas Adsorption (Round Robin Tests). 8<sup>th</sup> International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS VIII) (2009) 9-16.

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

**Aprovechamiento de residuos sólidos de empresas de curtición mediante procesos termoquímicos: preparación de adsorbentes para aplicaciones medioambientales.**

Roberto Rodríguez Gil

Departamento de Procesos Químicos en Energía y Medio Ambiente

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

[rrodri@incarcsic.es](mailto:rrodri@incarcsic.es)

La industria de curtición utiliza como materia prima la piel animal, un subproducto de las industrias cárnica y láctea, el cual es transformado en cuero mediante una serie de procesos de diversa naturaleza con objeto de mejorar su conservación y posterior aplicación. De no ser por la industria del curtido, la piel animal se convertiría en un residuo cuya eliminación o procesamiento crearía un nuevo problema teniendo que recurrir a vertederos o la incineración. El cuero, por tanto, es un producto industrial intermedio, con aplicaciones en un amplio abanico de sectores subsidiarios de la industria de bienes de consumo. Las industrias del calzado, la ropa, los muebles, la automoción y la marroquinería son los destinos más importantes para la producción de los curtidores europeos.

En España existe una clara concentración geográfica de la industria del curtido en la zona del Levante, siendo Cataluña la comunidad autónoma con mayor presencia de este tipo de empresas, seguida de la comunidad de Valencia, Murcia y Madrid. La industria del curtido española goza de un reconocido prestigio a nivel internacional por su tradición, la calidad de sus productos y la de su materia prima.

Existen dos tipos de curtición de piel animal: vegetal y mineral. La vegetal se lleva a cabo principalmente con taninos vegetales, y la mineral con sales de cromo. El curtido mineral se aplica cuando se desea obtener cueros finos, muy flexibles, delgados y suaves, mientras que los cueros obtenidos de la piel curtida con taninos vegetales tienen más cuerpo y firmeza. El objetivo de este trabajo es la valorización de residuos sólidos de la curtición vegetal de pieles animales de origen bovino.

La curtición vegetal es muy antigua; como tantos otros avances, surgió gracias a la observación que puso en evidencia que si una piel cruda entraba en contacto con la corteza, madera u hojas de ciertas plantas, aquella se manchaba y esas partes aparentemente dañadas, resultaban favorecidas al quedar indemnes a la putrefacción. Fundamentalmente se basa en el tratamiento de la piel con taninos (polifenoles) de extractos vegetales, con objeto de estabilizar las fibras de colágeno, hacerlas imputrescibles y conferir a la piel una resistencia a la temperatura superior a la que tiene en estado natural. El curtido consiste en establecer enlaces entre las fibras de colágeno de la piel, confiriéndole así resistencia al agua, el calor y la abrasión. Los taninos actúan

combinándose de manera irreversible con el colágeno, dando lugar a la formación de enlaces transversales (enlaces de hidrógeno y covalentes), que favorecen la reticulación de la estructura proteica y por tanto su estabilidad.

Globalmente, a partir de 1000 kg de piel animal se producen unos 200 kg de piel curtida final (es decir, aproximadamente un 20% de rendimiento), generándose durante el proceso de curtido una serie de subproductos y residuos sólidos, líquidos y gaseosos. Entre los residuos sólidos destacan por su importancia y la cantidad generadas las rebajaduras, recortes y polvo de esmerilar las pieles. El tratamiento termoquímico de estos residuos permite su valorización a través de la preparación de materiales porosos que ofrecen un gran potencial como adsorbentes en diversas aplicaciones medioambientales.

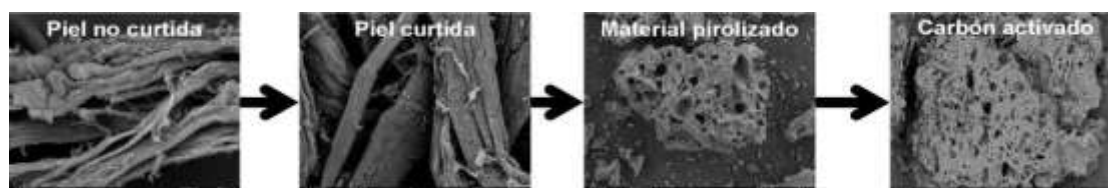
El esquema global del proceso de obtención de adsorbentes a partir de residuos de cuero, Figura 1, comienza con una etapa de pirólisis en atmósfera inerte de los precursores previamente molidos, seguida de una etapa de activación (ej. activación química con hidróxidos alcalinos) del material pirolizado. Como valorización complementaria durante la obtención de materiales adsorbentes, se puede llevar a cabo una etapa de aprovechamiento energético de las fracciones condensables y gaseosas generadas durante la pirólisis. El lavado ácido del sólido activado (en caso de activación química) permite eliminar

restos del agente activante y otros productos generados en la activación que bloquean la porosidad desarrollada en el material adsorbente obtenido.



**Figura1.** Esquema de obtención de materiales porosos a partir de residuos de cuero.

En la Figura 2 se muestran las fotos de microscopía electrónica de barrido de la piel animal en los diferentes estados en los que podría encontrarse. En una primera etapa, mediante el proceso de curtición con taninos vegetales, la piel animal sin curtir (foto 1ª) se convierte en piel curtida (foto 2ª), manteniéndose la estructura fibrosa colagénica de la piel original, lo que confiere estabilidad a la piel curtida. Durante los procesos de pirólisis y activación química (foto 3ª y 4ª) se destruye dicha red fibrosa, generándose finalmente la estructura porosa del material adsorbente.



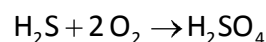
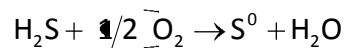
**Figura 2.** Microscopía electrónica de barrido de los diferentes materiales.

Los adsorbentes preparados se caracterizan por su elevado desarrollo textural y un bajo contenido en cenizas, lo que los hace especialmente atractivos en aplicaciones para la industria farmacéutica y alimentaria (al tratarse de materiales de carbono exentos de metales pesados en su composición), destacando, asimismo, su alto contenido en nitrógeno. Con áreas superficiales BET que superan los 2000 m<sup>2</sup>/g y una elevada porosidad compuesta fundamentalmente por microporos interconectados por una red de mesoporos de transporte, los adsorbentes obtenidos a partir de los residuos de la industria de curtición presentan propiedades texturales análogas a las de los adsorbentes comerciales (carbones activados).

Una de las aplicaciones en la que los adsorbentes obtenidos han demostrado ser competitivos es la retención de ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S); éste es a su vez uno de los contaminantes gaseosos más problemáticos generados durante el propio proceso de curtición. Esta línea de investigación está siendo explorada en detalle estudiando tanto las condiciones de preparación de los adsorbentes, como las características morfológicas, texturales y de química superficial del carbón activado resultante. Hasta la fecha, se ha observado un comportamiento de oxidación catalítico frente a la adsorción de ácido sulfhídrico.

El efecto catalítico parece ser uno de los efectos responsables de la retención de H<sub>2</sub>S tal y como se observa en las curvas de ruptura obtenidas donde se representa la variación de la concentración de H<sub>2</sub>S a la salida de la columna adsorbente frente al tiempo. La literatura propone un mecanismo

vapor-líquido-sólido de oxidación del H<sub>2</sub>S, según el cual, una película de agua infinitamente fina se forma en los microporos e incluso en los mesoporos del carbón activado como resultado de la condensación. El H<sub>2</sub>S difunde al interior de los poros y se disuelve en la película de agua, antes de su disociación en iones HS<sup>-</sup>. Mientras tanto, las moléculas de O<sub>2</sub> difunden al interior de los poros y se disocian-adsorben (quimisorción disociativa) sobre la superficie del carbón activado. Las reacciones entre los iones HS<sup>-</sup> y el oxígeno adsorbido disociativamente (O\*), llevarán a la obtención de azufre y agua al borde de la película líquida. Una pequeña parte de los iones HS<sup>-</sup> es oxidada a ácido sulfúrico. El agua limpia mecánica y continuamente los sitios activos, manteniéndolos libres y accesibles para los reactantes, y los productos depositados en los poros. El esquema de la reacción básica se representa por las siguientes ecuaciones:



Las aplicaciones de estos materiales obtenidos a partir de residuos sólidos de curtición vegetal son muy prometedoras en otros campos. Así, se están evaluando estos carbones activados en la retención de otros tipos de contaminantes gaseosos, como son los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), como por ejemplo tolueno. Los resultados obtenidos hasta el momento indican que estos materiales poseen una destacable capacidad de eliminación de tolueno, comparable a carbones activados comerciales.

Roberto Rodríguez Gil, natural de Avilés (Asturias) es licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Oviedo. Inició su actividad investigadora en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR, CSIC) en el marco del proyecto PRI-ASTURIAS PC07-15, del PCTI Asturias, sobre aprovechamiento integral de cenizas volantes procedentes de calderas de biomasa forestal, adquiriendo experiencia en la valorización de residuos.

Actualmente realiza su tesis doctoral en el Departamento de Procesos Químicos en Energía y Medio Ambiente del Instituto Nacional del Carbón en Oviedo bajo la dirección de los doctores Enrique Fuente y Begoña Ruiz. Esta investigación se lleva a cabo en el

marco de un proyecto PETRI del MICINN, en el cual participan el Centro Tecnológico AIICA (Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas) de Igualada (Barcelona), y la Universidad de Girona (Dpto. Ingeniería Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària), y está cofinanciado por la empresa Miquel Farrés Rojas, S.A., de Igualada (Barcelona).

Recientemente, durante la celebración de la primera conferencia Española sobre Avances en Reciclado de Materiales y Eco-energía (RECIMAT), celebrada en Madrid en Noviembre de 2009, fue galardonado con el primer premio a la mejor comunicación en póster.





## Artículos Recientes Destacados

Metal Organic Framework Membranes – High potential, bright future? *Angewandte Chemie International Edition* 49, 1530-1532 (2010) J. Gascón, F. Kapteijn,

La utilización de membranas para la separación de mezclas es un proceso mucho más eficiente que los actualmente utilizados por la industria (destilación, cristalización, etc.). Para conseguir una buena separación utilizando membranas, es necesario que el material que la compone presente un tamaño de poro uniforme. Durante las últimas décadas la utilización demostró que es posible realizar separaciones a escala molecular, utilizando los poros de la zeolita como nano-tamices.

Con la aparición de una nueva clase de materiales nano-estructurados cristalinos: los Metal Organic Frameworks (MOFs), se abre un nuevo abanico de posibilidades para la síntesis de membranas. Estos materiales

híbridos presentan una riqueza topológica sin precedentes, cubriendo un rango de tamaños de poro mucho más amplio que las zeolitas. Durante el último año han sido sintetizadas las primeras membranas basadas en MOFs, demostrando no solo que es posible incorporar estos materiales en soportes porosos, sino también obtener una excelente capacidad de separación. El reto ahora se encuentra en el desarrollo de métodos de síntesis reproducibles y aplicables a MOFs con distinta composición. Todavía queda un largo camino por recorrer, pero estamos más cerca de la posible aplicación de una nueva generación de membranas que sin duda van a contribuir a un uso energético más inteligente.

Jorge Gascón (TUDelft)

Mesostructured silica-carbon composites synthesized by employing surfactants as carbon source, *Microporous and Mesoporous Materials*, 134, 165-174 (2010) P. Valle-Vigón, M. Sevilla, A.B. Fuertes

Los materiales de sílice mesoestructurados (MSM) presentan un gran interés debido a su porosidad uniforme en el rango de los mesoporos (2-10 nm), la facilidad de modulación de su morfología, tamaño de poro y porosidad y sus posibilidades de funcionalización. Sin embargo, ciertos inconvenientes (i.e. baja conductividad eléctrica, complejidad de los procesos de funcionalización) limitan su aplicabilidad. Los composites sílice-carbono mesoestructurados (S-C) formados por una capa de carbono que

recubre los mesoporos de una sílice mesoestructurada pueden ampliar el campo de aplicación de los MSM, pues combinan las características texturales de los MSM con las propiedades superficiales y eléctricas de los materiales de carbono. Los métodos existentes para la deposición de carbono dentro de los poros de la sílice (CVD e incorporación de funcionalidades orgánicas en la superficie de la sílice seguida de carbonización) no aseguran una deposición uniforme y, además, el

proceso es complejo y costoso. En este trabajo se propone una vía más sencilla de síntesis de composites S-C en la que se origina una película uniforme de carbono mediante la carbonización del surfactante usado como agente director de la estructura durante la síntesis de la sílice mesoestructurada. La formación de carbono se logra gracias al empleo de ácido sulfúrico que genera un residuo carbonoso a partir de las moléculas de surfactante confinadas en los mesoporos de la sílice mediante reacciones de deshidratación, que promueven la formación de estructuras aromáticas, y de

sulfonación, las cuales favorecen los procesos de entrecruzamiento. Con el fin de ilustrar la estrategia de síntesis se seleccionaron tres MSM preparados con dos tipos de surfactantes: (i) copolímero tribloque PEO-EO-PEO no iónico (Pluronic, P-123) usado en la síntesis de SBA-15 y KIT-6 y (ii) surfactante alquílico iónico (Bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB) usado en la síntesis de MCM-41. Los composites así obtenidos presentan elevados valores de área superficial BET (460 – 710 m<sup>2</sup>/g) y volumen de poro (0.58 – 1 cm<sup>3</sup>/g) con una porosidad ordenada constituida por mesoporos uniformes.

Patricia Valle-Vigón (INCAR)

¿Es posible identificar de forma aislada la posición de cada uno de los átomos en una zeolita? *Nature Nanotechnology*, 5, 506-510 (2010) V. Ortalan, A. Uzun, B.C. Gates, N.D. Browning.

### **Métodos de microscopía revelan la posición de los metales catalíticos anclados dentro de los poros.**

Las posiciones de los átomos metálicos y de los clústeres anclados dentro de los poros de los cristales zeolíticos se han identificado por primera vez con resolución a escala atómica utilizando un avanzado método de microscopía electrónica. Este método ha sido publicado recientemente por un grupo de investigadores en California.

La técnica de imagen utilizada podría proporcionar nuevas vías de estudio de catalizadores porosos industriales y determinar los mecanismos por los cuales estos catalizadores se van modificando con el uso. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que se utilizan como catalizadores en refinerías petrolíferas. Hasta el momento para analizar la estructura de la zeolita y tratar de deducir la forma

en que las moléculas interactúan entre ellas a lo largo de una reacción se ha recurrido a métodos de rayos X y espectroscopia RMN. El problema es que esos métodos proporcionan valores estructurales promediados y limitan la información a los átomos metálicos activos dispersos en los poros de la zeolita.

Para poder centrarse directamente en esos átomos, un equipo de investigación de la Universidad de California-Davis ha desarrollado un modo de aplicar microscopía electrónica de barrido a estructuras con la fragilidad de la zeolita, que normalmente se dañan con el poderoso haz de electrones del microscopio. El grupo de investigadores -integrado por Volkan Ortalan, Bruce C. Gates, Alper

Uzun, y Nigel D. Browning- reduce la intensidad del haz durante el análisis para proteger la mezcla de zeolita (zeolita HY). Para ello cargan la estructura con iridio y posteriormente incrementan los datos obtenidos con procesadores de imágenes para extraer resultados en resolución atómica. De esta forma, el grupo ha sido capaz de identificar la posición exacta de los átomos individuales de iridio en la celda unidad de la zeolita. Esto les ha permitido comparar las posiciones metálicas en muestras de catalizador sin usar y en otras expuestas a reactivos gaseosos y estudiar los mecanismos a través de los cuales los átomos de iridio se anclan a zonas

específicas de la zeolita y cómo, durante la reacción se disocian, migran formando clústeres al enlazarse con otros átomos de iridio y posteriormente se anclan de nuevo en otros sitios específicos de la estructura.

En resumen, la ventaja fundamental de este método es que proporciona evidencia física de la posición de los átomos de iridio en la estructura zeolítica, lo que permite hacer un seguimiento de los átomos aislados durante su uso como catalizador e informar sobre el estado en el que se encuentra este catalizador en las diferentes etapas del proceso industrial.

Sofía Calero (Univ. Pablo de Olavide)

## 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.



Carvões activados a partir da cortiça. Avaliação das potencialidades para tratamento e análise de águas contaminadas

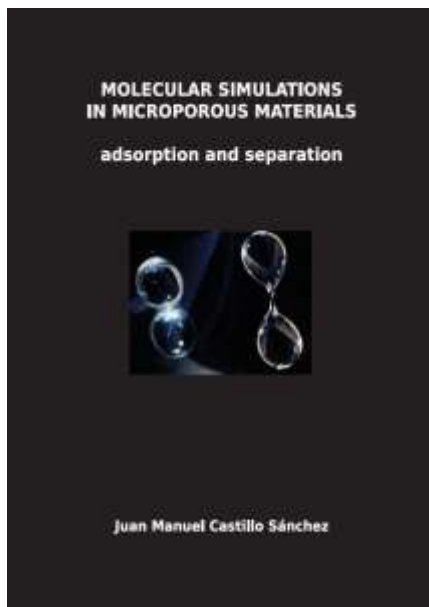
*Carbones activados a partir de corcho. Evaluación de su aplicación en el tratamiento y análisis de aguas contaminadas*

Autora	Ana Sofia Mestre Hormem
Directora	Ana Paula Carvalho
Fecha y lugar de defensa	1 de Marzo de 2010. Universidade de Lisboa
Calificación	Aprovado com distinção e louvor ( <i>Sobresaliente Cum Laude</i> )
Contacto	ana.carvalho@fc.ul.pt
Palabras clave	Carbón activado, caracterización, corcho, adsorción en fase líquida

The work presented in this thesis aimed the preparation and characterization of activated carbons using cork powder as raw material, and their use as adsorbents in liquid and gas phase applications. Different preparation procedures (chemical activation with  $K_2CO_3$  and steam activation) were essayed to study the influence of several experimental parameters in the final properties of the activated carbons. The samples characteristics compare favourably with those of the commercial carbons; for instance, apparent surface areas of  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  were attained. Two of the prepared activated carbons with varied porosity and composition were used for the removal of pharmaceuticals (ibuprofen and clofibric acid) frequently detected in water resources. The analysis of real matrixes (wastewaters, river waters



and urine) proved the applicability of the used methodology. The cork-based activated carbons were also explored as adsorbents of dioxine model compounds. The overall results showed that the cork-derived activated carbons present suitable properties to be used as adsorbents in the different systems essayed since, in most of the cases, they outperformed the commercial activated carbons studied as comparison materials.



### Molecular Simulations in Microporous Materials

Autor Juan Manuel Castillo Sánchez

Directores Sofía Calero Díaz

Joachim Gross

Thijs J.H. Vlugt

Fecha y lugar 7 Junio 2010.

de defensa Delft University of Technology  
(Países Bajos)

Calificación Apto

Contacto scalero@upo.es

Palabras clave MOFs, zeolitas, adsorción, difusión,  
agua, Monte Carlo, Dinámica  
Molecular

Hemos estudiado la adsorción y separación de moléculas en materiales microporosos utilizando métodos de simulación molecular. Estos materiales se usan con frecuencia en la industria en aplicaciones relacionadas con catálisis, y separación y almacenamiento de gases. Entender las propiedades de estas estructuras microporosas a nivel molecular es de gran ayuda en el diseño de mejores materiales para aplicaciones específicas.

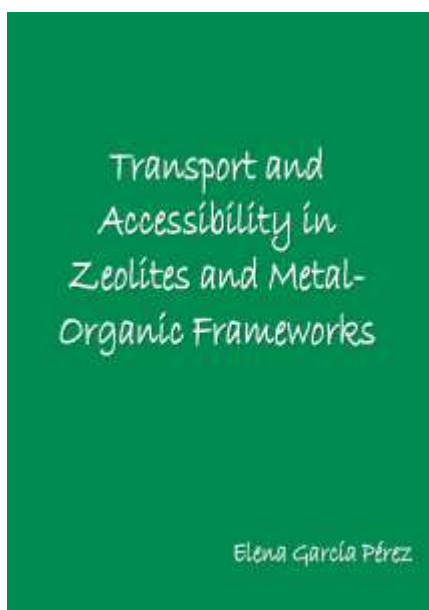
En esta tesis estudiamos el potencial de diversas zeolitas y estructuras organo-

metálicas (MOFs) en la adsorción y separación de diversos gases. Descubrimos que la adsorción de agua en zeolitas hidrofóbicas es extremadamente sensible a pequeños cambios en los parámetros de la simulación. Mostramos que la separación de agua-alcoholes en la zeolita DDR se debe a diferencias de difusión entre las distintas moléculas adsorbidas y no a diferencias en la adsorción. La fuerte interacción electrostática del dipolo de agua con los centros metálicos accesibles del MOF Cu-BTC, es la responsable del



comportamiento especial de agua adsorbida en esta estructura en comparación con otras moléculas pequeñas. Este hecho se podría aprovechar para separar agua de moléculas no polares. Mientras el MOF IRMOF-1 se perfila como un buen candidato para el almacenamiento de los distintos componentes del gas

natural, Cu-BTC se podría utilizar para la separación de dichos componentes. El MOF MIL-47 se podría ser útil para mejorar el rendimiento del proceso Parex. La selectividad observada en esta estructura para los distintos isómeros de xileno se debe a pequeñas diferencias de empaquetamiento de las moléculas dentro de los microporos.



### Transport And Accessibility In Zeolites And Metal-Organic Frameworks

Autora Elena García Pérez  
 Directora Sofía Calero Díaz  
 Fecha y lugar de defensa 2 Julio 2010. Universidad Pablo de Olavide, Sevilla  
 Calificación Sobresaliente Cum Laude  
 Contacto scalero@upo.es  
 Palabras clave MOFs, zeolitas, adsorción, estructura, hidrocarburos, dióxido de carbono, cationes, campos de fuerza

Primero hemos llevado a cabo simulaciones moleculares en estructuras rígidas. Hemos estudiado dos tipos de materiales porosos: zeolitas y estructuras metal-orgánicas (MOFs). Las zeolitas estudiadas pueden estar compuestas por a) átomos de silicio y oxígeno, b) átomos de silicio, aluminio y oxígeno con cationes sodio y calcio, ó c) átomos de silicio, aluminio y oxígeno con protones. En estas estructuras estudiamos procesos de adsorción y difusión de alcanos, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. En cuanto a los MOFs, se estudian las propiedades de adsorción de alcanos, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en Cu-BTC. También se realiza un análisis de los sitios preferentes de adsorción de estas moléculas adsorbidas en la estructura



mencionada. Para estudiar el efecto de la cantidad de moléculas adsorbidas sobre posibles cambios de fase usamos modelos flexibles. Todo el trabajo realizado se ha llevado a cabo usando técnicas de simulación molecular.





### Efecto promotor del Titanio en catalizadores de Pt en la combustión de etanol

Autora Ana María Silvestre Albero  
 Directores Joaquín Silvestre Albero  
 Antonio Sepúlveda Escribano  
 Francisco Rodríguez Reinoso  
 Fecha y lugar de defensa 21 Julio 2010.  
 Universidad de Alicante  
 Calificación Sobresaliente Cum Laude  
 Contacto joaquin.silvestre@ua.es  
 Palabras clave Compuestos orgánicos volátiles (COVs), óxidos de titanio catalizadores de Pt, oxidación de etanol

El trabajo se centra en la preparación y caracterización de diferentes materiales basados en óxido de titanio, los cuales son empleados como soportes de catalizadores de Pt para la reacción de oxidación de etanol. La selección de esta reacción se basa en que se ha observado un creciente aumento en las emisiones de esta molécula a la atmósfera, principalmente por parte de la industria de la automoción. Se seleccionó el Pt como catalizador porque es un metal noble muy activo para las reacciones de oxidación. La selección del óxido de titanio como soporte de catalizadores está basada en el hecho de que este material presenta efectos de interacción fuerte metal-soporte tras un tratamiento de reducción a elevada temperatura, interacción que puede

modificar la actividad y selectividad en la reacción de oxidación de etanol. La posibilidad de sintetizar soportes de titanio con diferentes conformaciones para la preparación de catalizadores de Pt ha permitido estudiar cuál es el efecto de dicha conformación en la reacción de oxidación de etanol.




---

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

## Reseñas de Congresos

### 10<sup>th</sup> International Conference on Fundamentals of Adsorption FOA-10.

Por Conchi Ania (Instituto Nacional del Carbón, Oviedo)



La décima edición de la conferencia internacional sobre fundamentos de Adsorción (FOA), ([www.cheme.kyoto-u.ac.jp/foa10/](http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/foa10/)) organizada por la Sociedad Japonesa de Adsorción (JSAd) y la Sociedad Internacional de Adsorción (IAS, <http://ias.vub.ac.be/>) se celebró en Awaji, Hyogo (Japón), del 23 al 28 de Mayo de este año. Organizada cada tres años en distintos continentes (siendo tradicionalmente EEUU, Europa y Asia las sedes itinerantes), el regreso de la conferencia a Japón tras 9 años (Nagasaki, 2001) fue magníficamente orquestado por Minoru T. Miyahara (Kyoto University), quien en esta ocasión escogió un enclave remoto del archipiélago nipón como sede del evento. La isla de Awaji, localizada en aguas del oriente del mar Interior de Seto, es uno de los destinos turísticos nacionales preferidos de los japoneses por su encanto natural.

La organización del evento contó además con la colaboración de numerosas instituciones en el comité local organizador, así como con el patrocinio de un gran número de compañías e instituciones.

En la ceremonia de apertura, Miyahara agradeció la numerosa afluencia de conferenciantes internacionales (3 veces superior a los participantes nacionales), ya que a pesar de las pequeñas dificultades logísticas para acceder a la isla de Awaji, la

conferencia contó con la presencia de investigadores de más de 35 países, con una pequeña representación de asistentes de la Península Ibérica (una decena) y más de 400 presentaciones en total. A continuación asistimos a una actuación del Teatro de Marionetas de Awaji (*ningyō jōruri*), un espectáculo tradicional de marionetas que escenifica dramas populares y que goza de una elevada popularidad local.

Tras la primera sesión plenaria introductoria, se procedió a la apertura de 4 sesiones simultáneas. Las temáticas específicas de las sesiones abordaron dinámica y equilibrio de adsorción, difusión, adsorción de mezclas multicomponente, caracterización de materiales porosos, simulación molecular, almacenamiento y separación, adsorción para aplicaciones medioambientales y bioquímicas, nuevos métodos y equipos,... Todos estos temas fueron abordados no solo desde el punto de vista científico, sino también del estado de la aplicación comercial de las distintas tecnologías, estando la última sesión plenaria dedicada enteramente al sector industrial. Siguiendo la filosofía de ediciones previas, la conferencia ofreció una plataforma de disseminación de conocimiento en el campo de la adsorción y sus aplicaciones relacionadas tanto con la síntesis y caracterización de materiales porosos, como su gran potencial para abordar los problemas medioambientales actuales (entre los cuales se encuentran la captura y el almacenamiento de gases, procesos de

separación de gases, o el desarrollo de materiales y tecnología para el tratamiento de aguas residuales) tanto desde un enfoque fundamental como sirviendo de nexo a los retos tecnológicos.

La organización del congreso fue magnífica tanto en lo que se refiere a sesiones paralelas y medios audiovisuales, como a la organización de comidas y cafés. Las instalaciones de la sede ofrecían una gran variedad de restaurantes que permitían al asistente escoger cada día un lugar distinto para almorzar o cenar, y así degustar tanto la cocina tradicional japonesa y china, como la occidental para los menos osados. Las veladas nocturnas (*The Japan Nights*) favorecieron el encuentro de los participantes para la discusión y establecer nuevas colaboraciones, permitiendo la degustación de sake y otras sorprendentes *delicatessen* japonesas.

El buen tiempo no acompañó demasiado durante los primeros días de la conferencia, lo que no impidió la

salida en barco prevista durante la visita los remolinos de Naruto y a la ciudad de Kobe y al parque conmemorativo del Gran Terremoto de Awaji Hanshin en 1995.

Durante el banquete de gala los asistentes pudimos disfrutar (algunos incluso participaron activamente) de una demostración de danza y música tradicionales interpretadas por un grupo de *geishas* y por dos grupos folclóricos locales. Durante el banquete se realizó una mención especial a Alan Myers, fundador de la IAS en 1983, y creador de la Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST), en reconocimiento a su dedicación a la IAS a lo largo de su carrera, así como a sus contribuciones científicas en el campo de la adsorción.

En la ceremonia de clausura, Miyahara agradeció de nuevo la participación de todos los asistentes brindando, cerveza en mano, por el reencuentro en Baltimore en la undécima edición de la conferencia que se celebrará del 19 al 24 de mayo de 2013, con Peter Monson (Univ. Massachusetts) como anfitrión.



## CECAM Workshops

Por Sofía Calero (Univ. Pablo de Olavide, Sevilla) y Conchi Ania (Instituto Nacional del Carbón, Oviedo)



El Centro Europeo de Cálculo Atómico y Molecular (CECAM), es una institución europea para la investigación fundamental en métodos avanzados de computación relacionados con la materia condensada y sus aplicaciones en diversas áreas de la ciencia y la tecnología. Apoyada por varias instituciones europeas (el MICINN en España), entre sus actividades se encuentra la organización de eventos de difusión científica. Así, desde hace varios años el CECAM organiza alrededor de una veintena de workshops cada año. La mayoría se celebran en la sede central del CECAM en la Escuela Politécnica Federal (EPFL) de Lausanne (Suiza), y se convierten en foros altamente especializados donde se favorece la discusión entre grupos de investigación de varios países sobre temas de actualidad relacionados con el empleo de métodos de simulación como una herramienta útil en el avance de la ciencia y la tecnología en numerosos campos.

A lo largo de 2010 estaba prevista una treintena de workshops, alguno de los cuales se celebrará en el último trimestre del año- cuya temática se puede encontrar en la página [www.cecama.org/workshops.html](http://www.cecama.org/workshops.html). Entre ellos cabe mencionar el celebrado entre 17-19 de mayo sobre Gas separation and gas storage using porous materials, y el celebrado entre el 26-28 de julio sobre Computational carbon capture. Ambos eventos contaron con la participación de un

grupo reducido de investigadores (alrededor de 30-40 personas) de diversa nacionalidad.

Los objetivos científicos en ambos workshops abordaron la temática actual del empleo de la tecnología disponible en el almacenamiento de hidrógeno, metano, dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero, comparando el estado actual de la tecnología disponible o más avanzada (basada en el empleo de sólidos porosos de naturaleza diversa, utilización de aminas, carbonatación / calcinación) con las nuevas tendencias y líneas de investigación. El tándem métodos computacionales – experimentación se presenta como una alianza prometedora para enfrentarse a los nuevos retos científicos y tecnológicos, permitiendo a la comunidad científica avanzar más rápidamente para resolver los problemas actuales.

Estos workshops fomentan el intercambio de información y estimulan nuevas colaboraciones que de forma fructífera combinan la experiencia de los distintos grupos que trabajan en el campo. En concreto, en el workshop Gas separation and gas storage using porous materials a) se discutió el estado del arte en separación y almacenamiento de gases utilizando materiales porosos, haciendo especial hincapié en zeolitas, carbones, AlPOs, MOFs y ZIFs; b) se presentaron métodos eficaces y fiables para predicción de estructuras y propiedades; c) se establecieron relaciones entre el experimento y la simulación con la propuesta de estrategias para cubrir el vacío que se

produce normalmente entre la predicción y la confirmación, y d) se presentaron los métodos computacionales más novedosos y efectivos para tratar las interacciones intermoleculares dispersivas, que son fundamentales en este tipo de sistemas.

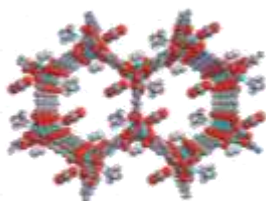
El workshop *Computational carbon capture* se centró en las tecnologías actuales para captura de dióxido de carbono, distinguiendo varios grupos: 1) tecnologías basadas en la absorción, en las que un solvente determinado captura el dióxido de carbono y el gasto energético se liga de forma directa a la regeneración del mismo; 2) tecnologías basadas en la adsorción, en las que se utiliza un adsorbente sólido y el coste energético está ligado a la recuperación de lo adsorbido mediante, por ejemplo,

un aumento de temperatura o un descenso de presión; 3) captura de CO<sub>2</sub> postcombustión mediante ciclos de carbonatación/calcinación utilizando CaO como sorbente, y 4) tecnologías basadas en membranas, en las que dichas membranas se utilizan para separar las moléculas de gas. El coste energético en este último caso está asociado a la presurización del gas o la creación de vacío.

El workshop logró reunir a científicos con experiencia en métodos de captura de dióxido de carbono que, con sus aportaciones, proporcionaron una visión general y amplia de las técnicas experimentales y de simulación que actualmente se utilizan y de cómo mejorar dichas técnicas para su aplicación futura a escala comercial.



## Gas separation and gas storage using porous materials



May 17, 2010 - May 18, 2010

CECAM-HQ-EPFL, Lausanne, Switzerland

Loredana Valentano  
NS-Centro di Eccellenza, Università degli Studi di Torino, Italy

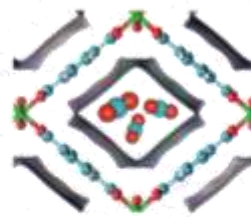
Silvia Bordiga  
NS-Centro di Eccellenza, Università degli Studi di Torino, Italy

Carlos Otero-Arnan  
Inorganic Chemistry Department, University of the Balearic Islands, Spain

Claudio Marcelo Zovick-Wilson  
Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, México



## Computational Carbon Capture



July 26, 2010 - July 28, 2010

CECAM-HQ-EPFL, Lausanne, Switzerland

Berend Smit  
University of California at Berkeley, USA

Sofia Calero  
Pablo de Olavide University, Seville, Spain

Thijs J.H. Vlugt  
Delft University of Technology, The Netherlands





## Curiosidades Científicas

Comenzamos esta sección con un acercamiento a tres de los autores más citados en nuestro trabajo, ocultos bajo el acrónimo BET.

### Los autores de la ecuación de B.E.T.: Brunauer

José B. Parra

Departamento de Procesos Químicos en Energía y Medio Ambiente  
Instituto Nacional del Carbón (INCAR, CSIC), Oviedo, España

[jparra@incar.csic.es](mailto:jparra@incar.csic.es)

Ninguna teoría, ecuación, descripción experimental ni otra consideración se relaciona tanto con el fenómeno de adsorción como la denominada ecuación de BET. Esta ecuación tiene una fuerza tal que muchos investigadores la confunden con el propio fenómeno de adsorción o con los equipos donde ésta se determina, e incluso con la aplicación de muchos otros formulismos de análisis. Sin embargo, su génesis se debe, en parte, a la casual coincidencia de tres investigadores muy diferentes en la misma Universidad durante un verano. Sus historias son un ejemplo de esfuerzo y capacidad de trabajar en un mismo proyecto, aun siendo tan diferentes.

Stephen Brunauer nació en Hungría en 1903 y vivió su juventud en el seno de una familia pobre, de origen judío. Su madre era costurera y su padre quedó ciego. Su alto rendimiento académico convenció a sus padres para enviarlo a la Universidad, que en aquel entonces en su país tenía una reserva del 5% para la minoría judía. Como tantos otros europeos de entreguerras, en 1921 emigró a los Estados Unidos, donde vivió con un tío que regentaba una tienda de comestibles. Al llegar a Nueva York, empezó a trabajar durante el día y asistir a la escuela de inglés para inmigrantes por las tardes.

Trabajaría en tres factorías, una lavandería, una tienda de ultramarinos y varios restaurantes como ayudante de camarero. Ocho meses después de su llegada, y aún manteniendo el trabajo diurno, asiste a clases en el City College of New York, la primera universidad pública gratuita con acceso por méritos académicos y que permitió la educación de la "minoría social" con pocos recursos económicos. Cuando conseguía suficiente dinero para pagarse los estudios asistía a clases en la Columbia University; cuando el dinero escaseaba, asistía a las clases en el City College.

En 1925, obtiene el Art Bachelor por la Columbia University. Aunque él prefiere los estudios de química y física, sus parientes quieren que estudie medicina, pero no tiene suficiente dinero para ello. Prosigue sus estudios y en el último semestre de ingeniería química le ofrecen un trabajo de asistente en el US Department of Agriculture. En marzo de 1928 comienza a trabajar en el Fixed Nitrogen Research Laboratory al obtener la máxima calificación el examen de acceso. Allí conoce a Paul H. Emmett. En 1929 consigue el Master of Science por la George Washington University. Con Emmett como director comienza a realizar su Tesis Doctoral que presenta en 1933 en la Universidad



John Hopkins con el título "Adsorption of Nitrogen on Iron Synthetic Ammonia Catalysts" donde propone el denominado "Método del punto B" para calcular el volumen adsorbido en una monocapa de adsorbato y suponiendo un área cubierta por una molécula, la superficie específica del sólido.

Sorprendentemente, Brunauer se inscribe en un curso de la George Washington University dictado por Teller a pesar de estar trabajando con Emmett a tiempo completo y que éste tenía un curso en el mismo horario. Brunauer propone a Teller sus ideas para desarrollar el trabajo que les permita calcular el área de un sólido, pero Teller no está de acuerdo en el modelo de adsorción que le propone. Entonces Brunauer le pide a Teller que desarrolle los aspectos teóricos, y que ambos lo completarán. Según algunas versiones, Teller tomó varias monedas y las dispuso en el suelo en diferentes configuraciones, hasta que encontró la que creyó adecuada y que es la base de la ecuación BET, que apareció en Febrero de 1938. Durante los dos años siguientes Brunauer trabajó en el perfeccionamiento de sus teorías de adsorción, hasta que en 1941 consigue una promoción dentro del Departamento de Agricultura al grado de Químico.

Al entrar Estados Unidos en la segunda guerra mundial, Brunauer participa

En el próximo número de la revista, la E, Paul Emmet.

como director del grupo de explosivos de alto poder dentro de la US Naval Reserve, donde contrataría como consultor a Einstein por 25 \$/día. En 1946 es licenciado con honores de la Marina, pero mantiene su cargo en el Departamento de explosivos. En 1951 cambia totalmente el rumbo de su investigación y es contratado por la Portland Cement Association como director de investigación básica. En 1965 vuelve a la Universidad como Director del Departamento de Química del Clarkson College of Technology, y finalmente Director del Clarkson Institute of Colloid and Surface Chemistry, donde sería nombrado Profesor Emérito tras su jubilación en 1973.

Si la vida científica de Brunauer es muy completa (a lo largo de su carrera recibió numerosos premios), no se puede olvidar su interés por la política. Fue miembro del Hungarian Young Worker's League, grupo apoyado por el Partido Comunista (donde conoció a su primera esposa). Aunque se separó de esta asociación, siguió relacionado con el Partido Comunista, lo cual le acarrearía serios problemas con el Senador McCarthy, en la época en la que Brunauer trabajaba en el Dpto. de Explosivos de la Marina estadounidense (aunque salió bien parado de la experiencia).

## Agenda de Actividades

Del 18-22 de octubre de 2010 tendrá lugar en Nantes (Francia) la conferencia-coloquio pluridisciplinar sobre materiales **Matériaux 2010** organizada por 23 instituciones bajo la Federación Francesa de Materiales (Fédération Française de Matériaux). Durante 5 días se debatirá sobre distintos aspectos de materiales, tanto desde el punto de vista científico como tecnológico, abordando las aplicaciones de diversos materiales al servicio de la energía del futuro, el medio ambiente, la salud, materiales de alta temperatura para aplicaciones nucleares, e ingeniería civil. La inscripción al coloquio contempla la participación por jornadas individuales. Toda la información necesaria se encuentra en [www.materiaux2010.net](http://www.materiaux2010.net).



El plazo de envío de resúmenes para la conferencia Hybrid Materials 2011 (Estrasburgo, marzo 2011) finaliza a mediados de septiembre. El simposio C se dedica íntegramente a Materiales Porosos Funcionales incluyendo zeolitas, MOFs, COFs, materiales mesoporosos, sólidos macrocelulares y materiales estructurados jerárquicamente. La página web [www.hybridmaterialsconference.com](http://www.hybridmaterialsconference.com) proporciona toda la información sobre esta conferencia.



Está abierto el plazo de envío de resúmenes para Colloids and Materials 2011 (Amsterdam, mayo 2011), el primer simposio internacional en Coloides y Materiales, entre los temas de interés se incluyen nanomateriales y materiales coloidales, nanocatalizadores y otros tipos de coloides y materiales para diversas aplicaciones. La información detallada está disponible en [www.colloidsandmaterials.com](http://www.colloidsandmaterials.com)



Hasta el 31 de octubre es posible enviar las contribuciones para el COPS-IX, el simposio internacional de Caracterización de Sólidos Porosos que se celebrará en Junio de 2011 en Dresde. El simposio aborda los avances sobre técnicas y métodos de caracterización de

sólidos porosos, como una herramienta indispensable para el diseño de materiales. La información sobre los *topics* y los oradores invitados está disponible en:

[www.dechema.de/cops](http://www.dechema.de/cops)

5 – 8 June 2011  
Dresden / Germany

**IX COPS 2011**  
**9<sup>th</sup> International Symposium on  
Characterisation of Porous Solids**



Europacat X (<http://www.europacat.co.uk>) se celebrará en Glasgow del 28 de agosto al 2 de septiembre de 2011 y el plazo para enviar los resúmenes de las contribuciones finaliza el 1 de noviembre de 2010. El tema de este congreso es “Catálisis a través de las disciplinas” y las áreas en que se subdivide el congreso incluyen modelización, preparación, mecanismos y cinética, desactivación y regeneración, caracterización y aplicaciones industriales de catalizadores.

## Novedades Tecnológicas

Recientemente varias empresas dedicadas al campo de la adsorción (Micromeritics, Quantachrome y Bel Japan) han comercializado un nuevo baño criostático que permite operar en un amplio rango de temperaturas (entre 4 y 473 K, cuando se utiliza helio como refrigerante, y entre 77 y 200 K, cuando se utiliza nitrógeno). Este novedoso sistema permite determinar experimentalmente isotermas de adsorción de gases en un amplio intervalo de temperaturas con elevada precisión, evitándose el uso de mezclas criogénicas complejas. Como ejemplo, estos sistemas permiten medir isotermas de Ar a 87 K, sin necesidad de utilizar argón líquido como refrigerante, o también son muy útiles para la determinación de calores isostéricos de adsorción a partir de las correspondientes isotermas de adsorción a diferentes temperaturas. Sin duda una herramienta muy útil para complementar estudios de caracterización de materiales, y de capacidad de almacenamiento de gases.

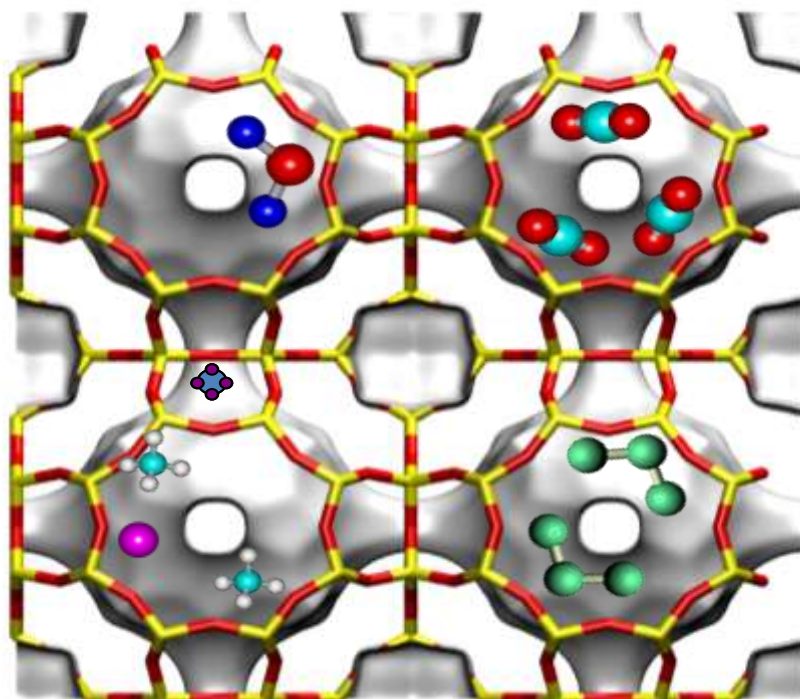
## Bolsa de Trabajo

¿Cómo funciona la bolsa de trabajo del CSIC? Desde hace unos meses la contratación temporal de titulados superiores para desarrollar trabajos de investigación en los centros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas se lleva a cabo de forma centralizada desde la Bolsa de trabajo del CSIC, información disponible en <https://sede.csic.gob.es/servicios/formacion-y-empleo/bolsa-de-trabajo>. Para que un candidato pueda optar a los contratos ofrecidos debe darse de alta en dicha bolsa y adjuntar una serie de documentación en formato electrónico. Cada candidato puede solicitar ser incluido en varias áreas de investigación.

Una vez que el candidato ha enviado dicha información, el CSIC realiza una valoración de los méritos que ha presentado y lo incluye en la bolsa. A partir de este momento, para cualquier contrato que se ofrezca para investigadores de un perfil determinado (titulación y áreas de investigación) se genera una lista de los candidatos. Además del baremo generado por el CSIC cada candidato se evalúa individualmente de acuerdo con las especificidades del contrato ofertado. Este procedimiento tiene una enorme ventaja para los candidatos respecto al método tradicional. Así, al darse de alta en la bolsa de trabajo y fijar las preferencias, los candidatos concursan automáticamente en todos los contratos ofertados para su perfil, sin necesidad de rellenar múltiples instancias ni de presentar toda la documentación, además de no ser necesario que estén pendientes de las ofertas que se producen.

## ¿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@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