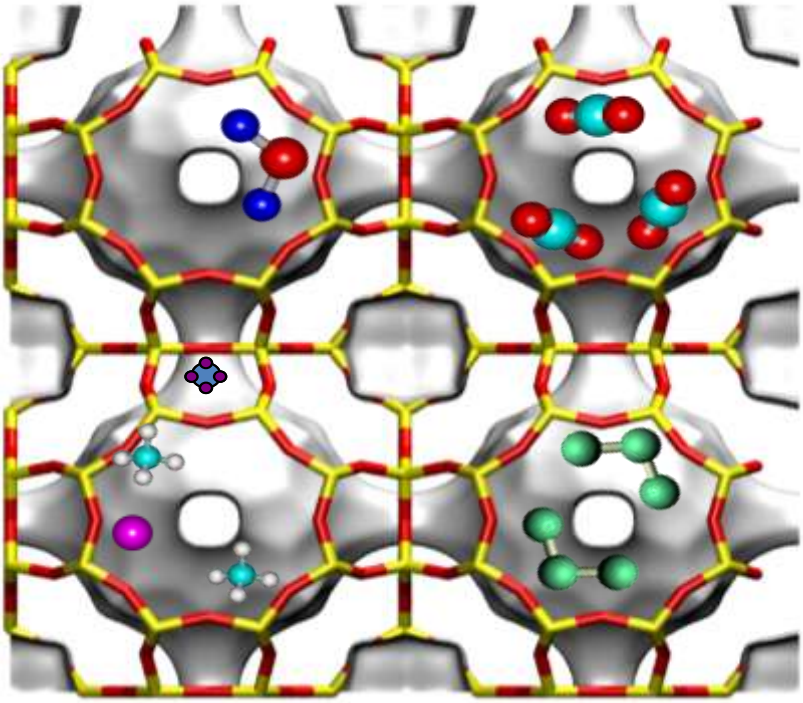
Materiales en Adsorción y Catálisis

Número 3. Febrero 2012

Revista del Grupo Especializado de Adsorción de la RSEQ



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

ISSN:2173-0253

Número 3
2012

Materiales en Adsorción y Catálisis

Índice

Editorial 4

Artículo

Adsorción de CO_2 sobre materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos amino. Eloy Sanz Perez, Amaya Arencibia, Raul Sanz y Guillermo Calleja (Universidad Rey Juan Carlos, Madrid) 5

Espacio Predoc

Sensores nanoestructurados para la detección/degradación de compuestos orgánicos. Carlos Caro Salazar, Universidad Pablo de Olavide (Sevilla) 17

Artículos Recientes Destacados

Metallacarboranes and their interactions: theoretical insights and their applicability. Chemical Society Reviews (2012), P. Farra, E. Juarez-Perez, M. Lepsik, R. Luque, R. Nuñez, F. Teixidor, DOI: 10.1039/c2cs15338f. 24

Fluorinated Metal-Organic Frameworks: Advantageous for Higher H2 and CO2 Adsorption or Not?, P. Pachfule, Y. Chen, J. Jiang, R. Banerjee, Chem. Eur. J. (2012) 26

Unconventional, Highly Selective CO2 Adsorption in Zeolite SSZ-13, M. R. Hudson, W.L. Queen, J.A. Mason, D.W. Fickel, R.F. Lobo, C.M. Brown, J. Am. Chem. Soc. (2012) 27

Curiosidades Científicas

La Tabla Periódica en Braille, por Conchi O. Ania (Instituto Nacional del Carbón, Oviedo). 28

Agenda de Actividades 31

Bolsa de Trabajo 34

Editorial

Estimados compañeros y lectores de la Revista de Adsorción y Catálisis. Tras el parón Navideño retomamos el nuevo año 2012 con savia nueva, que esperemos se traduzca en un buen año tanto a nivel científico como a nivel personal. Nos espera un año difícil debido a la delicada situación económica del país, más teniendo en cuenta los graves recortes anunciados en materia de investigación, pero eso no debe hacer decaer el espíritu emprendedor y luchador de aquellos que intentamos hacer, día tras día, la vida algo más sencilla y llevadera gracias a la investigación.

Este primer número del año viene cargado de buenos trabajos de investigación, así como importantes novedades y curiosidades científicas. Como manda la tradición de la revista, este número se inicia con un artículo sénior del Profesor Guillermo Calleja de la Universidad Rey Juan Carlos de Móstoles. Este artículo versa sobre el desarrollo de materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos amino para el secuestro selectivo de CO_2. Se trata de un estudio de especial relevancia dada la problemática actual asociada con las emisiones de grandes cantidades de CO_2 a la atmósfera, y su papel determinante en el calentamiento global del planeta.

Este número 3 de la revista contiene también un artículo muy interesante escrito por un estudiante predoctoral de la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla. En concreto, el artículo versa sobre el diseño de materiales nano-estructurados (basados en Ag/TiO_2) para la detección y destrucción de contaminantes orgánicos persistentes (rodamina 6G). Estos artículos predoc constituyen una plataforma para que los jóvenes investigadores aprendáis a plasmar vuestras investigaciones en una publicación. Un registro que permitirá que vuestros compañeros del área puedan conocer de primera mano los frutos que estáis obteniendo en el transcurso de vuestra tesis doctoral. Teniendo en cuenta la facilidad añadida del idioma, desde el equipo editorial os animamos a los jóvenes a que participáis de forma activa en esta sección dejando atrás los miedos propios de la edad y de la falta de experiencia.

Teniendo en cuenta que estamos a principios de año, este número viene también repleto de anuncios de congresos que se irán celebrando a lo largo del año que ahora empieza tanto en el área de adsorción como en el área de materiales.

Una de las secciones más interesantes de nuestra revista nos acerca al sistema táctil de lectura y escritura de puntos en relieve con la tabla periódica en Braille. Se trata de un artículo muy curioso sobre el sistema Braille y su aplicación al mundo de la química. Este artículo constituye un ejemplo de acercamiento e integración del mundo de la química a un sector de la sociedad, en ocasiones marginado, como es el mundo de las personas invidentes.

Esperamos que disfrutéis de este número tanto o más que en ediciones anteriores. Como siempre, os animamos a participar en esta revista con artículos, opiniones, sugerencias y con cualquier otro tipo de contribución que deseéis enviarnos.

El equipo editorial

Artículo

Eloy Sanz Pérez se licenció en Ingeniería Química en la Universidad Rey Juan Carlos en 2006, momento en el que se incorporó como estudiante de doctorado en el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de esta misma universidad, donde actualmente es Profesor Ayudante. Su investigación se centra en los procesos de adsorción de CO_2 sobre materiales mesoestructurados y en la funcionalización de los mismos con grupos amino para aumentar su capacidad de adsorción de CO_2 y su selectividad hacia este compuesto.

Amaya Arencibia Villagrá es Contratado Doctor de Química Física en la Universidad Rey Juan Carlos. Obtuvo su licenciatura en Química por la Universidad Complutense de Madrid en el año 2000 y es Doctora por la Universidad Rey Juan Carlos en Tecnología Química y Ambiental desde el año 2006. Las líneas de investigación en la que trabaja se centran en el empleo de materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos orgánicos en procesos de interés medioambiental como son el estudio de la adsorción de metales pesados y otros contaminantes de aguas residuales y la captura de CO_2 de corrientes gaseosas.

Raúl Sanz Martín, Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid, es Profesor Titular de Universidad del Departamento de Tecnología Química y Energética de la Universidad Rey Juan Carlos. Sus líneas de investigación en la actualidad se centran en la síntesis de diferentes tipos de sólidos adsorbentes para procesos de captura de CO_2 (materiales mesoestructurados funcionalizados, MOF´s, etc.), diseño de reactores de membrana para la producción de hidrógeno y desarrollo de catalizadores zeolíticos para procesos químicos de interés industrial.

Guillermo Calleja Pardo, Catedrático de Ingeniería Química de la URJC, en el Departamento de Tecnología Química y Energética. Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid, Post-Doc como Visiting Engineer en el MIT (EEUU). Sus líneas de investigación en la actualidad se centran en la síntesis de materiales mesoestructurados y aplicaciones a procesos de adsorción y catálisis, incluyendo materiales adsorbentes para procesos de captura de CO_2; producción y almacenamiento de hidrógeno, particularmente la síntesis de materiales tipo MOF para la adsorción de hidrógeno.

Adsorción de CO_2 sobre materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos amino

Eloy Sanz-Pérez, Amaya Arencibia, Raúl Sanz, Guillermo Calleja *

Departamentos de Tecnología Química y Energética y de Tecnología Química y Ambiental. Universidad Rey Juan Carlos
Móstoles, Madrid

guillermo.calleja@urjc.es

El Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPCC) propone la Captura y Almacenamiento de CO_2 (CAC) como estrategia clave en la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (especialmente el CO_2) debido al peligroso aumento de este tipo de emisiones en las últimas décadas y a sus consecuencias en el cambio climático [1]. En particular, dado que una parte importante del CO_2 proviene de las emisiones de las centrales térmicas basadas en la combustión de fuentes fósiles, el desarrollo de las técnicas de captura se ha centrado en este tipo de industrias.

Actualmente, las principales tecnologías existentes a escala industrial para la captura de CO_2 están basadas en procesos de absorción en los que se emplean líquidos absorbentes con grupos amino, como por ejemplo la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA) o la metildietanolamina (MDEA). No obstante, estos procesos presentan desventajas significativas, como son la evaporación y corrosividad de las aminas empleadas, la degradación de estos compuestos en presencia de oxígeno y, especialmente, la gran cantidad de energía necesaria para su regeneración.

La utilización de sólidos adsorbentes regenerables es una alternativa potencialmente válida para la captura de CO_2 en los gases de combustión de centrales térmicas frente a los líquidos absorbentes, aunque para ello es necesario que el proceso de separación resulte económico, hecho que pasa por emplear un material adsorbente de CO_2 altamente eficiente. Es necesario que el sólido adsorbente tenga una elevada capacidad de adsorción de CO_2, superior a unos 90 mg/g-adsorbente, alta selectividad hacia dicho componente en la mezcla gaseosa y que la diferencia de temperaturas entre el proceso de adsorción y desorción de CO_2 sea lo más pequeña posible [2]. Además, teniendo en cuenta las características de los gases de combustión de centrales térmicas, las condiciones óptimas de presión y temperatura en las que habría que realizar el proceso de adsorción serían en torno a una presión parcial de CO_2 de 0,15 (presión total de 1 atm) y temperaturas comprendidas entre 45 y 75 ºC, aproximadamente.

En las dos últimas décadas se han investigado numerosos tipos de materiales adsorbentes porosos, tales como carbones activados, arcillas pilareadas, óxidos metálicos, zeolitas, etc. [3,4]. Los materiales del tipo

zeolitas o carbones activos son capaces de adsorber físicamente una importante cantidad de CO_2 a temperatura ambiente. De hecho, en la bibliografía se pueden encontrar materiales carbonosos modificados químicamente [5,6] o tamices moleculares de carbón que presentan capacidades muy destacables incluso a presión atmosférica [7]. Sin embargo, esta capacidad disminuye rápidamente al incrementar la temperatura, encontrándose además que la selectividad a CO_2 suele reducirse considerablemente en presencia de agua u otros gases (N_2, CH_4, etc.). Teniendo en cuenta que en estos materiales la adsorción se produce de forma física, los factores de separación encontrados (relación CO_2/N_2, etc.) suelen ser bastante bajos [8,9]. Con objeto de poder trabajar a temperaturas superiores, obteniendo mayores valores de selectividad en la separación, se ha estudiado también el proceso de adsorción química sobre materiales como los óxidos alcalinos o alcalinotérreos e hidrotalcitas. Estos materiales presentan una elevada selectividad hacia el CO_2 aunque requiere que se opere a temperaturas muy elevadas [10].

Sin embargo, la incorporación de compuestos orgánicos con grupos amino a la estructura porosa de los sólidos adsorbentes parece una vía prometedora para retener selectivamente el CO_2 en las condiciones de trabajo requeridas.

La interacción entre los grupos superficiales básicos y las moléculas ácidas de CO_2 da lugar a la formación de especies de carbamato amónico en condiciones anhidras y de especies de bicarbonato de amonio en presencia de agua [11] (Figura 1). La especie carbamato se produce a partir de un ión dipolar (zwitterión) previamente formado, que reacciona con algún grupo básico presente en el medio (un grupo amino o bien agua, en función de las condiciones). De esta manera, la máxima relación mol CO_2/mol N es de 0,5 en condiciones anhidras y de 1,0 en presencia de humedad. La inmovilización de los grupos amino sobre un soporte sólido evita el proceso de evaporación anteriormente comentado, incrementando la estabilidad térmica de los adsorbentes cuya regeneración puede llevarse a cabo a temperatura moderada (50-100 ºC) ya que la formación de carbamato o bicarbonato es reversible, obteniéndose CO_2 puro y el adsorbente regenerado.

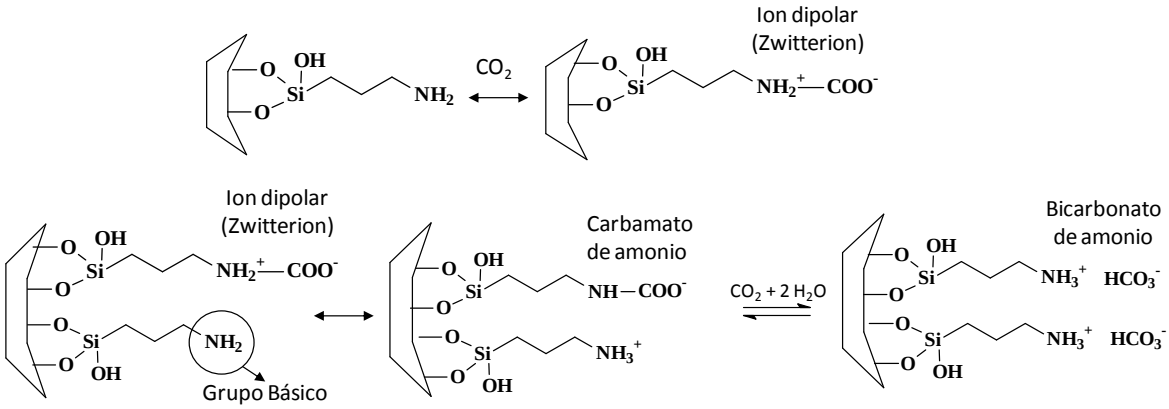


Figura 1. Captura de CO_2 a partir de sólidos adsorbentes que contienen grupos amino.

El reciente desarrollo de materiales mesoestructurados con elevada superficie específica, sobre la que se pueden anclar numerosos grupos funcionales amino, y que poseen una estructura porosa con un tamaño y volumen de poro elevado, que permite una rápida transferencia de materia por su interior, ha motivado que en los últimos años se esté dedicando un importante esfuerzo investigador en la preparación de materiales mesoporosos funcionalizados con grupos amino para su aplicación como adsorbentes en la captura selectiva de CO_2.

El desarrollo de los materiales mesoestructurados se inició durante la última década del siglo XX, tras la obtención de los materiales silíceos FSM, sintetizados por Yanagisawa y col. en 1990 [12], y de una familia de silicatos y aluminosilicatos denominados M41S, obtenidos por Beck y col., investigadores de Mobil Oil en 1992 [13]. Posteriormente, los grupos de los profesores Pinnavaia y Stucky desarrollaron las familias de materiales HMS [14] y MSU [15] por una parte y SBA por otra [16]. Los materiales mesoestructurados se caracterizan por tener una elevada superficie específica y una estrecha distribución de tamaño de poro, que resulta de un sistema ordenado de mesoporos de simetría definida. La obtención de estas estructuras porosas es posible gracias al empleo de surfactantes que actúan como agentes directores de la estructura para formar los canales de poros que caracterizan a estos materiales. Se necesita además una fuente precursora de la estructura inorgánica, normalmente en forma de alcóxido, que se hidroliza y condensa en forma de óxido en torno a las micelas del agente director. Dada la naturaleza de la síntesis, los materiales mesoestructurados no presentan orden a nivel atómico, por lo que las paredes silíceas son amorfas. Los tamaños de poro, que pueden variar de 2 a 30 nm, se controlan mediante la elección del surfactante adecuado, mediante la adición de moléculas orgánicas voluminosas o mediante tratamientos post-síntesis. Asimismo, las propiedades químicas de los materiales pueden ser muy diferentes dependiendo de la composición de partida.

Para utilizar estos materiales como adsorbentes de CO_2 es necesario funcionalizar su superficie con grupos amino que, como ya se ha comentado, son los responsables de la captura de CO_2. Por ello, la funcionalización de materiales silíceos mesoestructurados con moléculas orgánicas que incorporen grupos básicos ha centrado gran parte del interés investigador en este tema. Los métodos más utilizados en un principio fueron los que permiten modificar químicamente la superficie de los materiales mesoestructurados: a) Síntesis directa o co-condensación, técnica que consiste en la condensación conjunta de las especies precursoras de silicio (como el tetraetilortosilicato, TEOS) y de los compuestos organosilanos que incorporan en su estructura la funcionalidad deseada. b) Anclaje, técnica que consiste en la unión covalente de compuestos organosilanos (aminados en este caso) con los grupos silanol (Si-OH) que permanecen en la pared del material silíceo tras su síntesis [17]. De esta manera, la práctica totalidad de los grupos incorporados son fácilmente accesibles para las moléculas de adsorbato.

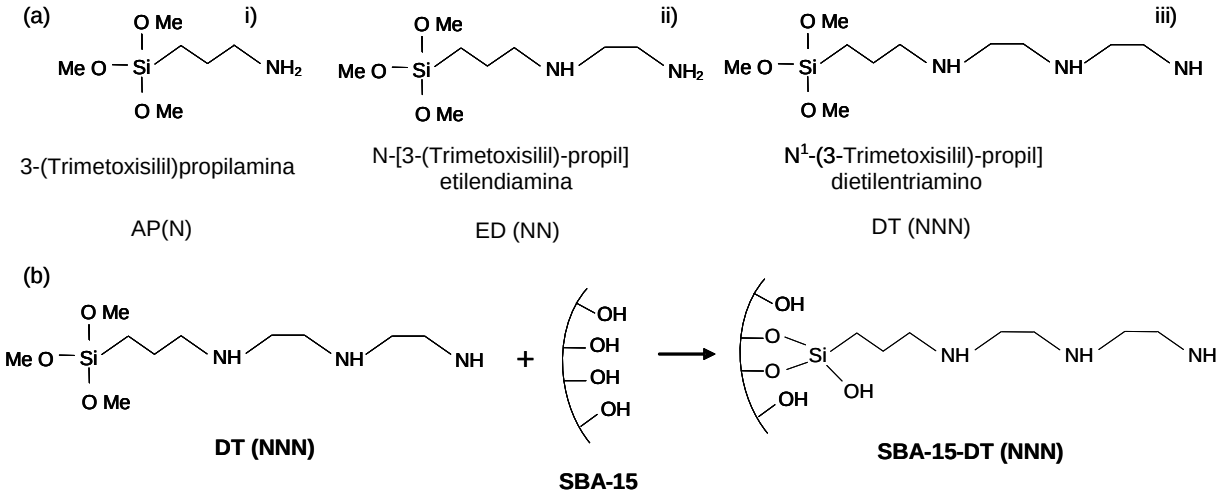


Figura 2. Representación esquemática de a) Organosilanos AP (N), ED (NN) y DT (NNN) y b) funcionalización de SBA-15 con DT (NNN) por anclaje.

Para la captura de CO_2 se han empleado mayoritariamente tres trimetoxisilanos: aminopropilo (AP (N)), etilendiamino (ED (NN)) y dietilentriamino (DT (NNN)), con 1, 2 y 3 grupos amino respectivamente. En la Figura 2 se muestran los compuestos organosilanos mencionados, así como un ejemplo de proceso de anclaje entre uno de ellos y las paredes de un material silíceo. En un primer momento, se publicaron en la bibliografía un gran número de trabajos en los que se preparaban materiales silíceos funcionalizados mediante anclaje de grupos aminopropil-trimetoxisilano en sílice amorfa mesoporosa [18] y materiales mesoporosos estructurados tales como HMS, SBA-1, SBA-15, MCM-41 y MCM-48 [2,19]. Ya en los primeros estudios se demostró que la capacidad de adsorción de CO_2 de estos últimos es muy superior a la de la sílice amorfa. Partiendo de la hipótesis de que a mayor concentración de grupos amino básicos accesibles al CO_2 mayor podría ser la capacidad de adsorción de este compuesto, algunos autores optaron por funcionalizar diferentes soportes silíceos con moléculas similares con un mayor contenido en grupos amino en su estructura: etilendiamino, ED (NN) [20] y dietilentriamino, DT (NNN) [21,22]. De hecho, Sayari y col. han publicado varios trabajos que se centran en el desarrollo del material MCM-41 de poro expandido funcionalizado con DT (NNN), llegando a obtener capacidades de adsorción de 120 mg/g a 45 ºC [22].

Por otra parte, la incorporación de grupos amino en los materiales mesoestructurados puede llevarse a cabo por impregnación. Esta técnica consistente en la unión física, por fuerzas de *van der Waals* entre las moléculas orgánicas introducidas y las paredes silíceas del soporte empleado. Una de las líneas más prometedoras en este campo se debe al grupo del profesor Song, que propuso en el año 2002 el empleo en los procesos de impregnación de especies de alto peso molecular, como la polietilenimina (PEI) (Figura 3). La impregnación de este compuesto en los poros del material silíceo MCM-41 dio lugar a lo que denominaron "molecular basket" [23,24], un híbrido orgánico-inorgánico con una capacidad de adsorción de CO_2 superior a la de sus compuestos integrantes por separado. A partir de

ese momento, se han publicado numerosos artículos para estudiar en mayor profundidad el comportamiento de este polímero. De esta manera, se puede encontrar una gran cantidad de trabajos que se ocupan de las capacidades de adsorción de CO_2 alcanzadas y de las selectividades relativas CO_2/O_2 y CO_2/N_2 de materiales tipo MCM-41 impregnados con PEI [25-27]. Además, este polímero aminado se ha impregnado en otros soportes mesoestructurados [28,29], así como en fibra de vidrio [30] o monolitos [31]. Además, también se han desarrollado otras aplicaciones para este material, como la captura de H_2S [32,33]. Otra estrategia probada para desarrollar eficaces adsorbentes de CO_2 consiste en la incorporación por impregnación de moléculas aminadas de bajo peso molecular, como la dietanolamina [34] o la tetraetilpentamina [35,36], que da lugar a grandes capacidades de adsorción de CO_2 e interesantes cinéticas de reacción. Sin embargo, los materiales obtenidos hasta ahora son inestables y muestran un descenso continuo en la capacidad de adsorción en ciclos sucesivos.

El *Grupo de Investigación de Ingeniería Química y Ambiental* de la URJC (GIQA) tiene, entre sus líneas de investigación prioritarias en catálisis y adsorción, una específicamente orientada al desarrollo de materiales de alta porosidad funcionalizados con grupos amino, capaces de adsorber selectivamente grandes cantidades de CO_2. Esta línea de investigación se encuadra en la estrategia del GIQA de desarrollar tecnologías de posible aplicación a procesos para la minimización de la contaminación ambiental y para la producción de nuevos combustibles. El desarrollo de adsorbentes altamente selectivos del CO_2 comenzó en el GIQA en el año 2006 con la participación en el consorcio CENIT-CO_2 (Proyecto CENIT-CO_2; Consorcio Estratégico Nacional en Investigación Técnica del CO_2), contribuyendo al mismo con la preparación de materiales mesoestructurados basados en sílice y funcionalizados con grupos amino, como SBA-15 y HSM. Desde entonces el grupo trabaja en el estudio de adsorbentes de CO_2 altamente funcionalizados con compuestos aminados mediante diferentes estrategias basadas en el empleo de materiales silíceos mesoestructurados, así como materiales carbonosos mesoestructurados, así como materiales carbonosos y de tipo MOF. Estas dos últimas opciones se presentan como alternativas prometedoras.

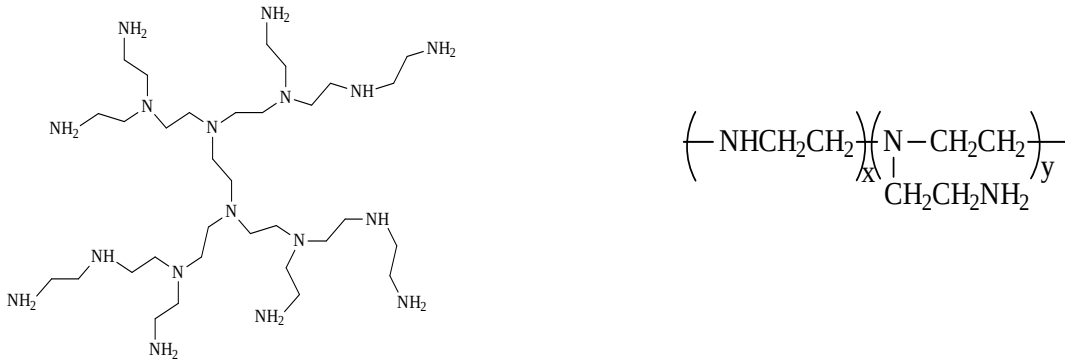


Figura 3. Representación esquemática del polímero polietilenimina (PEI).

El Grupo de Ingeniería Química y Ambiental ha acumulado una amplia experiencia en la síntesis, caracterización y aplicación de materiales porosos y dispone de un buen número de instalaciones experimentales para llevar a cabo la síntesis de materiales a pequeña y gran escala, así como equipos para la completa caracterización fisicoquímica de los mismos. En lo que respecta al estudio de las propiedades adsorbentes de CO_2, el grupo cuenta con dos equipos específicos para tal fin: un analizador volumétrico para obtener isotermas de adsorción de CO_2 puro hasta presiones de 100 bar y un reactor de lecho fijo de adsorción acoplado a un espectrómetro de masas para la realización de experimentos con mezclas de gases que simulan condiciones de aplicación práctica.

En el desarrollo de adsorbentes de CO_2 se comenzó a trabajar con el material mesoestructurado SBA-15, por sus excelentes propiedades porosas [36], desarrollando un estudio de incorporación de diferentes moléculas aminadas por co-condensación, anclaje e impregnación [37-39]. En la Tabla 1 se presentan las propiedades fisicoquímicas de alguno de ellos, junto con su correspondiente capacidad de adsorción de CO_2, medida a 45 ºC y 0,15 bar.

Los materiales obtenidos por co-condensación, como el sólido C-SBA-15-DT (NNN), no presentan capacidades de adsorción de CO_2 elevadas [39] ya que la síntesis del material SBA-15 ha de llevarse a cabo en medio ácido y en estas condiciones las especies aminadas que incorpora el precursor inorgánico están protonadas. Por ello, estas especies podrían encontrarse en el interior de las paredes silíceas [40] donde su accesibilidad en el sólido final es limitada [41], presentando además una forma química inadecuada para reaccionar con el CO_2, de acuerdo con el mecanismo de la Figura 1.

El empleo de SBA-15 como soporte para el anclaje de los grupos aminopropil (AP (N)), etilendiamino (ED (NN)) y dietilentriamino (DT (NNN)), con 1, 2 y 3 grupos amino respectivamente (Figura 2), ha conducido a resultados muy satisfactorios [38]. Los adsorbentes pueden prepararse con contenidos de nitrógeno variable, dependiendo de la cantidad de grupos amino que contenga la cadena orgánica y de la proporción de organosilano utilizada en la funcionalización. Se ha demostrado que los materiales funcionalizados con aminas muestran una capacidad de adsorción de CO_2 a 45 ºC y 1 bar mucho mayor que la del material silíceo SBA-15 puro y que la capacidad de adsorción de CO_2 aumenta cuando el número de grupos amino en la molécula es mayor (DT (NNN) > ED (NN) > AP (N)). De hecho, se han alcanzado valores tan destacables como 76 mg CO_2/g ads cuando se trabaja con el material SBA-15-DT(NNN) a 1 bar de presión. A diferencia del material SBA-15 sin funcionalizar, cuya capacidad de adsorción de CO_2 se debe a una simple fisisorción, en los adsorbentes funcionalizados predomina la quimisorción, ya que la capacidad de adsorción es prácticamente independiente de la presión y el proceso no es completamente reversible (Figura 4).

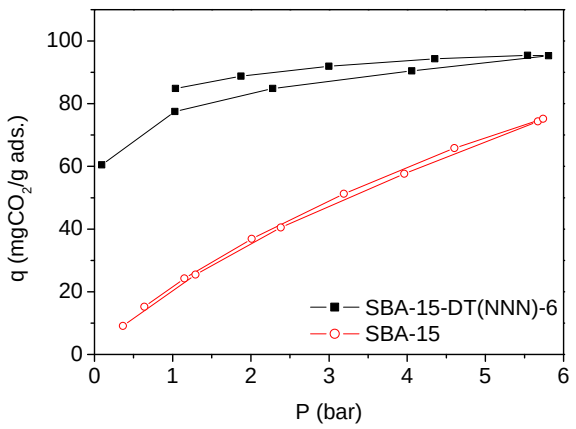


Figura 4. Isotermas de adsorción-desorción de CO_2 puro a 45 ºC de un material silíceo (SBA-15) y una muestra funcionalizada por anclaje (SBA-15-DT(NNN)-6).

Se debe destacar que esta elevada capacidad de adsorción obtenida a bajas presiones tiene implicaciones prácticas muy interesantes, ya que los gases procedentes de la combustión a nivel industrial son emitidos a 40-50 ºC y presión atmosférica tras la etapa de desulfuración. Este tipo de adsorbentes evitaría, por tanto, las etapas de presurización, necesarias cuando se emplean adsorbentes físicos. Las capacidades de adsorción de CO_2 obtenidas son competitivas si se comparan con las presentadas por otros grupos de investigación que utilizan materiales mesoestructurados diferentes, como MCM-41[39,42], HMS [21], etc.

En un trabajo novedoso, nuestro grupo estudió la influencia de las condiciones de secado (temperatura, tiempo y atmósfera) no sólo en las propiedades texturales del material obtenido, sino también en su capacidad de adsorción de CO_2 puro [38]. Se utilizaron materiales tipo SBA-15 funcionalizados por anclaje con AP (N), ED (NN) y DT (NNN) y se emplearon diferentes condiciones de secado en aire: tiempos de 6, 24 o 72 h a una temperatura de 110 ºC o bien 24 h a temperatura ambiente. Los resultados mostraron que la etapa de secado de estos adsorbentes es crítica para las propiedades de adsorción de CO_2. Se encontró que las muestras en las que el organosilano anclado contenía más de un grupo amino se degradan de forma progresiva con el tiempo por oxidación de los grupos amino cuando la etapa de secado se realiza a 100 ºC. Este hecho provoca que la capacidad de adsorción de las muestras se reduzca drásticamente. Sin embargo, si los materiales se secan a temperatura ambiente, los adsorbentes capturan eficazmente el CO_2 a presión atmosférica.

Tabla 1. Propiedades texturales, contenido en nitrógeno y adsorción de CO_2 para los adsorbentes SBA-15 funcionalizados con grupos amino

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_{PORO} (cm^3/g)	D_{PORO} (nm)	N [1] (wt. %)	Adsorción [2] mg CO_2/g	Eficacia [3] mol CO_2/ mol N
SBA-15	775	1,10	8,9	-	19,7	-
C-SBA-15-DT (NNN)	477	0,74	8,1	2,6	9,0	0,11
SBA-15-AP(N)-6	266	0,46	7,8	3,6	42,7	0,38
SBA-15-DT(NNN)-6	166	0,30	5,8	7,3	75,9	0,33
SBA-15-PEI (50)	49	0,09	5,9	13,5	75,0	0,18
SBA-15-PEI (70)	2	<0,01	-	16,6	88,2	0,17

[1] Contenido en nitrógeno medido por análisis elemental.
[2] Capacidades de adsorción medidas a 45 ºC y presión parcial de CO_2 de 0,15.

(3) Eficacia calculada a partir de la capacidad de adsorción a 45 ºC y 1 atm y el contenido en nitrógeno.

El análisis IR por reflectancia difusa en una cámara de atmósfera controlada permitió detectar la existencia de un cambio químico que tiene lugar cuando se seca la muestra en aire a 110 ºC durante diferentes tiempos y que no ocurre sin embargo cuando la muestra se calienta en vacío. Los grupos amino presentes se degradan en presencia de aire para dar compuestos nitrogenados no reactivos frente al CO_2, como son los grupos oxima e imina [39]. Para comprobar la estabilidad de estos grupos en atmósferas libres de oxígeno, se llevaron a cabo varios ciclos de adsorción-desorción de CO_2 combinando los métodos de TSA y VSA con etapas intermedias de regeneración del material a 110 ºC a vacío. Estos ensayos mostraron que la capacidad de adsorción de CO_2 se mantenía, con lo que quedó comprobado que el calentamiento a 110 ºC a vacío no producía ninguna alteración sobre la capacidad de adsorción de los materiales aminados, indicando por tanto que este método es necesario para el secado y la regeneración de los materiales utilizados si se utilizan a escala industrial.

La impregnación de diferentes moléculas sobre SBA-15 también ha conducido a resultados muy prometedores para capturar CO_2. La polietilenimina (PEI) fue impregnada sobre SBA-15 para dar lugar a adsorbentes con 10, 30, 50 y 70 % de PEI en el material final [37]. La estructura hexagonal del material de partida se conserva en todos los casos, independientemente de la cantidad de polímero empleada pero, como es de esperar, las propiedades texturales (superficie específica, diámetro de poro y volumen de poro) disminuyen progresivamente a medida que se incrementa la cantidad orgánica incorporada. De hecho, la utilización de polietilenimina ramificada permite obtener adsorbentes que contienen hasta un 16,6 % en peso de nitrógeno en su estructura, lo que les confiere una elevada capacidad de adsorción de CO_2, que aumenta con el contenido de PEI en el interior. Sin embargo, la eficacia de los grupos amino introducidos es cada vez menor debido al mayor empaquetamiento del polímero, lo cual dificulta la accesibilidad de las moléculas de CO_2 a la totalidad de los grupos amino incorporados. La adsorción también es mayor al aumentar la temperatura, siendo posible alcanzar capacidades de hasta 90 mg/g a 1 bar de CO_2 puro y 75 ºC. El empleo de estos materiales adsorbentes en sucesivos ciclos de adsorción-desorción también ha sido analizado regenerando el sólido a 110 ºC y vacío. Se ha observado que aunque el material pierde un 6 % de capacidad de adsorción en el segundo ciclo, los ciclos posteriores no presentan pérdidas adicionales, de manera que este material presenta una capacidad de adsorción superior al 94 % incluso en el décimo ciclo.

Por otra parte, nuestro grupo de investigación ha conseguido correlacionar la capacidad de adsorción de CO_2 de diferentes muestras con la localización de los grupos amino en el material SBA-15 [39]. Determinar la distribución de los grupos orgánicos en la estructura es uno de los grandes problemas relacionados con la caracterización de los materiales

híbridos de carácter orgánico-inorgánico. En nuestro grupo de investigación se ha llevado a cabo la caracterización mediante la combinación de la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y la tinción específica de los grupos funcionales. Dado que los grupos orgánicos de bajo número atómico apenas son detectables por TEM debido a que su baja densidad electrónica no produce cambios de contraste en las micrografías, se ha realizado un procedimiento de tinción selectiva de las mismas mediante reacción química con átomos pesados que sí generan contraste por TEM. De esta manera, los grupos funcionales se reconocen pudiendo obtener de forma directa la posición de los mismos analizando la distribución del agente de tinción. En nuestro caso, se ha empleado RuO_4 como agente de tinción específico para las cadenas orgánicas que contienen grupos amino, pudiendo identificar directamente su posición y, por tanto, la del compuesto organosilano al que se unieron selectivamente.

La utilización de esta técnica ha permitido detectar grandes diferencias entre la disposición de los grupos amino incorporados por diferentes métodos, tanto químicos como físicos. En la Figura 5 se muestran tres ejemplos de las micrografías correspondientes a algunos materiales funcionalizados por anclaje y por impregnación.

En la Figura 5 a se distingue la estructura habitual de canales mesoporosos del material SBA-15, donde los poros vacíos aparecen como áreas claras, y las regiones más oscuras se corresponden con las paredes silíceas. Además, se aprecian unas manchas circulares discretas de color oscuro debidas al RuO_4 que ha interaccionado con los grupos amino del sólido funcionalizado.

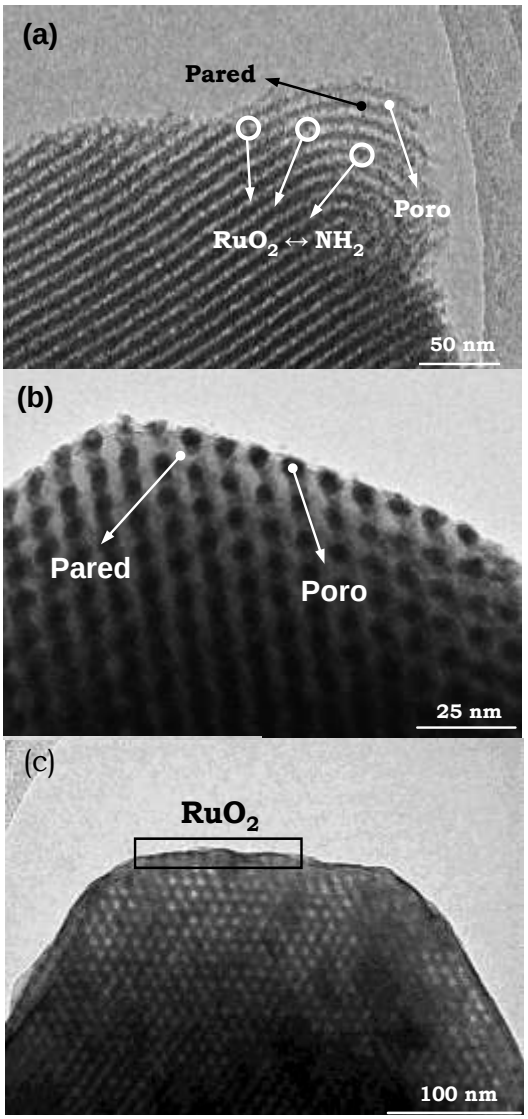


Figura 5. Imágenes TEM de los materiales SBA-15 funcionalizados y teñidos con RuO_4 (a) Material funcionalizado con AP (N); (b) Material funcionalizado con DT (NNN) y (c) Material impregnado con PEI al 50%.

En este caso, se aprecia cómo los grupos amino están homogéneamente distribuidos en los poros de una muestra con bajo contenido en nitrógeno, un adsorbente obtenido por anclaje de AP (N) sobre SBA-15. En la

figura 5 b, que corresponde a un material funcionalizado con otro compuesto organosilano con mayor contenido en grupos amino, SBA-15-DT(NNN)-6, se distingue la distribución hexagonal característica de la estructura P_{6mm} del material SBA-15, en la que se observa un marcado contraste: los canales porosos aparecen ahora como círculos negros, indicativo de que los grupos amino (tras su reacción con RuO_4) se encuentran fundamentalmente en el interior de los canales.

Por último, en la Figura 5 c se muestra un ejemplo de las muestras impregnadas con el polímero PEI. Se aprecia en un tono claro la distribución hexagonal de la estructura porosa del material, lo cual sugiere que los poros del material no presentan una cantidad significativa del polímero aminado. Por el contrario, la superficie externa de la partícula parece estar recubierta de grupos orgánicos donde se ha depositado el RuO_4, confiriéndole un gran contraste. De esta manera, se puede concluir que la mayor parte del polímero impregnado se encuentra formando una capa en la superficie exterior de las partículas. Esta disposición dificulta la difusión de CO_2 y su acceso a todos los centros activos incorporados, por lo que la eficacia de los grupos amino incorporados es reducida (0,18 mol CO_2/mol N, Tabla 1). Por el contrario, en las dos muestras funcionalizadas por anclaje, los grupos amino se han incorporado en el interior de los poros del soporte. De esta manera, el CO_2 puede acceder fácilmente a los grupos funcionales existentes, dando lugar a elevadas eficacias de captura en estos materiales (0,33 y 0,38 mol CO_2/mol N respectivamente).

Como se ha comprobado, la combinación de la microscopía electrónica de transmisión y la tinción selectiva de las cadenas orgánicas resulta, por tanto, de gran utilidad para la localización de las zonas de funcionalización preferentes, así como del efecto que produce el tipo de agente de funcionalización utilizado y la cantidad empleada del mismo.

La búsqueda de nuevos materiales adsorbentes de elevada selectividad para la captura del CO_2 sigue siendo una prioridad científica relevante y un objetivo de gran alcance en el sector tecnológico. El diseño y preparación de materiales mesoestructurados de sílice, adecuadamente funcionalizados con grupos amino, constituye una de las líneas de investigación mas prometedoras, resultando de gran interés para un amplio grupo de investigadores a nivel mundial.

Como se ha indicado, la aportación que el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA) de la Universidad Rey Juan Carlos viene realizando en este campo se centra en la preparación, caracterización y modificación de materiales mesoestructurados de tipo SBA-15, a los que se incorporan grupos amino mediante diversas técnicas de funcionalización. El estudio de la estructura resultante y su relación con las propiedades adsorbentes del material para la captura del CO_2 permite al grupo GIQA progresar a buen ritmo en la mejora de la selectividad y eficiencia de los materiales adsorbentes de posible aplicación práctica para la captura del CO_2, y abre además el camino a nuevas perspectivas y avances científicos en campo de la adsorción selectiva.

Referencias

[1] R. K. Pachauri, A. Reisinger (eds.) IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007 (AR4). IPCC, Geneva (2007)
[2] C. C. Chang, S. S. C. Chuang, M. Gray, Y. Soong. Energy & Fuels 17 (2003) 468-473.
[3] S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, ChemSusChem 2 (2009) 796-854.
[4] Samanta, A. Zhao, G.K.H. Shimizu, P. Sarkar, R. Gupta. Ind. Eng. Chem. Res., ASAP, DOI: 10.1021/ie200686q
[5] Arenillas, F. Rubiera, J. B. Parra, C. O. Ania, J. J. Pis. App. Surf. Sci.252 (2005) 619-624
[6] M.G. Plaza, C. Pevida, A. Arenillas, F. Rubiera, J. J. Pis. Fuel 86 (2007) 2204-2212.
[7] Wahby, J. M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. ChemSusChem 3 (2010) 974–981.
[8] R. van der Vaart, C. Huiskes, H. Bosch, T. Reith. Adsorption 6 (2000) 311-323.
[9] R. V. Siriwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher, J. A. Poston. Energy & Fuels 15 (2001) 279-284.
[10] Y. Ding, E. Alpay. Chem. Eng. Sci. 50 (2000) 3461-3474.
[11] M. Caplow. J. Am. Chem. Soc. 24 (1968) 6795–6803.
[12] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato. Bull. Chem. Soc. Jpn. 63 (1990) 988-992.
[13] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowick, C. T. Krege, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard. J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10834-10843.
[14] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia. Science, 267 (1995) 865-867.
[15] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia. Science, 268 (1995) 1242-1244.
[16] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrikson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. Science, 279 (1998) 548-552.
[17] Vinu, K. Z. Hossain and K. Ariga, J. Nanosci. Nanotechnol. 5 (2005) 347.
[18] O. Leal, C. Bolívar, C. Ovalles, J. J. García, Y. Espidel. Inorg. Chim. Acta 240 (1995) 183–189.
[19] H. Y. Huang, R. T. Yang, D. Chinn, C. L. Munson. Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 2427-2433.
[20] G. P. Knowles, S.W. Delaney, A. L. Chaffee. Stud. Surf. Sci. Catal. 156 (2005) 887-896.
[21] G. P. Knowles, S. W. Delaney, A. L. Chaffee. Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 2626-2633.
[22] P. J. E. Harlick, A. Sayari. Ind. Eng. Chem. Res 46 (2007) 446-458.
[23] X. Xu, C. Song, J. M. Andrésen, B. G. Miller, A. W. Scaroni. Energy Fuels 16 (2002) 1463-1469.
[24] X. Xu, C. Song, J. M. Andrésen, B. G. Miller, A. W. Scaroni. Micropor. Mesopor. Mater. 62 (2003) 29-45.
[25] X. Xu, C. Song, R. Wincek, J. M. Andrésen, B. G. Miller, A. W. Scaroni. Fuel Chem. Div. Prepr. 48 (2003) 162-163.
[26] X. Xu, C. Song, J. M. Andrésen, B. G. Miller, A. W. Scaroni. Int. J. Environ. Technol. Manage. 4 (2004) 32-52.
[27] X. Xu, C. Song, B. G. Miller, A. W. Scaroni. Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 8113-8119.
[28] X. Wang, V. Schwartz, J. C. Clark, X. Ma, S. H. Overbury, X. Xu, C. Song. J. Phys. Chem. C 113 (2009) 7260-7268.
[29] W. J. Son, J. S. Choi, W. S. Ahn. Micropor. Mesopor. Mater. 113 (2008) 31-40.
[30] P. Li, B. Ge, S. Zhang, S. Chen, Q. Zhang, Y.
[31] Zhao. Langmuir 24 (2008) 6567- 6574.
Chen, S. T. Yang, W. S. Ahn, R. Ryoo. Chem. Commun. (2009) 3627-3629.
[32] X. Wang, X. Ma, L. Sun, C. Song. Green Chem. 9 (2007) 695-702.
[33] X. Ma, X. Wang, C. Song. J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 5777-5783.
[34] R. S. Franchi, P. J. E. Harlick, A. Sayari. Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 8007-8013.
[35] C. Chen, S. T. Yang, W. S. Ahn, R. Ryoo. Chem. Commun. 24 (2009) 3627-3629.
[36] G. Qi, Y. Wang, L. Estevez, X. Duan, N. Anako, A. H. A. Park, W. Li, C. W. Jones, E. P. Giannelis. Energy Environ. Sci. 4 (2011) 444-452.
[37] R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia, E. S. Sanz-Pérez. App. Surf. Sci. 256 (2010) 5323-5328.
[38] G. Calleja, R. Sanz, A. Arencibia, E. S. Sanz. Top. Catal. 54 (2011) 135-145.
[39] R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia, E. S. Sanz-Perez. (enviado a J. Mater. Chem.)
[40] S. M. Chong, X. S. Zhao. J. Phys. Chem. B 107 (2003) 12650-12657.
[41] J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascón. J. Hazard. Mater. 163 (2009) 213-221.
[42] P. J. E. Harlick, A. Sayari. Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 3248-3255.

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

Sensores nanoestructurados para la detección/degradación de compuestos orgánicos

Carlos Caro Salazar

Departamento de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales
Universidad Pablo de Olavide, Sevilla, España
cacarsal@alumno.upo.es

Los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) son compuestos nocivos para el medio ambiente y tóxicos para los seres vivos que, debido a su estabilidad química, volatilidad y elevada lipofilia [1-3], pueden bioacumularse y recorrer largas distancias, llegando a aparecer en lugares donde nunca se han empleado. Debido a estas características de los COPs y a su toxicidad, ha surgido la necesidad de desarrollar nuevos métodos que permitan su detección en cantidades traza. Entre estos nuevos métodos, cabe destacar la utilización de sensores constituidos por nanomateriales [4,5], definiendo sensor como un material que al interactuar con algún tipo de compuesto en bajas concentraciones, es capaz de cambiar propiedades físico-químicas del compuesto, haciendo que este sea visible mediante algún tipo de técnica, ya sea visual, magnética…

Uno de los métodos que mas se ha estudiado en los últimos años en lo referente a detección de compuestos en cantidades traza, ha sido la espectroscopía Raman con el efecto SERS [6-9]. (Espectroscopia Raman Amplificada en Superficie). Como resultado, se obtiene la capacidad de ver espectros de compuestos en muy bajas concentraciones o incluso de una sola molécula. El efecto SERS permite incrementar la intensidad Raman de moléculas adsorbidas en la superficie de ciertos metales. Se puede llegar a incrementar la señal Raman de las moléculas entre 10^2 y 10^{14} veces.

Los estudios en catálisis también han despertado un gran interés a lo largo de los últimos años, debido tanto a la crisis económica que atraviesa el planeta, como a la necesidad creciente de desarrollar nuevos procesos químicos menos perjudiciales para el medioambiente [10-12]. Los procesos catalíticos ofrecen una gran versatilidad, permiten abaratar costes de producción y eliminan la obtención de sub-productos de reacción no deseados. Este tipo de procesos constituyen la base de la denominada "green chemistry" [13,14]. Debido a las propiedades especiales que presenta la materia en la escala nanométrica, muchos de los estudios recientes en catálisis se están centrando en este tipo de materiales, la nanocatálisis y los nanocatalizadores [15].

En un nanocatalizador, la selectividad de las reacciones viene dada por la forma y el tamaño de las nanopartículas que lo constituyen. Cada cara de la nanopartícula presenta una energía diferente y, por tanto, una reactividad diferente, y dependiendo de esta reactividad cada cara tendrá

tendencia a reaccionar con unos compuestos u otros.

Existen muchos tipos diferentes de nanocatalizadores, entre los cuales uno de los tipos más usados es el constituido por una mezcla de óxidos de metales semiconductores, que actúan como catalizador propiamente dicho, y nanopartículas metálicas, que aportan selectividad [16].

Entre los óxidos metálicos destaca el TiO_2, debido a su alto nivel energético en la banda de conducción, 3.0–3.2 eV [17,18].

Las reacciones de catálisis necesitan una energía para llevarse a cabo, siendo esta muy inferior a la necesaria para llevar a cabo los mismos procesos sin catalizadores, siendo las dos principales vías de administración de energía la irradiación con haces de alta energía o llevar a cabo un incremento hasta altas temperaturas.

Podemos aunar las ventajas que nos ofrecen los sistemas nanoestructurados, tanto en detección como en fotocatálisis, produciendo sistemas mixtos que permitan tanto detectar COPs como su degradación fotocatalítica, en el caso de irradiar el sensor, dependiendo de la energía del haz incidente, se obtendrán unas aplicaciones u otros. Si la luz incidente posee una baja energía, se pueden producir procesos SERS. Si la muestra es irradiada con un haz de alta energía, se pueden dar procesos de fotocatálisis. En la Figura 1 se muestra un esquema de estos procesos.

En espectroscopías vibracionales amplificadas en superficie, los metales más eficientes son el oro [19] y la plata [20]. Especialmente las nanopartículas de plata han sido ampliamente estudiadas, debido a que ofrecen mejores resultados en procesos de catálisis [21], biosensores [22], sensores químicos [23].

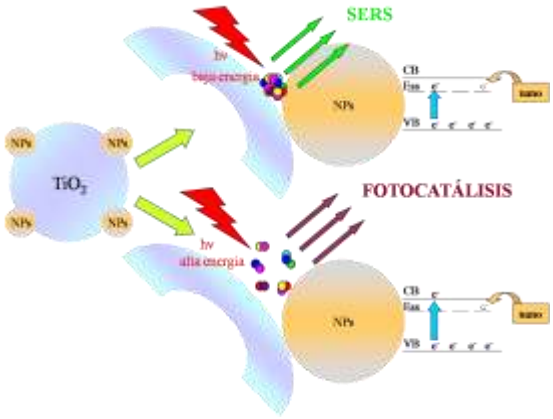


Figura 1. Esquema de un proceso SERS y otro de Fotocatálisis sobre un sistema mixto nanoestructurado (TiO_2-Metal). El TiO_2 aparece como la superficie celeste/morada dándose los procesos en los puntos situados entre las nanopartículas de plata y las nanopartículas de TiO_2.

Existen muchos métodos para llevar a cabo síntesis de nanopartículas de plata, aunque destacaremos reducciones de sales de plata mediante agentes químicos [24,25] y reducción electroquímica [26]. Por este motivo hemos, seleccionado este tipo de nanopartículas para abordar el diseño de sensores nanoestructurados mixtos que permitan tanto la detección como la fotodestrucción de COPS. Los sensores están formados por un sustrato nanoestructurado de TiO_2 sobre el que se depositan nanopartículas de plata previamente sintetizadas.

Los sensores se desarrollaron a partir de una capa de nanopartículas de óxido de titanio, depositada sobre un sustrato de silicio y sinterizada a 450 º C.. Una vez obtenidos los sustratos de óxido de titanio, se depositaron sobre su superficie suspensiones acuosas de diferentes tipos de nanopartículas de

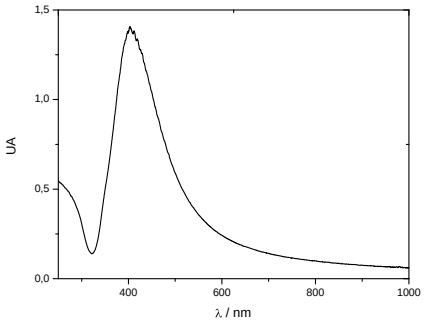
plata, y se secaron a temperatura ambiente.
La síntesis de las nanopartículas de plata se llevó a cabo mediante reducción química de una sal de plata, nitrato de plata ($AgNO_3$), utilizando diferentes agentes reductores. En la Tabla 1 se muestran los agentes reductores, las condiciones de reacción y la nomenclatura y características de las nanopartículas obtenidas.

Tabla 1. Datos sobre las condiciones de síntesis de nanopartículas de plata con distintos agentes reductores y el tamaño medio de las nanopartículas obtenidas.

Nanopartícula	Reductor/Temp.	Tamaño
Ag@H	Hidroxilamina/NO	35 nm
Ag@PVP29000	PVP29000/SI	varios

Hemos utilizado dos agentes reductores diferentes: Hidrocloruro de Hidoxilamina y polivinilpirrolidona (de peso molecular promedio 29000 g/mol; PVP29000). El uso de polímeros como agentes reductores nos permite ejercer cierto control sobre el tamaño y la forma de las nanopartícuas obtenidas. Además, el polímero puede ejercer un efecto protector de la nanopartícula evitando su agregación.

Las nanopartículas obtenidas se han caracterizado mediante espectroscopia UV-Vis y microscopia electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 2 se muestran los espectros UV-vis e imágenes TEM de Ag@H. Como se observa en la figura, las nanopartículas Ag@H son esféricas, con un diámetro de 35 nm y un máximo de absorción de 420 nm.



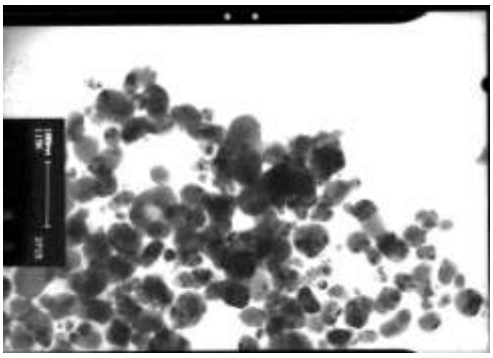
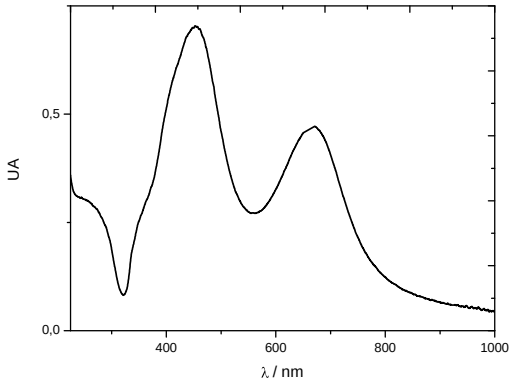


Figura 2. Espectro UV-Vis (arriba) y TEM (abajo) de Ag@H

Las nanopartículas Ag@PVP29000 presentan formas esféricas y triangulares, siendo el tamaño de 60 nm las esféricas y de 120 nm en el caso de las triangulares y al presentar formas diferentes, presenta máximos de absorción diferentes, en 451 nm debido a las esféricas y en 672 nm debido a las triangulares. Tanto el espectro UV-Vis como la imagen TEM de las nanopartículas Ag@PVP29000 se muestran en la figura 3.
La obtención de efecto SERS depende de diversos factores, entre los que destacan la distancia entre las nanopartículas, es decir, su capacidad de formas agregados, la afinidad que tenga el analito por la superficie de las nanopartículas y la proximidad del máximo de absorción a la longitud de onda de excitación del laser incidente para detección Raman.
En nuestro caso, emplearemos en los ensayos de detección Raman un láser rojo a 785 nm, por lo que las nanopartículas Ag@H, cuyo máximo de

absorción se encuentra a 420 nm son, a priori, menos adecuadas para obtener efecto SERS que las Ag@PVP29000, que presentan máximos de absorción a longitudes de onda próximas a la de excitación.



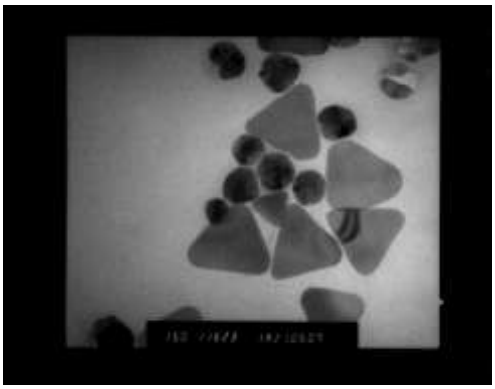


Figura 3. Espectro UV-Vis (arriba) y TEM (abajo) de Ag@PVP29000

En cuanto a la distancia entre las nanopartículas, se observó al microscopio óptico que las reducidas con el polímero (Ag@PVP29000) producían agregados al depositarlas sobre el sustrato de TiO_2, a diferencia de las reducidas con hidroxilamina (Ag@H). Los sensores preparados con estas últimas nanopartículas no mostraron efecto SERS, por lo que se procedió a optimizar el procedimiento de obtención de los sensores induciendo la agregación de las nanopartículas por choque iónico con KNO_3, antes de depositarlas sobre el sustrato.

Para evaluar la eficacia de los sensores preparados con los diferentes tipos de nanopartículas de plata, se han realizado experimentos de detección con un compuesto orgánico muy utilizado en la validación de sensores nanoestructurados, la Rodamina 6G (R6G).

Los ensayos se realizaron depositando sobre los sensores 100 µL de una disolución 10^{-3}M de R6G y registrando su espectro Raman sobre la superficie del sensor. En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos. Como se aprecia en la figura, con ambos sensores se obtiene efecto SERS, debido a la obtención de las señales de R6G.

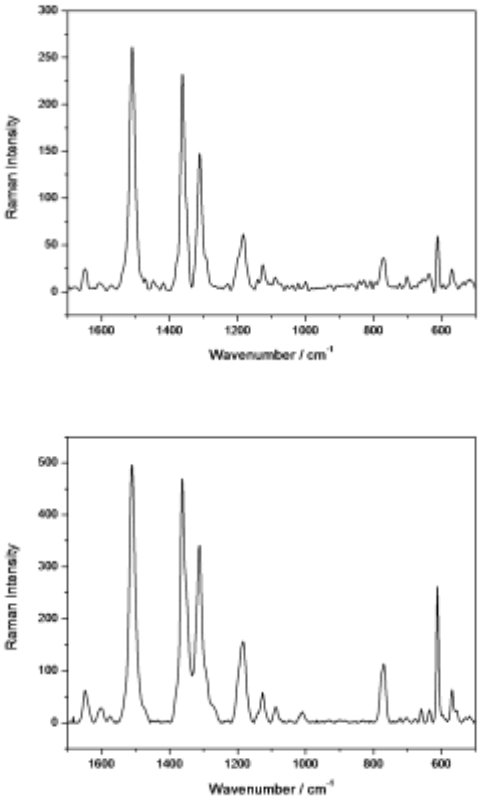


Figura 4. Espectro SERS de R6G sobre sensores TiO_2/Ag@H (arriba) y TiO_2/Ag@PVP29000 (abajo)

Para cerciorarnos que estamos obteniendo efecto SERS, tomamos un sensor sin nanopartículas ni TiO2 y otro solo con el TiO_2 y se depositan 100 µL de una disolución 10^{-3}M de R6G y registrando su espectro Raman, observándose como no hay señales de R6G, como se muestra en la figura 5, en estos espectros se demuestra la novedad de estos sensores, en los que se aúnan las capacidades de detección por Raman de compuestos orgánicos en nanoestructuras de plata y las capacidades fotocatalíticas del TiO_2.

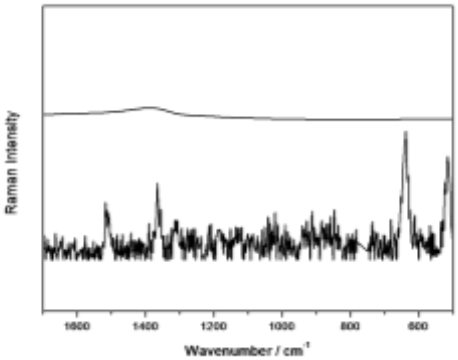


Figura 5. Espectro SERS de R6G sobre sensores sin nanoestructura (arriba) y TiO_2 (abajo)

Tras comprobar que los sensores eran adecuados para la detección, se sometieron a irradiación UV (365 nm) durante 2 horas, y se registraron de nuevo los espectros Raman, que se muestran en la figura 6.

Como se observa en la figura, la irradiación produce la fotodestrucción de R6G alcanzando aproximadamente un 80% en 2 horas, por ello una importante mejora de estos sensores sería dotarlos de capacidad de reutilización, es decir, que puedan ser sometidos a procesos sucesivos de detección, degradación y posterior detección. Para ello es necesario que a fotodestrucción del compuesto orgánico sea completa, por lo que actualmente se están optimizando los sensores para obtener una fotodestrucción del 100%.

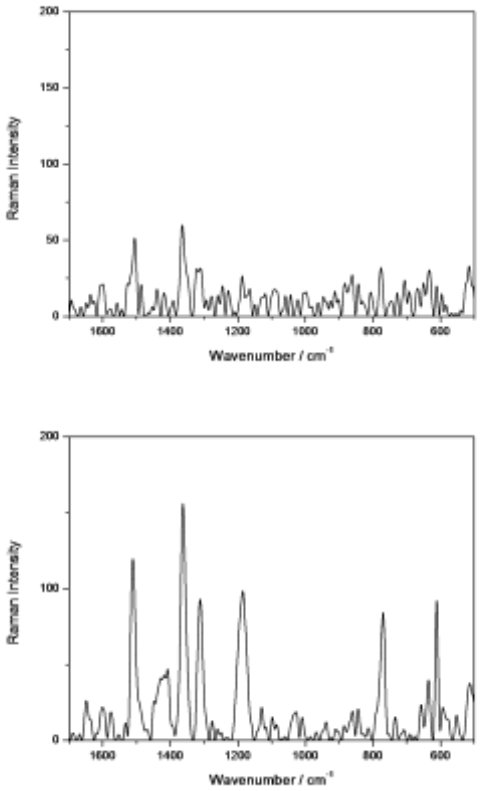


Figura 6. Espectro SERS de R6G sobre sensores TiO_2/Ag@H (arriba) y TiO_2/Ag@PVP29000 (abajo) tras someterlo durante 2 horas a irradiación

Los ensayos de fotodestrucción /reutilización de los sensores se muestran en la figura 7. Las principales conclusiones a las que se llegan tras este trabajo es que estos sensores mixtos TiO_2-nanopartícula de plata son capaces de producir mejores efectos SERS que cuando se tiene un sensor solo de TiO_2 y, además de esta mejora en la detección, dan mejores resultados en la degradación de compuestos orgánicos que en los sensores constituidos solo por nanopartículas de plata, dando lugar a una mejora notable de las aplicaciones fotocatalíticas del TiO_2 y de detección de la plata.

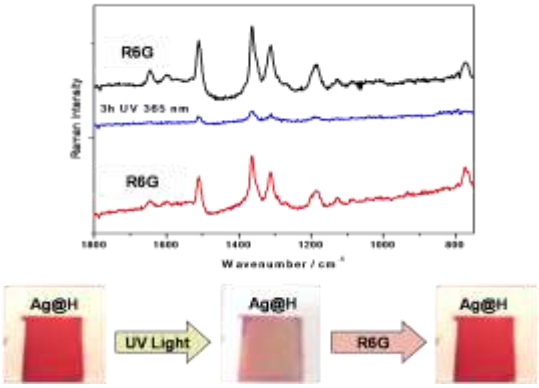


Figura 7. Espectro SERS de un proceso de detección (negro) fotocatálisis (azul) y detección otra vez (rojo). Abajo, imágenes del sensor en los diferentes pasos del proceso

Aunque no se ha alcanzado con los sensores descritos una capacidad de fotoreducción del 100%, los resultados obtenidos apuntan a que la optimización de los sensores puede llegar a proporcionar sensores reutilizables.

Disponer de sensores que permitan detectar el compuesto orgánico sobre el que se realiza una reacción catalítica *in situ*, proporciona una importante herramienta a la hora de optimizar las condiciones dicha reacción catalítica.

El autor muestra su gratitud a la beca para realizar la tesis sujeta al proyecto P07-FQM-02595 de la junta de Andalucía.
Al autor le gustaría también mostrar su gratitud con D. Jose Antonio Mejías Romero por poner la primera piedra de la nanotecnología en la Universidad Pablo de Olavide.

Referencias

[1] Ritter, L; Solomon, K.R and Foreet, J; Informe para Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas 95.38.

[2] Billingsley, M.L; Yun, J; Reese, B.E; Davidson, C.E; Buck-Kog Hntop, B.A and Veglia, G. *Journal of Cellular Biochemistry.* **2006**,98, 243.

[3] Vicente, A; Arques, J.F; Villalbi, J.R; Centrich, F; Serrahina, E; Llebaria, X and Casas, C. *Gaceta Sanitaria* **2004**,18 ,425.

[4] Rosi N.L and Mirkin C.A. Chem Rev. **2005**, 105, 1547

[5] Haes, A.J, Hall, W.P, Chang, L, Klein, W.L and Van Duyne R.P. (2004) Nano Lett. **2004**, 4, 1029

[6] Kneipp, K.; Moskovits, M.; Eds., K. H.,. Springer-Verlag: Berlin Heidelberger, **2006**.

[7] Sánchez-Iglesias, A; Aldeanueva-Potel, P; Ni, W; Pérez-Juste, J; Pastoriza-Santos, I; Alvarez-Puebla, R.A; Mbenkum, B.N and Liz-Marzán, L.M. *Nano Today*, **2010**, 5 (1), 21.

[8] Alvarez-Puebla, R.A and Liz-Marzán, L.M. *Small,***2010**, 6 (5), 604.

[9] Kneipp, K.; Kneipp, H and Bohr, H. G. *Physics and Applications.* **2006**, 103, 261-277.

[10] Shiju, N.R., Brown, D.R., Wilson, K., Rothenberg, G. *Topics in Catalysis,* **2010**, 53 (15-18) 1217

[11] Shiju, N.R., Anilkumar, M., Hoelderich, W.F., Brown, D.R. *Journal of Physical Chemistry C.* **2009**, 113 (18), 7735

[12] Strassberger, Z., Mooijman, M., Ruijter, E., Alberts, A.H., Maldonado, A.G., Orru, R.V.A., Rothenberg, G. *Advanced Synthesis and Catalysis.* **2010**, 352 (13), 2201

[13] Clark, J. H. *Green Chem*. **1999**, 1, 1

[14] Somorjai, G. A. and Park, J. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 9212

[15] Somorjai, G. A. Frei, H. and Park, J. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16589

[16] Rothenberg, G. Catalysis. Wiley-vch, **2008**

[17] Linsebigler, A. L. Lu, G. and Yates, J. T. *Chem. Rev*. **1995**, 95 (3), 735

[18] Berger, T. Lana-Villarreal, T. Monllor-Satoca D. and Gómez, R. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112 (40), 15920

[19] Álvarez-Puebla, R.A; Contreras-Cáceres, R; Pastoriza-Santos, I; Pérez-Juste,

J and Liz-Marzán, L.M. *Angewandte Chemie - International Edition,* **2009**, 48 (1),138.
[20] Leopold, N.; Lendl, B. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, (24), 5723-5727.
[21] Wang. P, Huang. B, Zhang. Q, Zhang. X, Qin. X, Dai. Y, Zhan. J, Yu. J, Liu. H and Lou. Z; *Chemistry – A European Journal.***2010**; 16 (33), 10042.
[22] Das. A, Zhao. J, Schatz. G. C, Sligar. S. G and Van Duyne, R. P; *Anal. Chem*. **2009**, 81 (10), 3754.
[23] Caro, C; Lopez-Cartes, C; Zaderenko, P and Mejías J.A; *Journal of Raman spectroscopy* **2008**, (39), 1162-1169.
[24] Su, X; Zhang, J; Sun, L; Koo, T-W ; Chan, S; Sundararajan, N; Yamakawa, M and Berlin, A.A. *Nano Letters*. **2005**, 5 (1), 49.
[25] Washio, I; Xiong, Y; Yin, Y and Xia, Y. *Advanced Materials* **2006**, 18, 1745.
[26] Pachón, L.D and Rothenberg, G. *Applied Organometallic Chemistry*. **2008**, 22 (6), 288.

Carlos Caro Salazar. Natural de Sevilla, es licenciado en Ciencias Ambientales por la Universidad Pablo de Olavide (2006). Inicio su labor investigadora en 2006 bajo la dirección del Doctor Jose Antonio Mejías Romero, en 2008 pasó a ser dirigido por la Doctora Ana Paula Zaderenko Partida. Actualmente es investigador predoctoral del proyecto "Desarrollo de materiales más eficientes para la captura y conversión de gases de efecto invernadero". 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 Zaderenko en nanomateriales. Ha realizado una estancia en la Universidad de Amsterdam, en el Van´t Hoff Institute for Molecular Science, bajo la supervisión de los Doctores Gadi Rothenberg y Shiju Nirappurackal R.

Artículos Recientes Destacados

Metallacarboranes and their interactions: theoretical insights and their applicability.

Pau Farras, Emilio Juarez-Perez, Martin Lepsik, Rafael Luque, Rosario Nuñez, Francesc Teixidor, *Chemical Society Reviews (2012) DOI: 10.1039/c2cs15338f*

En este *tutorial review* se recopilan los estudios teóricos más importantes realizados sobre metalacarboranos desde principios de los años 90 hasta nuestros días. Esta guía está pensada para orientar al químico experimental que desee incorporar resultados teóricos en sus investigaciones en síntesis, caracterización y aplicación de metalacarboranos, pero también le encontrarán utilidad aquellos que se dediquen al estudio de compuestos organometálicos en general.

Actualmente, se dispone de ordenadores con software y potencia de cálculo suficiente, no sólo accesibles al químico teórico, que permiten que el profano en la materia pueda abordar estudios en moléculas complicadas como pueden ser los metalacarboranos. Estos estudios pueden abarcar la determinación de la estructura de mínima energía de la molécula, estados excitados, simulación de espectros RMN, IR, Raman y UV, cargas atómicas, fortaleza de interacciones intra- e intermoleculares y muchas más propiedades cuyos resultados pueden ser confrontados con los obtenidos experimentalmente para comprobar su validez.

Los metalacarboranos consisten en clústeres poliédricos cuyos vértices son unidades B-H y C-H y que actúan de ligando sobre metales de transición. La química de los metalacarboranos se empieza a desarrollar a mediados del siglo XX, pero nunca fueron ampliamente estudiados teóricamente debido al gran tamaño de los clústeres (que fácilmente superan los 40 átomos por complejo) y la presencia del átomo metálico, que siempre es problemático para la realización del cálculo. Sin embargo, recientemente los metalacarboranos se están convirtiendo en objeto de un interés creciente debido a la química única que les caracteriza: su hidrofobicidad, estabilidad térmica y alta deslocalización de la carga sobre el esqueleto del clúster.

Aparte de estudios teóricos que ayudan al químico experimental a entender las propiedades químico-físicas de los metalacarboranos, el *review* recopila muchos ejemplos prácticos de trabajos experimentales complementados con cálculos teóricos. Un ejemplo reseñable es el de un derivado del anión cobaltabisdicarballuro, con el que se observó experimentalmente que era capaz de inhibir eficaz y selectivamente la enzima proteasa del HIV-1. En este caso, el uso de herramientas teóricas proporcionó una comprensión más detallada de la base físico-química que subyace en las interacciones enzima-cobaltabisdicarballuro y, por tanto, está ofreciendo la oportunidad de controlar el proceso de inhibición de forma más global. Pero también se puede recorrer el camino inverso, esto es, primero la teoría y de ahí a la prueba experimental. Esto se refleja en otro de los artículos reseñados en este *review,* en el que se demuestra teóricamente el uso de metalacarboranos para el almacenamiento de hidrógeno, debido a la posibilidad de mantener el centro

metálico lo más disperso posible gracias a un ligando basado en carborano. Para ello, se realizó un estudio DFT en el primer periodo de los metales de transición, que reveló que Sc y Ti son capaces de enlazar hasta 5 moléculas de H_2 con una energía de enlace promedio de 0.3 eV/H_2, valor que se encuentra dentro del rango de adsorción reversible en condiciones ambientales. Este tipo de interacción entre el H_2 y el centro metálico se conoce como la interacción Kubas, y se caracteriza por poseer una energía de interacción entre una quimisorción débil y una fisisorción fuerte. Con estos resultados, los autores sugirieron que los materiales simulados podría adsorber hasta un 8% en peso de hidrógeno, lo que podría, en principio, cumplir con el objetivo fijado por el Departamento de Energía de EE.UU. (DOE) para 2015.

Este trabajo de revisión bibliográfica pone de relieve el impacto de las herramientas teóricas disponibles en la actualidad para el estudio de los metalacarboranos, demostrando que de su empleo se puede extraer información muy útil sobre la naturaleza y la reactividad de estos complejos no convencionales, inorgánicos y altamente funcionalizables.

Dr. Emilio J. Juárez-Pérez
(ejjuarezperez@gmail.com)

Fluorinated Metal-Organic Frameworks: Advantageous for Higher H_2 and CO_2 Adsorption or Not?

Pradip Pachfule, Yifei Chen, Jianwen Jiang and Rahul Banerjee. *Chem. Eur. J. 2012, 18, 688-694*

En los últimos años, se han hecho grandes esfuerzos por sustituir los combustibles fósiles por otros recursos más limpios, debido a los problemas del calentamiento global y del efecto invernadero. En esta vía, el diseño de materiales porosos para combatir la contaminación procedente de emisiones industriales han llevado al estudio de los metal-organic frameworks (MOFs). Estas estructuras han mostrado un excelente comportamiento frente a otros materiales porosos. Se conocen múltiples aplicaciones tales como la captura de CO_2, almacenamiento tanto a alta como a baja presión de H_2, separación de gases, catálisis y producción de fármacos. Otro aspecto importante es la versatilidad de estas estructuras que permiten la catenación de las mismas, el dopaje con metales alcalinos y la funcionalización de ligandos.

En este trabajo se estudia la síntesis, estructura y propiedades de adsorción de cuatro nuevos MOFs, diseñados a partir del ácido isonicotínico (INA), Co-INA-1 y Co-INA-2, que son estructuras quirales, y el ácido 3-fluor-isonicotínico (FNICA), Co-FINA-1 y Co-FINA-2, estructuras quirales, con centros metálicos de Cobalto.

En el desarrollo de este trabajo mediante difracción de rayos X y mediante análisis termogravimétrico, se realizaron análisis de las estructuras del Co-FINA-1, Co-FINA-2 y Co-INA2, revelando que estas estructuras son porosas con un moderado espacio accesible para el solvente, a pesar de la presencia de átomos de fluor en Co-FINA-1 y Co-FINA-2. A diferencia del Co-FINA-1 y Co-INA-1, el Co-FINA-2 posee un tamaño de poro mayor y más espacios accesibles al solvente que el CO-INA-2. Estos resultados obtenidos motivaron el estudio de la adsorción del N_2, el CO_2 y el H_2 mediante técnicas experimentales en un intervalo de presión de 0 a 1.01 bar y una temperatura de 77K, para el N_2 y el H_2, y de 298K para el CO_2. Los resultados mostraron que la alta adsorción del H_2 en las estructuras F-MOFs no es un fenómeno universal, y difiere de sistema a otro. En las isoestructuras Co-INA-1 y Co-FINA-1, la captura de H_2 es similar, mientras que en las estructuras Co-INA-2 y Co-FINA-2, el resultado de la fluoración se traduce en un incremento de la adsorción de H_2. Además, Co-FINA-1 es la estructura en la que mayor adsorción de H_2 se produce, aunque el tamaño de poro disminuye debido a los átomos de fluor. De los resultados obtenidos se concluye que los átomos de fluor en los F-MOFs interaccionan debilmente con las moléculas de gas y que otros factores como el tamaño de poro, la curvatura y la ubicación del átomo metálico, pueden jugar un papel crucial en la adsorción de un gas en estas estructuras.

Jesús Ruiz Marchena
(Univ. Pablo de Olavide)

Unconventional, Highly Selective CO_2 Adsorption in Zeolite SSZ-13

Matthew R. Hudson, Wendy L. Queen, Jarad A. Mason, Dustin W. Fickel, Raul F. Lobo and Craig M. Brown. *J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 1970-1973*

Uno de los temas más urgentes en el sector energético es el control de la emisión de gases de efecto invernadero implicados en el calentamiento global. La captura selectiva y eficiente de CO_2 puede contribuir en gran medida a la disminución de dichas emisiones. Una solución puede ser encontrar materiales porosos como son zeolitas, MOFs o carbones activados. Estos materiales estructurados tienen un área superficial grande permitiendo así adsorber una importante cantidad de gas.

Este estudio se centra en el tamaño y forma de los poros, interacciones superficiales adsorbente-adsorbato y distintas velocidades de difusión entre los componentes del gas. Concretamente se estudia un tipo de material poroso, la zeolita SSZ-13 cuyas características se encuadran perfectamente en este objetivo. La zeolita SSZ-13 está compuesta por tetraedros de Al/SiO_4 formando cajas de dobles anillos de 6 miembros apiladas en una secuencia tipo ABC. Además las cajas están conectadas formando una cavidad con anillos de 8 miembros, proporcionando unas dimensiones propicias para la captura de CO_2. Desde el punto de vista de las interacciones, se muestra como la combinación de la zeolita con átomos de cobre hace que esta estructura interaccione electrostáticamente con las moléculas del gas. De esta forma se incrementa notablemente la adsorción en comparación con otro tipo de estructuras, donde los resultados son menos favorables. Por último teniendo en cuenta la velocidad de difusión, se hace constar que las moléculas de CO_2 difunden libremente dentro de los poros, por lo que se incrementa la captura de dicho gas por parte de la estructura estudiada.

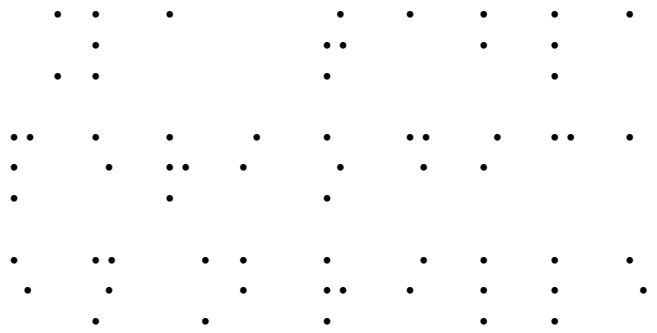
El análisis anterior también revela que estos materiales son apropiados para la captura de CO_2, pero no lo son para la captura de otros gases como N_2, lo que es conveniente si el objetivo es el de capturar únicamente CO_2 y no desaprovechar poros del material con otros componentes. Para finalizar el estudio, se muestra que la captura por medio de la estructura Cu-SSZ-13 es eficaz aun cuando la exposición a una humedad considerable sea inevitable, ya que en otro tipo de materiales la adsorción de agua implica una reducción en la captura del gas en cuestión.

Todos estos aspectos hacen del Cu-SSZ-13 un excelente candidato, tanto para la adsorción de CO_2 como para la separación de gases CO_2/N_2 donde es probable que exista humedad en el ambiente.

José M. Vicent-Luna
(Univ. Pablo de Olavide)

Curiosidades Científicas

La Tabla Periódica en Braille



Conchi Ania

Departamento de Procesos Químicos en Energía y Medio Ambiente
Instituto Nacional del Carbón (INCAR, CSIC), Oviedo, España
conchi.ania@incar.csic.es

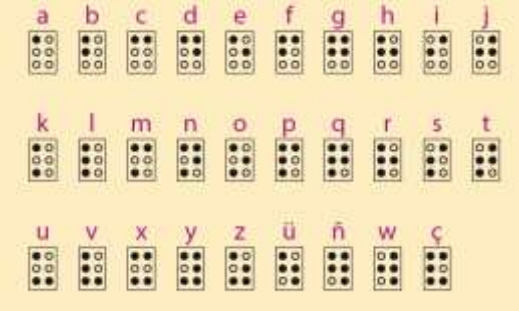
Hace un par de meses, participando en un ciclo de conferencias científicas organizado en el marco del Año Internacional de la Química 2011 auspiciado por la Turkish Chemical Society, llegó a mis manos una publicación singular: una tabla periódica en Braille.

Inmediatamente me sentí fascinada ante la belleza y la complejidad del documento; más allá del sistema táctil de lectura-escritura basado en el código de puntos en relieve ideado por Louis Braille, se trataba de un libro constituido por varias páginas, y que por tanto difiere mucho de la representación habitual de la tabla periódica que la que suscribe está acostumbrada a manejar y en la cual los elementos químicos se distribuyen en grupos y periodos en una sola página.

La curiosidad por conocer los detalles del documento me llevó a contactar con la delegación territorial de la Organización Nacional de Ciegos en España (ONCE). Así descubrí que se trata de una representación lineal de la tabla periódica, en la que si bien se mantiene la agrupación de los distintos elementos químicos conforme a sus propiedades y características, las columnas verticales ó grupos se convierten en líneas de escritura en relieve. Así, en el margen izquierdo de cada página aparece el nombre de cada elemento, junto con su símbolo químico, la indicación del periodo al cual pertenece, y su número y peso atómicos.

La Tabla Periódica en Braille que llegó a mis manos fue una iniciativa de la IUPAC para las asociaciones químicas de diversos países, que utilizando la representación del sistema Braille universal traducido a distintos idiomas, permite abordar la enseñanza de la química a personas ciegas o deficientes

visuales. A través de iniciativas como ésta, se están abriendo puertas que ayudan a combatir la marginación social y cultural de ciegos y deficientes visuales a través del acceso a una formación adaptada a sus necesidades.



Alfabeto en simbología Braille basado en la matriz de seis puntos escritos en relieve y dispuestos en dos columnas paralelas. (Fuente ONCE)

En España, el Departamento de Orientación, Investigación y Elaboración Didácticas para ciegos y deficientes visuales de la ONCE ha elaborado recientemente una actualización de la Tabla Periódica que combina la representación habitual en relieve (sistema Braille de puntos en relieve) con reproducciones en color y texturas diferentes (Braille y tinta). Además de la representación lineal, estructurada de manera similar a mencionada anteriormente, la ONCE ha elaborado una tabla periódica plegable, que combina la reproducción en relieve y color respetando la estructura habitual de filas y columnas (grupos y periodos).

En esta representación se utilizan símbolos que expresan conceptos diferentes en función de su forma y textura o color (ver Figura más abajo). La forma del símbolo hace referencia al grupo al cual pertenece el elemento químico, mientras que la textura o el color se refieren al estado de agregación en que dicho elemento químico se encuentra en la naturaleza (sólido, líquido, gas o sintético). Además, se incluye una leyenda que hace referencia a la clasificación de los elementos como metales, semimetales o no-metales. En el grupo 3, los periodos 6 y 7 correspondientes al Lantano y Actinio aparecen marcados con sendos asteriscos, indicando la mención posterior de Lantánidos y Actínidos. También se incluyen algunos elementos sintéticos como los transactínidos con número atómico entre 104 y 118.

En el cuaderno de la representación lineal de la Tabla Periódica se recoge además una gran información acerca de los elementos químicos ya que junto con el símbolo químico, peso y número atómico de los distintos elementos, se incluyen otras propiedades físico-químicas como la densidad, los puntos de fusión y ebullición, los estados de oxidación de dicho elemento, el isótopo más estable, etc.

Se trata de una obra de arte didáctica y útil que muestra el trabajo genial de la ONCE con una simbología fácil y que permite abordar la enseñanza de la química en la representación del sistema Braille. Todo un ejemplo de inspiración que demuestra cómo el trabajo de Mendeleiev aún puede sorprender y estimular a aquellos que amamos la química.

Agradecimientos. *Quisiera expresar mi gratitud al Prof. Mahramanlioglu, quien desencadenó la redacción de este artículo al obsequiarme con la Tabla Periódica en Braille, así como la atención recibida por la ONCE. En especial a Maika, quien desinteresadamente dedicó su tiempo a interpretar el documento original, a pesar de la dificultad del idioma (turco).*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1 n=1	H 1 1,007																	He 2 4,002	1 n=1
2 n=2	Li 3 6,941	Be 4 9,012											B 5 10,81	C 6 12,01	N 7 14	O 8 15,99	F 9 18,99	Ne 10 20,17	2 n=2
3 n=3	Na 11 22,99	Mg 12 24,30											Al 13 26,98	Si 14 28,08	P 15 30,97	S 16 32,06	Cl 17 35,45	Ar 18 39,94	3 n=3
4 n=4	K 19 39,09	Ca 20 40,08	Sc 21 44,95	Ti 22 47,90	V 23 50,94	Cr 24 51,99	Mn 25 54,93	Fe 26 55,84	Co 27 58,93	Ni 28 58,71	Cu 29 63,54	Zn 30 65,38	Ga 31 69,73	Ge 32 72,59	As 33 74,92	Se 34 78,96	Br 35 79,90	Kr 36 83,80	4 n=4
5 n=5	Rb 37 85,46	Sr 38 87,62	Y 39 88,90	Zr 40 91,22	Nb 41 92,90	Mo 42 95,94	Tc 43 98,90	Ru 44 101,07	Rh 45 102,91	Pd 46 106,4	Ag 47 107,87	Cd 48 112,41	In 49 114,82	Sn 50 118,69	Sb 51 121,7	Te 52 127,6	I 53 126,9	Xe 54 131,3	5 n=5
6 n=6	Cs 55 132,9	Ba 56 137,34	* La - Lu 57 - 71	Hf 72 178,49	Ta 73 180,95	W 74 183,85	Re 75 186,2	Os 76 190,2	Ir 77 192,22	Pt 78 195,09	Au 79 196,97	Hg 80 200,59	Tl 81 204,37	Pb 82 207,2	Bi 83 208,98	Po 84 (210)	At 85 (210)	Rn 86 (222)	6 n=6
7 n=7	Fr 87 (223)	Ra 88 226,02	** Ac - Lr 89 - 103	Rf 104 (261)	Db 105 262	Sg 106 266	Bh 107 264	Hs 108 269	Mt 109 268	Ds 110 281	Rg 111 272	Cn 112 277	Uut 113 284	Uuq 114 289	Uup 115 288	Uuh 116 292	Uus 117 291	Uuo 118 294	7 n=7
					La 57 138,9	Ce 58 140,12	Pr 59 140,91	Nd 60 144,24	Pm 61 (145)	Sm 62 150,4	Eu 63 151,96	Gd 64 157,25	Tb 65 158,92	Dy 66 162,5	Ho 67 164,93	Er 68 167,26	Tm 69 168,93	Yb 70 173,04	Lu 71 174,97
					Ac 89 (227)	Th 90 232,04	Pa 91 231,04	U 92 238,03	Np 93 237,05	Pu 94 (244)	Am 95 (243)	Cm 96 (247)	Bk 97 (247)	Cf 98 (251)	Es 99 (254)	Fm 100 (257)	Md 101 (256)	No 102 (254)	Lr 103 (257)

LEYENDA DE SÍMBOLOS

a) Las formas indican:

- Alcalinos
- Alcalinotérreos
- Metales transición
- Térreos
- Carbonoides
- Nitrogenoides
- Calcógenos
- Halógenos
- Gases nobles
- Lantánidos
- Actínidos

b) Las texturas indican:

- Sólidos
- Líquidos
- Gases
- Sintéticos

c) Puntos adicionales:

- Semimetales (un punto)
- No metales (dos puntos)

Tabla Periódica desplegable en Braille. Cortesía de la ONCE.

Agenda de Actividades

Congresos a la vista

Estos son los congresos que se van a celebrar en los próximos meses. Si asistes a alguno de estos congresos, u otros en nuestro campo común de interés, no olvides mandarnos tus reseñas.

La última semana de Abril (del 30 de Abril al 2 de Mayo) se celebra en Delray Beach (Florida-USA) el congreso "Sixth International Workshop Characterization of Porous Materials From Angstrom to Millimeters". Esta reunión está organizada por la Universidad de Rutgers (Alexander Neimark) y la empresa Quantachrome (Matthias Thommes). Esta conferencia aborda 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 http://cpm6.rutgers.edu/

La primera semana de Mayo (6-10 de Mayo) se celebra en Recife (Brasil) el primer simposio Ibero-Americano de Adsorción (IBA1). El simposio se hará coincidir con el encuentro brasileño de adsorción, que celebra este año su novena edición (EBA9). Se trata de una oportunidad única para todos aquellos que trabajéis en el campo de la adsorción, dado que se darán cita la gran mayoría de los grupos españoles e iberoamericanos relacionados con esta temática. Los días previos se celebrará una escuela de adsorción dirigida especialmente a jóvenes investigadores de este campo. Para más información visitar la página web del evento: www.ebaiba2012.com.br

Los días 30 y 31 de Mayo y 1 de Junio de 2012 se celebra en Alicante el XII Congreso Nacional de Materiales. Junto con el congreso se celebrará la XII Reunión Iberoamericana de Materiales. Este congreso reunirá a una gran parte de los investigadores españoles que trabajan en diferentes aspectos de la síntesis, caracterización y aplicación de los materiales. El congreso abarca un campo muy amplio en lo que se refiere a la naturaleza de los materiales y la larga lista de aplicaciones tanto a nivel industrial como a nivel de laboratorio. Más información sobre el congreso en la página web:
http://web.csidiomas.ua.es/congresos/CNMIM/index.html

Del 17-22 de Junio de 2012 se celebrará en Cracovia (Polonia) la conferencia anual *Carbon 2012*. Una vez más, esta conferencia está dedicada a los avances más recientes en el campo de la ciencia, tecnología y aplicaciones de materiales de carbono, reuniendo los puntos de vista del sector académico e industrial. La fecha de envió de resúmenes cortos se ha cerrado en Enero, si bien la organización contempla considerar nuevas contribuciones. Podéis encontrar más información sobre éste y otros aspectos en la página www.carbon2012.pl.

PRECARB-12
Surface Chemistry and Performance of Carbon Materials
15-16 June 2012, Budapest, Hungary

Dos días antes, del 14-16 de Junio se celebrará en Budapest la preconferencia "Surface Chemistry and Performanace of Carbon Materials", organizada por la Academia de Ciencias de Hungría. Esta iniciativa pretende ser un punto de partida del meeting anual, donde se dedicará especial énfasis al papel de la química superficial de materiales de carbono, tanto tradicionales como nuevos materiales, en las aplicaciones tecnológicas más relevantes hoy en día. Aquellos que estéis interesados podéis consultar la página web http://www.precarbon-budapest2012.mke.org.hu/home.html

También en Cracovia, del 27 de Agosto al 2 de Septiembre de 2012 se celebrará el 8th Internacional Symposium on the Effects of Surface Heterogeniey in Adsorption and Catalysis on Solids (ISSHAC-8). En esta conferencia se estudian aspectos relacionados con diversas aplicaciones de materiales adsorbentes y catalizadores desde el punto de vista experimental y de simulación. Se aborda tanto la síntesis de los materiales, como la caracterización de sus propiedades fisicoquímicas y estructurales aplicadas al estudio de interfases sólido/líquido, sólido/gas, separación de gases, o propiedades catalíticas. La información de la conferencia está disponible en la página web: http://isshac.org/ y el envío de resúmenes está abierto hasta el 1 de Junio.

En septiembre de 2012 se celebrará en Sevilla la 37ª Reunión Ibérica de Adsorción (XXXVII RIA). Como sabéis, esta conferencia de carácter bianual es el foro de discusión donde especialistas españoles y portugueses debaten acerca de las tendencias actuales sobre fundamentos y aplicaciones en el campo de la adsorción. La fecha límite para el envió de resúmenes es el 16 de Marzo de 2012. Encontrareis más información en la página web: https://www.upo.es/congresos/ria2012/

Esta es una lista de alguna de las actividades que se celebrarán próximamente. Si quieres ampliar la información acerca de congresos internacionales que tendrán lugar en los próximos meses en el ámbito de la adsorción, puedes consultar la página web de la Internacional Adsorption Society (IAS) http://ias.vub.ac.be

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

Bolsa de Trabajo

El Grupo de Materiales Nanoestructurados con Aplicaciones Tecnológicas (RASPA) de la Universidad Pablo de Olavide, en Sevilla ofrece dos contratos de un año de duración, prorrogables hasta 3 años, para doctores y estudiantes de doctorado.

UNIVERSIDAD PABLO DE OLAVIDE SEVILLA

Postdoctoral Vacancy in Molecular Simulations in Nanostructured materials

This is a multidisciplinary group supported by the ERC through an ERC Starting Grant. Further details on the group are here: http://www.upo.es/raspa

Our research interests focus on the study and the design of multifunctional structured materials and complex molecules. We are interested on processes that combined with some kind of control at the molecular level will have far reaching implications, both in basic science and in technological applications

The appointment is for a period of 1 year with a possible extension for another year depending on performance.
Salary is 35.000 Euros gross per year

The candidate will be expected to:

- ✓conduct research on molecular simulations in porous materials,
- ✓develop and apply, algorithms, and methods to compute molecular properties in structured materials,
- ✓produce independent and original research in the area,
- ✓interact with the other members of the group.

The candidate should have:

- ✓a PhD in Physics, Chemistry or a closely related discipline,
- ✓strong background on computer simulations, thermodynamics and statistical mechanics,
- ✓good knowledge of FORTRAN and C++,
- ✓excellent communication skills in English and
- ✓at least four papers published in peer-reviewed international journals

Applicants who do not meet these conditions will not be considered.

Applications (CV and recommendation letters) will be submitted to Sofía Calero (scalero@upo.es). Deadline: 28 October 2011

UNIVERSIDAD PABLO DE OLAVIDE SEVILLA

PhD Vacancy in Molecular Simulations in Nanostructured materials

This is a multidisciplinary group supported by the ERC through an ERC Starting Grant. Further details on the group are here: http://www.upo.es/raspa

Our research interests focus on the study and the design of multifunctional structured materials and complex molecules. We are interested on processes that combined with some kind of control at the molecular level will have far reaching implications, both in basic science and in technological applications

The appointment is for a period of 1 year with possible extensions up to three more years depending on performance.

Salary is 20.000-23.000 Euros gross per year

The candidate will be expected to:

✓work in molecular simulations in porous materials,

✓interact with the other members of the group

The candidate should have:

✓Good background in Physics, Chemistry, Chemical Engineering or a closely related disciplines,

✓good knowledge of FORTRAN and C++ and

✓good communication skills in English

Applicants who do not meet these conditions will not be considered.

Applications (CV and motivation letters) will be submitted to Sofía Calero (scalero@upo.es). Recommendation letters are not mandatory, but they will be an advantage

Deadline: 14 October 2011

CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN
(INCAR)

La doctora Conchi Ania, del Departamento de Procesos Químicos en Energía y Medio Ambiente del INCAR está buscando candidatos para la realización de tesis doctoral, previa solicitud de beca (FICYT, JAE, FPI o similar), en el marco de una beca FPI asociada a un proyecto de investigación del Ministerio de Ciencia e Innovación.

La tesis contempla la preparación de materiales de carbono para su utilización como adsorbentes y catalizadores en procesos foto-asistidos para la degradación de compuestos persistentes presentes en aguas residuales. Se realizará un estudio exhaustivo de las propiedades estructurales, funcionales y electroquímicas de los materiales de carbono. El doctorando se formará tanto en aspectos experimentales como fundamentales relacionados con los campos de tratamiento de aguas residuales, adsorción y materiales. La investigación a realizar se enmarca en un proyecto de colaboración con varios centros de investigación internacionales, por lo que se contempla la posibilidad de realizar el doctorado europeo.

Requisitos:

Licenciados en Química, Ingeniería Química o Ingenierías de Materiales con expediente académico superior a 1.6 (preferiblemente mayor de 2). Se valorará la motivación para el trabajo experimental y los conocimientos de inglés. Los interesados deberán remitir su CV junto con el expediente académico (o declaración de nota media).

Plazos de presentación: abierto (consultar BOE sobre convocatoria de becas FPI 2012).

Persona de contacto: Dr. Conchi Ania (conchi.ania@incar.csic.es)
Dpto. Procesos Químicos en Energía y Medio Ambiente
Instituto de Nacional del Carbón (INCAR)
C/ Francisco Pintado Fe, 26
33011 Oviedo, Asturias
Tel. +34 985 118846
Fax: +34 985 297662

El Dr. Edwin Otten, del Stratingh Institute for Chemistry de la Universidad de Groningen ofrece un puesto de trabajo para estudiantes de doctorado en el campo de síntesis química inorgánica y catálisis.

Project description

The direct use of dioxygen (O_2) in catalytic oxidation processes is a major challenge and is of substantial economic importance in bulk and fine chemical production. In this project, you will develop new early transition metal complexes with redox-active ligands that allow controlled reactivity with O_2. In the initial stage of the project you will study the fundamental aspects of the metal-ligand and metal-O_2 interactions, and how these are modulated by substituent effects. Subsequent application in catalytic oxidation of organic substrates and mechanistic details of these reactions will be studied.

Candidate profile

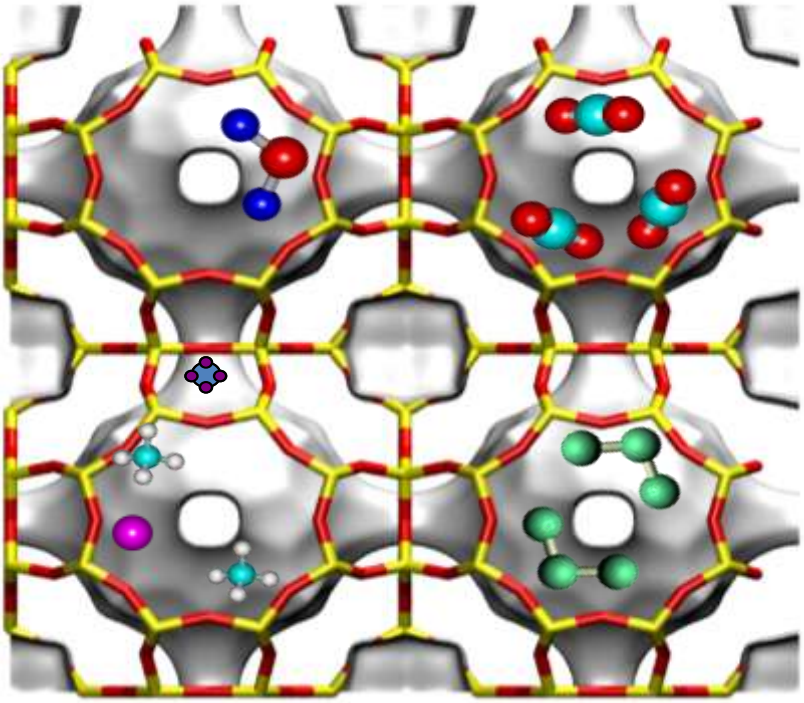
We are looking for highly motivated individuals (MSc or equivalent degree) with a background in inorganic/organometallic chemistry and catalysis as well as knowledge of analytical techniques that are common in molecular chemistry. Experience in organic chemistry (ligand synthesis) and an interest in computational chemistry (relating electronic structure to reactivity) is an advantage.

Applications should include a motivation letter, curriculum vitae and references. This material can be sent by email to edwin.otten@rug.nl

website: www.rug.nl/scheikunde/onderzoek/scholen/stratingh/groepen/otten

¿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