

Indice

Editorial	1
Hybrid TiO ₂ -C composites for the photodegradation of methylene blue under visible light	2
Oxidación de cianuro en disolución acuosa mediante ozonización en presencia de carbón activado modificado	6
Determinación de carbono orgánico total presente en el suelo y la biomasa de los páramos de las comunidades de chimborazo y shobol linlin en Ecuador	10
Thesis Review. Oxyfuel combustion for CO ₂ capture. Application of computational fluid dynamics techniques	14
Thesis Review. Electrocatalysts for direct alcohol fuel cells	16
Thesis Review. Synthesis of metallic and zeolite nanoparticles for catalysis and gas separation	18
XII Reunión del GEC	20

Editor Jefe:

J. Angel Menéndez
INCAR-CSIC. Oviedo

Editores:

Ana Arenillas
INCAR-CSIC. Oviedo

Jorge Bedia
Universidad Autónoma. Madrid

M. Angeles Lillo-Ródenas
Universidad de Alicante

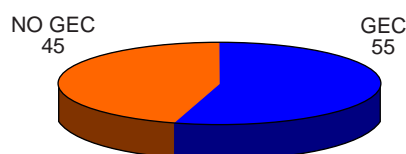
Manuel Sanchez-Polo
Universidad de Granada

Isabel Suelves
ICB-CSIC. Zaragoza

Editorial

Este nuevo Boletín consta de 3 artículos y 3 reseñas de tesis doctoral. Con respecto a los artículos los tres proceden de Latinoamérica, concretamente de: Ecuador, México y Venezuela. Por su parte, las tres reseñas de tesis doctorales son todas de miembros del GEC que han hecho su tesis en el INCAR-CSIC, ICB-CSIC y Universidad de Alicante. En este sentido, y haciendo estadística resulta interesante el hecho de que el origen de los autores de los artículos publicados en el Boletín, está, como muestra el gráfico, bastante compensado entre los miembros del GEC y los que no lo son.

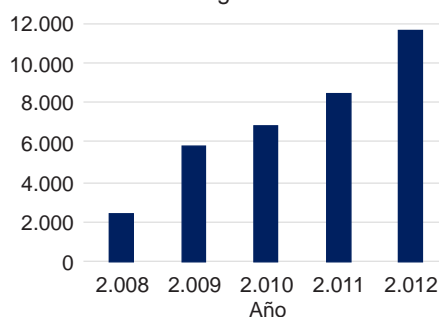
Procedencia de los autores de los artículos



Por otro lado, y siguiendo con la estadística (disponibles desde el año 2.008, en este caso) también resulta interesante ver como, los cambios realizados, tanto en el formato del Boletín, como en la nueva página web que lo aloja (<http://www.gecarbon.org/boletin.asp>),

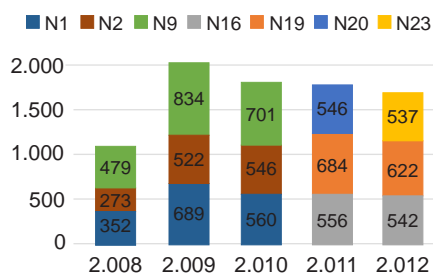
parecen redundar en un importante incremento en el número de descargas de boletines en el último año. La indexación del Boletín del GEC en varias bases de datos como DOAJ, Latindex, Dialnet, etc. posiblemente contribuyan a este importante incremento de su difusión.

Descargas totales



Tal y como queda reflejado en la gráfica, casi 12.000 boletines descargados en el año 2.012 dan idea de la importante difusión del Boletín del GEC. Otra forma interesante de analizar esta difusión es individualizarla por números del Boletín. En la gráfica adjunta se puede observar como algunos números son descargados más de 500 veces por año. En este último análisis es importante recordar que hasta el número 18, los boletines tenían un único artículo.

Boletines más descargados



Con todo lo expuesto, y los datos que lo avalan, se podría concluir, sin gran temor a equivocarse, que publicar en el Boletín del Grupo Español del Carbón, garantiza que el trabajo, además de estar fácilmente accesible a cualquier público en cualquier país y en cualquier momento, va a tener una importantísima difusión. La repercusión que pueda tener dependerá en gran medida de la calidad de cada trabajo concreto publicado.

Sirva pues esta editorial para animaros a que nos sigáis enviando trabajos de calidad que hagan el Boletín del Grupo Español del Carbón cada día mejor.

Hybrid TiO₂-C composites for the photodegradation of methylene blue under visible light

Compositos híbridos TiO₂-C para la fotodegradación de azul de metileno bajo luz visible

Juan Matos*¹

¹ Department of Catalysis and Alternative Energies (DECAT), Venezuelan Institute for Scientific Research (IVIC), 20632, Caracas 1020-A, Venezuela.

* Corresponding author: jmatoslale@ivic.gob.ve, jmatoslale@gmail.com

Abstract

Photodegradation of methylene blue (MB) on TiO₂ in presence of activated carbons (AC) was studied. Two different lamps were employed and results were compared against those obtained on a commercial TiO₂. Apparent first order rate constant for the degradation of MB was higher in presence of any AC in comparison of TiO₂ alone but much higher under visible light irradiation. It can be concluded that TiO₂ enhances its photoactivity by a factor up to 8.7 in the degradation of MB in presence of AC and this increase was associated with the surface properties of AC.

Resumen

En este trabajo se muestra la fotodegradación de azul de metileno (MB) sobre TiO₂ en presencia de carbón activados (AC). Se emplearon dos tipos diferentes de lámparas y los resultados se compararon contra los obtenidos sobre TiO₂ comercial. La constante aparente de velocidad de primer orden para la degradación de MB fue mayor en presencia de AC en comparación a la obtenida sobre el TiO₂ solo y mucho mayor bajo irradiación con luz visible. Se puede concluir que el TiO₂ aumenta su fotoactividad en un factor de hasta 8.7 veces mayor en la degradación de MB en presencia de AC. Este aumento fue asociado con las propiedades superficiales de cada AC.

1. Introduction

An important quantity of the total world production of azo-dyes is released in textile effluents [1]. Different technologies for the removal of dyes are adsorption, bio- and chemical degradation methods including advanced oxidation technologies as heterogeneous photocatalysis. Since heterogeneous photocatalysis with TiO₂ emerged as an efficient method for purifying water and air [2,3] several attempts such as ion doping or metal depositions have been used [4] to increase its photoefficiency. Another way to possibly increase the photoefficiency of TiO₂ consists of adding an inert co-adsorbent such as activated carbon (AC) [5,6]. A synergy effect between both solids has been observed in the photocatalytic degradation of model pollutants [7,8]. This has been ascribed to a contact interface that promotes an appropriated diffusion of pollutants from AC to photoactive titania and introduce changes in the semiconductor properties [5-8]. Photocatalysis and adsorption with activated carbon (AC) have received an increase attention for the degradation of different dyes [9-11] and halo phenol molecules [7] where recently, we have showed that surface functionalization of AC play an important role on TiO₂ photoactivity on 4-chlorophenol degradations [7]. The objective of this work is to study the photodegradation of methylene blue (MB) as a model dye on UV- and visible light irradiated TiO₂ in presence of activated carbons with different texture and surface functionalities.

2. Experimental

Methylene blue (MB) was analytical grade and purchased from Aldrich. For comparative purpose, photocatalyst was TiO₂ P25 (Degussa). H-type AC were prepared by physical activation of a soft wood under CO₂ flow at 800°C (AC_{CO2-800}) or by pyrolysis under N₂ flow at 1000°C (AC_{N2-1000}) while L-type AC were prepared by impregnation with 5% (w/w) of ZnCl₂ (AC_{ZnCl2-5%}) and H₃PO₄ (AC_{H3PO4-5%}) following activation under N₂ flow at 450°C. Samples were characterized by adsorption-desorption N₂ isotherms, infrared spectroscopy (FTIR) and surface pH (pH_{PZC}). The experimental set-up [11] consists in an open to air batch photoreactor of 200mL made of Pyrex. Irradiation was provided with two different lamps [11] with different UV proportions. One a Hg lamp (82.9 W.m⁻² UV and 362.6 W.m⁻² visible light) and metal halide (MH) lamp (70.2 W.m⁻² UV and 452.5 W.m⁻² visible). Photocatalytic tests were performed at 25°C with 62.5mg TiO₂ and 6.2mg AC under stirring in 125mL of MB, 25ppm (78.2μmol.L⁻¹) initial concentration or in 125mL of phenol, 50ppm (0.5x10⁻³mol.L⁻¹) initial concentration. Samples were maintained in the dark by 60min to complete adsorption at equilibrium before irradiation. After centrifugation of MB aliquots at some selected reaction times, samples were analyzed by UV spectrophotometer at 664 nm.

3. Results and discussion

Table 1 shows textural properties and pH_{PZC} of photocatalysts. AC developed high surface areas BET (S_{BET}) and the main pore width in the microporous range. For the hybrid TiO₂-AC, S_{BET} decreases one order magnitude with respect to AC. This is attributed to a strong interaction between both solids [12]. Table 1 shows H-type AC have basic pH_{PZC} while L-type AC have acid pH_{PZC} suggesting the presence of basic and acid oxygenated functional groups on the surface of H- and L-type AC, respectively as can be verified from FTIR spectra in Fig 1. It can be seen that functional surface groups principally are basic as cyclic ethers (-C-O-C-) and quinones (C=O) [7,13]. For the case L-type AC, these showed acid pH_{PZC} and by FTIR can be observed that the main functional surface group was carboxylic acid (C=O).

Table 1. BET surface area (S_{BET}), mean pore diameter (D) and surface pH (pH_{PZC}).

Tabla 1. Área superficial BET (S_{BET}), diámetro promedio de poro (D) y pH superficial (pH_{PZC}).

Sample	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	D (Å)	pH _{PZC}
TiO ₂ P25	45.2 ± 0.2	577.86	6.5
AC _{CO2-800}	943 ± 3	6.29	8.5
TiO ₂ -AC _{CO2-800}	86.5 ± 0.5	974.01	6.7
AC _{N2-1000}	644 ± 1	5.90	8.9
TiO ₂ -AC _{N2 1000}	60.4 ± 0.4	1051.78	6.7
AC _{ZnCl2-5%}	689 ± 2	5.89	6.0
TiO ₂ -AC _{ZnCl2-5%}	92.5 ± 0.5	979.03	6.4
AC _{H3PO4-5%}	247 ± 1	5.94	4.0
TiO ₂ -H ₃ PO ₄ -5%	63.4 ± 0.4	1034.43	6.3

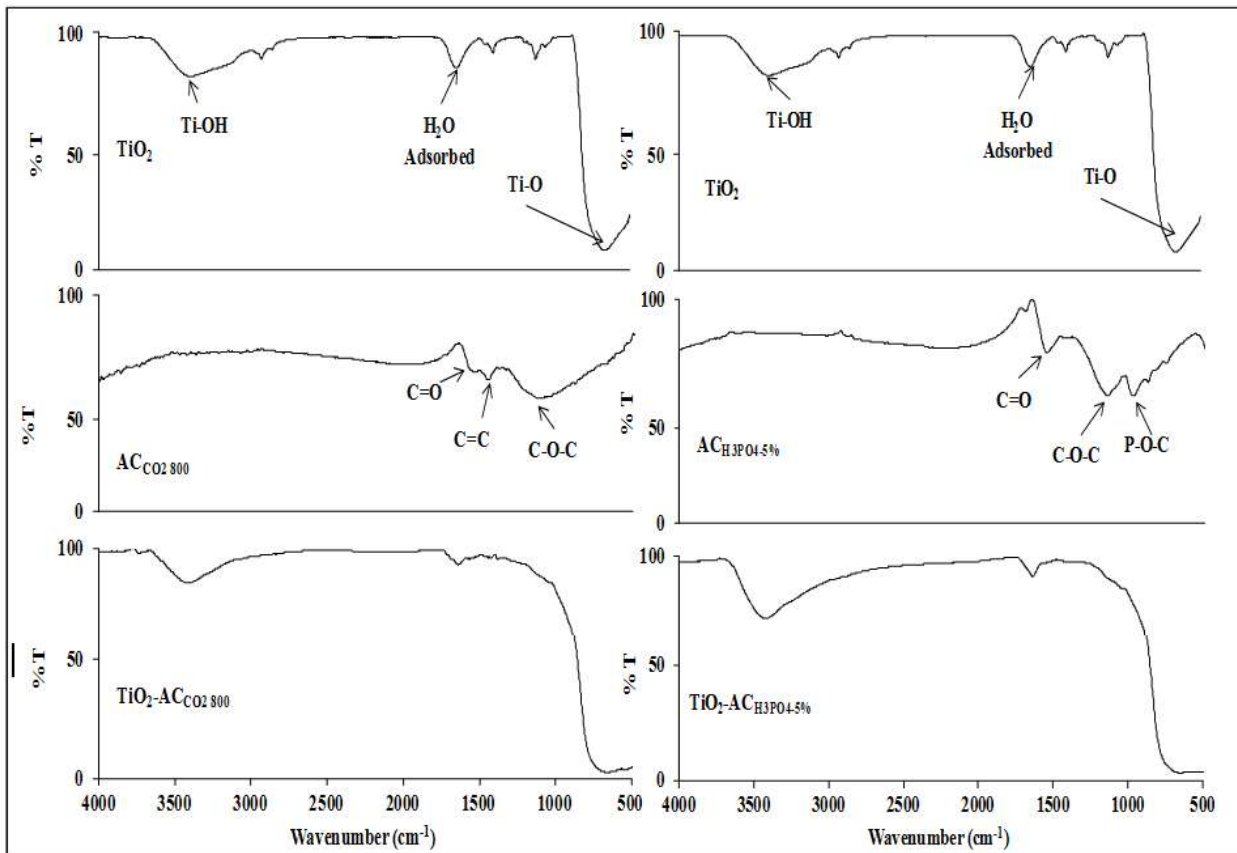


Figure 1. FTIR spectra of TiO₂, ACCO₂-800, ACH₃PO₄-5%, TiO₂-ACCO₂-800, and TiO₂-ACH₃PO₄-5%
Figura 1. Espectro FTIR de TiO₂, ACCO₂-800, ACH₃PO₄-5%, TiO₂-ACCO₂-800, y TiO₂-ACH₃PO₄-5%

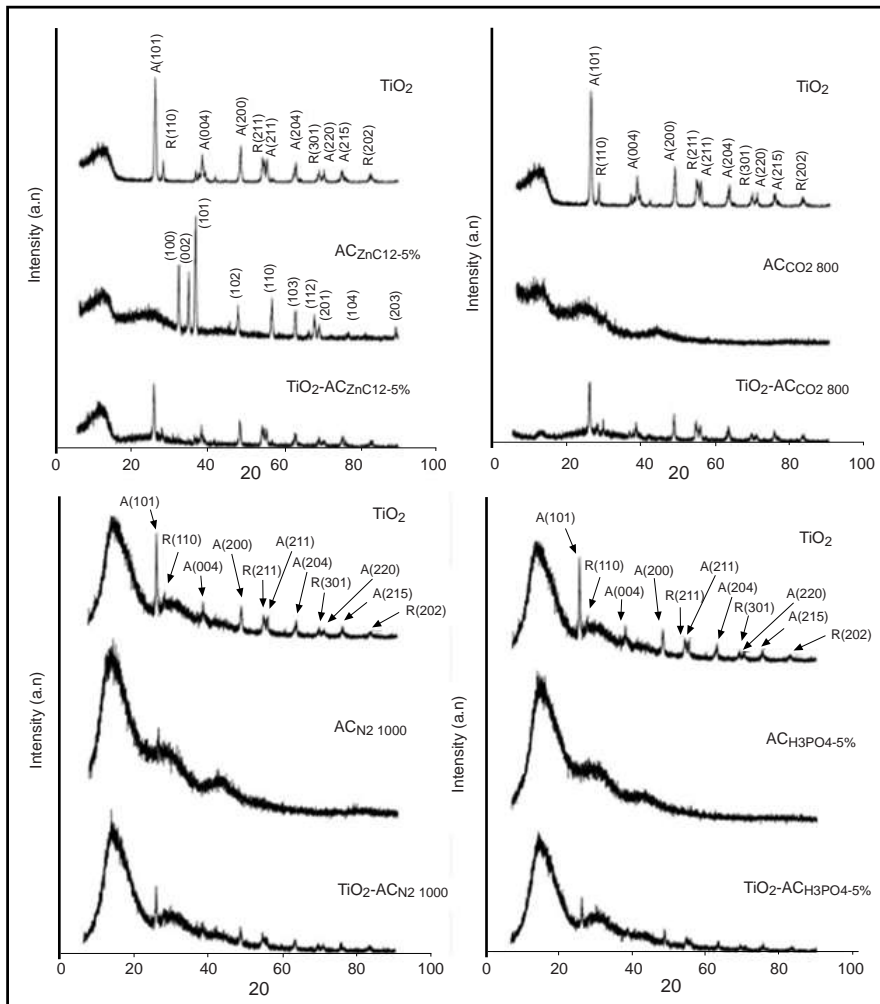


Figure 2. XRD patterns of TiO₂, AC and binary materials TiO₂-AC
Figura 2. Patrones de XRD de TiO₂, AC y los híbridos TiO₂-AC.

Furthermore, cyclic ethers were also detected (-C-O-C-). Finally, it should be remarked the presence of phosphates in $AC_{H_3PO_4}$ [7,8]. Fig. 1 shows that TiO_2 presented a broader peak in the region of bulk Titania in presence of AC. Also, the corresponding peaks in the AC clearly decreased in the binary materials probably by the coordination from carbon to the metallic centre in TiO_2 [7]. A similar behavior in the FTIR spectra for the other AC and the binary materials was found [7]. Fig. 2 shows the XRD patterns of TiO_2 , AC and the binary materials TiO_2 -AC. It can be seen that no changes in the corresponding XRD patterns for the case of TiO_2 -AC in comparison than that obtained for TiO_2 alone. The only change detected in the XRD pattern of the binary materials was a remarkable decrease in the main peaks attributed to a dilution effect by means of AC.

Fig. 3 shows the kinetics of adsorption in the dark of MB on AC and TiO_2 -AC. Adsorption occurred within 30min but to ensure the equilibrium of adsorption, 60 min of adsorption in the dark was selected prior to the photodegradation experiments. The results indicated that there are no additive effects in the adsorption capacities of both solids after they are mixed. It can be ascribed to a strong interaction between TiO_2 particles and AC [7]. Kinetics of photocatalytic disappearance of MB in presence of TiO_2 -AC under each lamp was performed. Fig. 4 shows an example of the kinetic of MB photodegradation under UV irradiated TiO_2 , TiO_2 - AC_{CO_2-800} , and TiO_2 - AC_{N_2-1000} samples. Assuming a first-order reaction rate [7], linear transformations (figure inset Fig. 4) from the kinetic data were performed to estimate the apparent first-order rate constant (k_{app}).

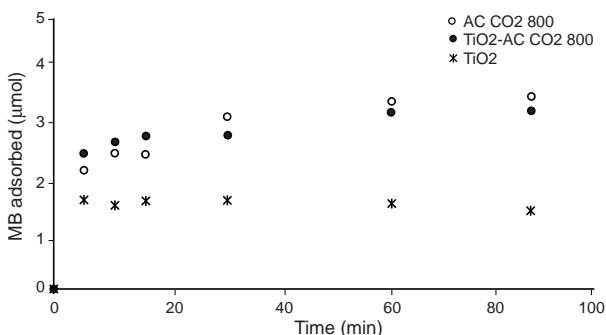


Figure 3. MB adsorbed in the dark on selected solids. Figura 3. MB adsorbido en la oscuridad sobre solidos seleccionados.

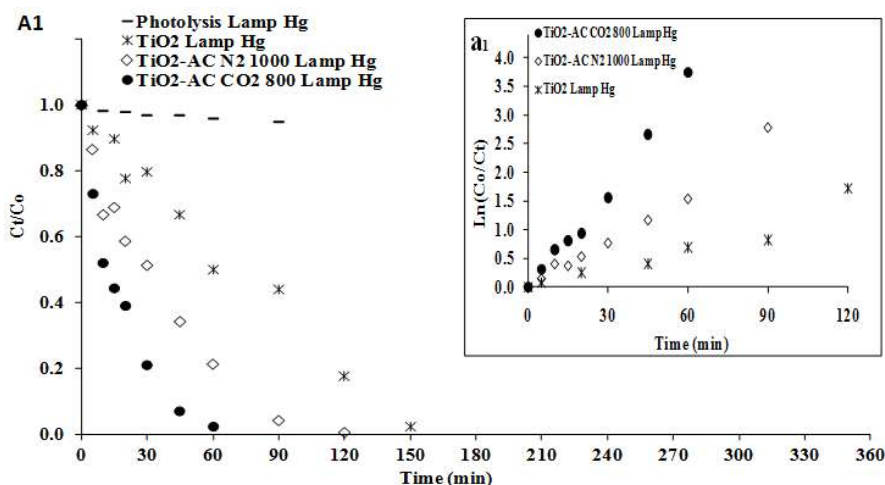


Figure 4. Kinetic of disappearance of MB on TiO_2 -AC under Hg Lamp (A1) and linear regression of kinetic data (a1). Figura 4. Cinética de desaparición de MB sobre TiO_2 -AC bajo la lampra de Hg (A1) y regresión lineal de los datos cinéticos (a1).

Table 2. Summary of kinetics parameters obtained in the photodegradation of MB.

Tabla 2. Resumen de parámetros cinéticos obtenidos en la fotodegradación de MB.

Sample	Ads ^a (%)	$k_{app-UV} \times 10^{-3}$ (min ⁻¹)	I_F -UV ^b	ϕ_{rel-UV} ^c	$k_{app-Vis} \times 10^{-3}$ (min ⁻¹)	I_F -Vis ^b	$\phi_{rel-Vis}$ ^c
TiO_2 P25	25	12.10	1.0	1.0	4.60	1.0	1.0
AC_{CO_2-800}	33	4.04	---	0.3	2.59	---	0.6
TiO_2 - AC_{CO_2-800}	31	59.12	3.7	4.9	39.89	5.5	8.7
AC_{N_2-1000}	23	3.33	---	0.3	2.24	---	0.5
TiO_2 - AC_{N_2-1000}	28	34.48	2.2	2.8	27.80	4.1	6.0
$AC_{ZnCl_2-5\%}$	27	1.10	---	0.1	2.54	---	0.6
TiO_2 - $AC_{ZnCl_2-5\%}$	26	28.85	2.2	2.4	14.63	2.0	3.2
$AC_{H_3PO_4-5\%}$	14	0.71	---	0.1	1.01	---	0.2
TiO_2 - $H_3PO_4-5\%$	23	39.41	3.1	3.3	13.39	2.4	2.9

^aAfter 60min of adsorption in the dark. ^b Synergy defined as $I_F = k_{app-i}/(k_{app-TiO_2} + k_{app-AC})$. ^c Relative photoactivity defined as $\phi_{rel} = (k_{app-i}/k_{app-TiO_2})$.

Table 2 contains a summary of the kinetic results of MB photodegradation. The apparent first-order rate constant permits to compare the photoactivity relative to TiO_2 defined as $\phi_{rel} = (k_{app-i}/k_{app-TiO_2})$ and the synergistic effect between TiO_2 and AC materials defined by: $I_F = [k_{app-i}/(k_{app-TiO_2} + k_{app-AC})]$. It can be seen from k_{app} values in Table 2 that binary materials TiO_2 -AC have higher photoactivity than that obtained on TiO_2 alone and this enhancement in the photoactivity was clearly higher with the MH lamp which has higher proportion of visible light with respect to the Hg lamp with an enhancement in the photoactivity up to 8.7 and 6.0 times higher than TiO_2 on TiO_2 - AC_{CO_2-800} and TiO_2 - AC_{N_2-1000} . Both AC_{CO_2-800} and AC_{N_2-1000} can be classified as H-type [5] AC because its surface oxygenated functional groups are basic in nature as suggest FTIR spectra (Fig. 1) and basic pH_{PZC} in Table 1. In addition, it should be pointed out that the photocatalytic activity of AC is lower than that of TiO_2 alone, however, a clear synergistic effect between both solids was estimated (Table 2) being much higher under visible light irradiation. On the other hand, Table 2 shows that photoactivity of the binary materials TiO_2 - $AC_{ZnCl_2-5\%}$ and TiO_2 - $AC_{H_3PO_4-5\%}$ were only about 3 times higher than that on TiO_2 alone in any of cases of lamps studied. This fact has been attributed to a more acidic surface pH and to a lower surface area of these L-type AC (Table 2) [6,8].

In previous works [5,7] we have showed that oxygenated functional groups in the surface of AC play a double role in photocatalytic reactions. First, these AC can play the role of electron carriers that

could inhibit the recombination of photoelectrons to improve the photoactivity of TiO_2 and secondly, under visible light irradiation several functional groups on carbon's surface are able to excited electrons from π to π^* orbital to then be injected into the conduction band of TiO_2 [11]. This phenomena has been described by our group as a photo-assisting process [12,14]. In addition, our group has been previously reported for the case of the 4-chlorophenol photodegradation [5,7] that AC_{CO_2} has a stronger interaction than AC_{N_2} with Ti atoms in TiO_2 . We have shown that this interaction occurs by means of a common contact interface [7,15] spontaneously created during reaction between both solids by the coordination the oxygenated functional groups on AC_{CO_2} , mainly cyclic ethers and carboxylate anions (Fig. 1). This interaction is lower between TiO_2 with AC_{N_2} than with AC_{CO_2} because AC_{N_2} has lower oxygen composition, about 7% against 12wt%.

4. Conclusions

Hybrid TiO_2 -C materials showed a clear increase in the photocatalytic activity of MB photodegradation with respect to TiO_2 alone under the two lamps studied. This beneficial effect has been attributed to the properties of H-type AC (high surface area and basic pH_{PZC}). In general, a model dye-molecule such as methylene blue can be photodegraded in shorter reaction times by using hybrid TiO_2 -C composites than on irradiated neat TiO_2 .

5. Acknowledges

J. Matos thanks to the Venezuelan Ministry of Science and Technology for the funds given to perform this research.

6. References

- Houas A, Lachheb H, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, Herrmann JM. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Appl Catal B: Environ* 2001;31:145-157.
- Herrmann JM, Guillard C, Pichat P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catal Today* 1993;17: 7-20.
- Legrini O, Oliveros E. Photochemical processes for water treatment. *Chem Reviews* 1993;93:671-698.
- Herrmann JM, Didier J, Pichat P. Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination. *Chem Phys Lett* 1984;108:618-622.
- Cordero T, Chovelon JM, Duchamp C, Ferronato C, Matos J. Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of TiO_2 on H-type activated carbons. *Appl Catal B: Environ* 2007;73:227-235.
- Cordero T, Duchamp C, Chovelon JM, Ferronato C, Matos J. Influence of L-type activated carbons on photocatalytic activity of TiO_2 in 4-chlorophenol photodegradation. *J Photochem Photobiol A: Chem* 1997;191:122-131.
- Matos J, García A, Poon PS. Environmental green chemistry applications of nanoporous carbons. *J Mater Science* 2010;45:4934-4944.
- Matos J, García A, Cordero T, Chovelon JM, Ferronato C. Eco-friendly TiO_2 -AC photocatalyst for the selective photooxidation of 4-chlorophenol. *Catal Letter* 2009;130:568-574.
- Wang W, Gomes C, Faria JL. Photocatalytic Degradation of chromotrope 2R using nanocrystalline TiO_2 /activated-carbon composite catalysts. *Appl Catal B: Environ* 2007;70:470-478.
- Peralta-Hernández JM, Manríquez J, Meas-Vong Y, Rodríguez FJ, Chapman TW, Maldonado MI, Godínez LA. Photocatalytic properties of nanostructured TiO_2 -carbon films obtained by means of electrophoretic deposition. *J Hazard Materials* 2007;147:588-593.
- Matos J, García A, Zhao L, Titirici MM. Solvothermal carbon-doped TiO_2 photocatalyst for the enhanced methylene blue degradation under visible light. *Appl Catal A: Gen* 2010;390:175-182.
- Matos J, García-López E, Palmisano L, García A, Marci G. Influence of activated carbon in TiO_2 and ZnO mediated photo-assisted degradation of 2-propanol in gas-solid regime. *Appl Catal B: Environ* 2010;99:170-180.
- Terzyk AP. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH. *Coll Surf A: Physicochem Eng Aspects* 2001;177:23- 45.
- Matos J, Marino T, Molinari R, García, H. Hydrogen photoproduction under visible irradiation of Au- TiO_2 /activated carbon. *Appl Catal A: Gen* 2012;417-418:263-272.
- Matos J, Laine J, Herrmann JM, Uzcategui D, Brito JL. Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation. *Appl Catal B: Environ* 2007;70:461-469.

Oxidación de cianuro en disolución acuosa mediante ozonización en presencia de carbón activado modificado

Oxidation of cyanide in aqueous solution by ozonisation in the presence of modified activated carbon

C. V. Reyes Guzmán⁽¹⁾, F. R. Carrillo Pedroza⁽²⁾, M. A. Sánchez Castillo⁽³⁾

(1) Facultad de Ciencias Químicas-Universidad Autónoma de Coahuila, México.

(2) Facultad de Metalurgia - Universidad Autónoma de Coahuila, México.

(3) Facultad de Ciencias Químicas – Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.

* Corresponding author: claverreyes@gmail.com

Resumen

El objetivo de este trabajo fue analizar el papel que desempeña el carbón activado en el proceso de ozonización del anión cianuro. Los resultados obtenidos muestran que el carbón activado previamente tratado con amoníaco incrementó considerablemente la velocidad de eliminación del anión cianuro. Los resultados obtenidos mediante FTIR y XPS muestran un incremento en la concentración de grupos carbonilo, los cuales con la interacción con el ozono podrían potenciar la generación de radicales altamente oxidantes en el medio justificándose así los resultados obtenidos.

Abstract

The aim of this study was to analyze the role of activated carbon on cyanide ozonation in aqueous phase. The results show that activated carbon previously treated with ammonia had a marked effect on the kinetics of cyanide removal. According to the results obtained by FTIR and XPS techniques, ammonia treatment increase the superficial concentration of carbonyl groups, which in the interaction with ozone could potentiate the generation of highly oxidizing radicals on the medium, justifying the results obtained.

1. Introducción

La creciente demanda de la sociedad para eliminar los contaminantes a las aguas, materializada en regularizaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación. En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta, fundamentalmente, la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar [1]. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.).

El carbón en sus diferentes formas juega un papel importante para la adsorción de contaminantes de las aguas residuales industriales. La mayoría de carbones son producidos a partir de materiales carbonosos naturales como huesos de frutas, lignitos, carbón de hulla, turba, etc., a los cuales se les aplica un tratamiento térmico en ausencia de aire a temperaturas inferiores a 900°C [2], previamente impregnados con una disolución concentrada de agentes químicos [3]. Los agentes de activación química más utilizados son hidróxido de sodio [4], sulfato, hipoclorito y fosfato de sodio, fosfato y cloruro de calcio [5] e hidróxido de calcio, cloruro y sulfato manganoso, ácidos bórico, nítrico [6], sulfúrico y fosfórico [7], cloruros férrico [8] y de zinc [9], sulfuro, tiocianato y carbonato de potasio, azufre, dióxido

de manganeso, dolomita, cianuros, peróxido de hidrógeno [10], etanotiol [11], 8-Hidroxiquinolina [12], ácidos cítrico y tartárico, cloruro de bario [5], y gases como ozono [13], dióxido de carbono [14], dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno [15] y cloro [11], entre otros. La química de superficie de los materiales carbonosos esta básicamente determinada por el carácter básico o ácido de su superficie. Los tratamientos con agentes oxidantes fijan en su superficie complejos oxigenados tales como carboxilos, lactonas, fenoles, cetonas, quinonas, alcoholes y éteres, adecuados para la formación de complejos metálicos [16]. Esta modificación de la superficie de los carbones activados va a ser determinante en la adsorción de contaminantes como gases e iones metálicos de plomo [17], cadmio [11, 12], y otros metales pesados.

La oxidación de cianuro empleando ozono ha sido estudiada desde hace varias décadas [18]. La mayoría de estos estudios han señalado que el cianuro es oxidado rápidamente por el ozono, reacción que es de orden cero a 1 con respecto a la concentración del cianuro, y de primero a segundo orden con respecto a la concentración del ozono, y que cuya velocidad de reacción está limitada principalmente por la transferencia del ozono gaseoso a la solución. La revisión de estos estudios indica que las diferencias observadas en el orden de reacción y en las constantes cinéticas de velocidad dependen de la complejidad del sistema (presencia de otros compuestos), de la concentración del ozono empleada y del tipo y diseño de los reactores usados para la reacción.

El uso del carbón activado como catalizador de los procesos de ozonización se ha propuesto para la oxidación de diferentes compuestos difíciles de degradar. En estos casos, el carbón activado se emplea para adsorber compuestos inorgánicos (como iones metálicos) y orgánicos, los cuales pueden formar compuestos con los grupos funcionales del carbón u otros compuestos adsorbidos, o incrementan el área de contacto de las fases, favoreciendo su eliminación y/o incrementando su velocidad de oxidación. De esta forma se ha propuesto la oxidación catalítica del propanol [19], ácido oxálico [20], polifenoles y nitrofenol [21]. Es importante hacer notar que la oxidación o degradación de los compuestos mencionados se puede deber a radicales OH•, los cuales se pueden generar por la descomposición del ozono, potenciada por el carbón activado, gracias a su alta área superficial específica. Estas observaciones son retomadas [22] para estudiar la oxidación del cianuro con ozono empleando carbón activado.

El objetivo de este trabajo fue analizar el papel que desempeña el carbón activado en el proceso de ozonización del anión cianuro. Para ello se prepararon carbones activados a partir de cáscara

de coco (ccc) mediante carbonización a 440°C y una activación con amoníaco. Una vez modificado el material carbonoso se estudió el papel que desempeñan estos materiales en el proceso de eliminación mediante ozonización del anión cianuro en disolución acuosa.

2. Experimental

Para llevar a cabo la obtención de los materiales estudiados, en primer lugar se hace una molienda y tamizado a los carbones activados hasta alcanzar el tamaño deseado de partícula. Posteriormente se pone en contacto con las disoluciones de amoníaco durante 3 días. Al término de la impregnación, se procede a llevarlos a un horno previamente calentado a 440°C por 3 horas y después del tratamiento térmico se procede a un lavado de los carbones con agua desionizada hasta alcanzar el pH constante. Finalmente, se procede a su calentamiento en un horno a 110°C para quitarles la humedad durante 24 horas.

Los experimentos de eliminación de cianuro se llevaron a cabo en un reactor de 250 mL, con un dispositivo poroso a través del cual se inyecta ozono, generado por un ozonizador marca Pacific Ozone Technology. La disolución fue preparada con cianuro de sodio grado reactivo y agua desionizada, ajustando el pH a 12 con una solución de NaOH. En las pruebas con carbón activado, este fue añadido (1g) a la solución, a la cual se le hizo pasar el gas ozono a un flujo de 300 mL/min. Una vez iniciado cada experimento, se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo, para las determinaciones de cianuro por titulación de nitrato de plata (método APHA-AWWA 4500-CN D); el cianato se determinó indirectamente por medio de electrodo específico de amonio. Asimismo, se estuvo analizando continuamente el caudal ozono a la entrada y salida del reactor, empleando para ello el método iodométrico.

Los sitios ácidos y básicos del carbón activado se determinaron por el método de titulación ácido-base propuesto por Boehm. El procedimiento usado consistió en pesar 0.5 g de masa de carbón y mezclarlo con agua destilada hasta obtener una dispersión de 100 mL. Posteriormente se toma una alícuota de 50 mL de la solución y después se agita se coloca en un baño a temperatura constante a 25°C durante 5 días para alcanzar la condición de equilibrio. Durante este tiempo, se agita manualmente el recipiente dos veces al día. Finalmente se toma una alícuota de 20 mL de la solución y se titula usando el valorador 794 Basic Titrino marca Metrohm.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan los resultados al llevar a cabo la ozonización del ión cianuro en presencia y ausencia de carbón activado. Los experimentos de ozonización con cianuro en presencia de carbón mostraron un incremento en la cantidad de cianuro oxidado con respecto a no usar carbón. La bibliografía revisada [24-27] muestran que la presencia de carbón durante el proceso de degradación del anión cianuro potencia la generación de radicales del tipo $\bullet\text{HO}_2$, que junto con la producción del peróxido, debida al oxígeno presente en el flujo de gas, aumenta la presencia de agentes oxidantes, favoreciendo la oxidación de cianuro a cianato, como se muestra en la Figura 1.

Con el fin de aclarar el papel que desempeña la

características químicas del carbón activado en el proceso de ozonización del ión cianuro, se llevó a cabo el estudio en presencia de carbones modificados químicamente, observando que el carbón modificado potencia aún más la velocidad de eliminación del ión cianuro (ver Figura 2).

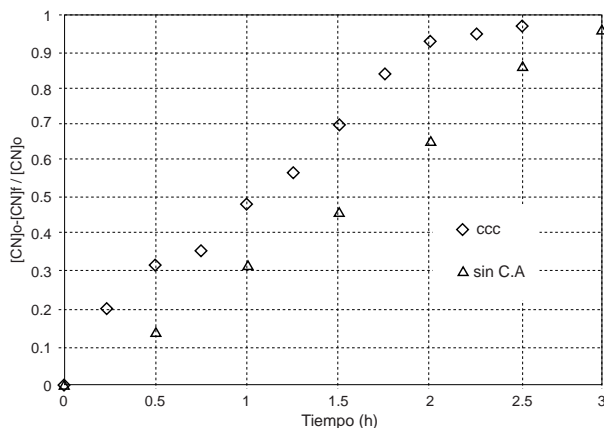


Figura 1. Ozonización de soluciones de cianuro en presencia y ausencia de carbón activado y sin carbón.

Figure 1. Ozonization of cyanide solutions in the presence and absence of activated carbon.

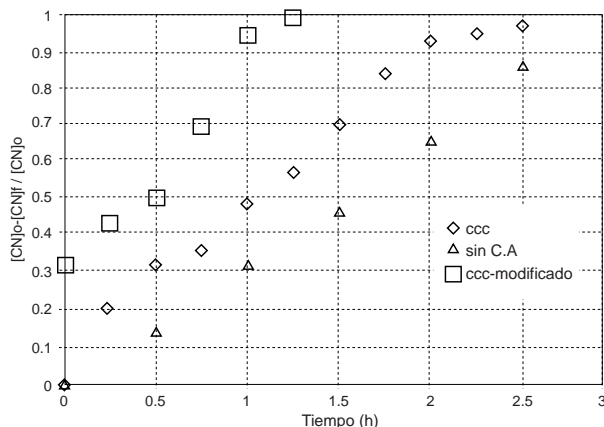


Figura 2. Efecto del tratamiento con amoníaco sobre la actividad del carbón en el proceso de eliminación del ión cianuro.

Figure 2. Effect of ammonia treatment on activated carbon activity in the cyanide removal process.

Finalmente, se llevó a cabo la caracterización de la muestra tratada con amoníaco mediante XPS, FTIR. Además, la concentración de grupos superficiales fue determinada volumétricamente. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3 y 4 y Tablas 1 y 2.

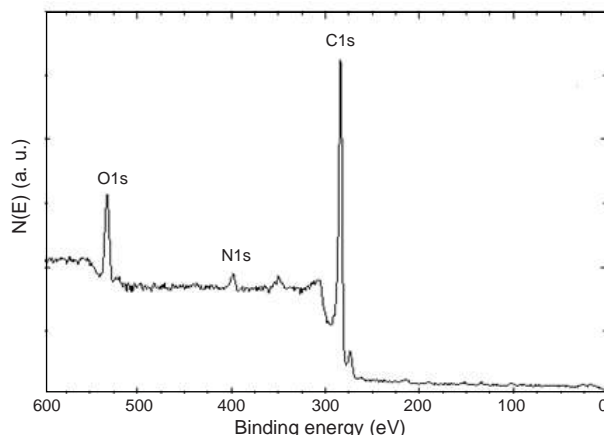


Figura 3. Espectro XPS de $\text{C}_{1\text{s}}$, $\text{O}_{1\text{s}}$ y $\text{N}_{1\text{s}}$ obtenido para el carbón activado tratado con amoníaco.

Figure 3. $\text{C}_{1\text{s}}$, $\text{O}_{1\text{s}}$ y $\text{N}_{1\text{s}}$ XPS spectrum of ammonia-treated activated carbon.

En la Figura 4 se muestra el espectro de IR de la muestra tratada con amoníaco, los resultados presentados en la Figura 4 y Tabla 1 indican que la intensidad de las bandas situadas en 3300 a 3500 es muy débil, lo que podría deberse a una amina primaria. Las intensidades alrededor de 3000 indica que la amina puede estar en forma de ion $+NH_3$ o también puede ser causado por la presencia del grupo $-COOH$. El pico a 1600 también se trata de sales de amonio, lo que puede estar solapando al pico $C=C$. Cabe mencionar que se puede notar la presencia del grupo ciano a 1250-1350 lo que demuestra que absorbió este grupo durante el proceso.

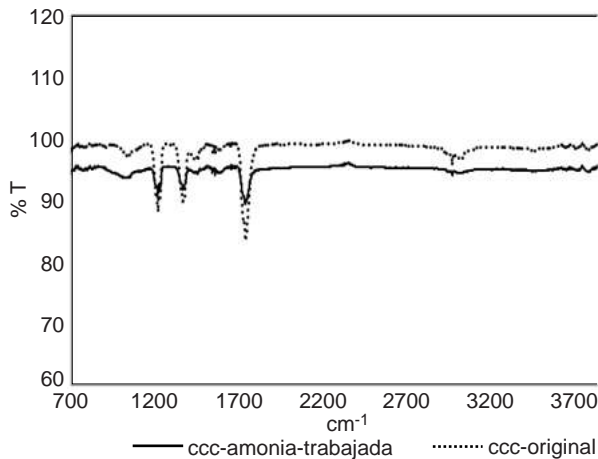


Figura 4. Espectro FTIR del carbón modificado con amoníaco.
Figure 4. FTIR spectrum of modification carbon with ammonia.

Tabla 1. Asignación de bandas del espectro IR de la muestra tratada con amoníaco.

Table 1. Bands assignment of IR spectrum of ammonia treated activated carbon.

Picos	Agrupamiento	Rangos	Observación
3000 - 3100	N-H	3130 - 3030	Amina primaria
2800 - 3000	C-H	2850 - 2960	Alcanos
1750	C=O	1750	
1600	C=C	1600	Anillo aromático
1470	C-H	1430 - 1470	CH_2
1350	C-N	1310 - 1360	
1250	C-N	1250 - 1340	

Para corroborar la modificación, se hizo una caracterización fisicoquímica por el método de Boehm y se obtuvo como resultado un incremento en los grupos superficiales ácidos y el valor del pH del punto cero de carga.

Tabla 2. Caracterización del carbón modificado con amoníaco por el método de Boehm.

Table 2. Characterization of carbon modified with ammonia by the method of Boehm.

TIPO DE CARBON	Grupos ácidos (meq/g)	Grupos básicos (meq/g)	pH _{Pzc}
C. A. inicial	0.1630	0.5097	7.405
C. A. modificado con amoníaco	0.4293	0.4442	5.795
C. A. modificado con amoníaco tras el tratamiento de cianuración	No Detecto	0.6218	8.069

4. Conclusiones

La presencia de carbón durante el proceso de ozonización de cianuro acelera su velocidad de

eliminación, debido a la generación de radicales altamente oxidantes en el medio. Además, el tratamiento con amoníaco mejora considerablemente este efecto, debido a la generación de grupos básicos sobre su superficie que potencian la generación de radicales altamente oxidantes en la interacción ozono/carbón activado.

5. Agradecimientos

Agradezco el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada 176351 para cursar el Doctorado en Ciencia y Tecnología de los Materiales dentro del programa de Doctorado de la Universidad Autónoma de Coahuila en la Facultad de Ciencias Químicas de Saltillo, Coahuila, México.

6. Referencias

- Water Treatment Handbook, Degremont 6a Edición. Editorial Lavoisier Publishing, Paris 1991.
- Marsh H, Heintz EA, Rodríguez-Reinoso F. Introduction to Carbon Technology. Capítulo 2. Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones. Alicante, España, 1997.
- Rodríguez Reinoso F, Molina Sabio M. Carbones activados a partir de materiales lignocelulósicos. Química e Industria 1998; 45(9):563-571.
- Hao YN, Wang XM. Adsorption of Basic Fuchsin onto Xanthoceras Sorbifolia Bunge Crust Activated Carbon Developed by Sodium Hydroxide. Adv Mater Res 2010; 156-157:272-278.
- Rajakovic LV, Ristic MD. Sorption of boric acid and borax by activated carbon impregnated with various compounds. Carbon 1996. 34(6):769-774.
- Shamsijazeyi H, Kaghazchi T. Investigation of nitric acid treatment of activated carbon for enhanced aqueous mercury removal. J Ind Eng Chem 2010 16(5):852-858.
- Rosas JM, Bedia J, Rodriguez Mirasol J, Cordero T. HEMP-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid. Fuel 2009 88(1):19-26.
- Cui HS, Turn Q. Adsorption/desorption of dimethylsulfide on activated carbon modified with iron chloride. Appl Catal B Environ 2009 88(1-2):25-31.
- Li Y, Dua Q., Wang X, Zhang P, Wang D, Wang Z, Xia Y. Removal of lead from aqueous solution by activated carbon prepared from Enteromorpha prolifera by zinc chloride activation. J Hazard Mat 2010 183(1-3):583-589.
- Gan T, Wu K. Sorption of Pb (II) using hydrogen peroxide functionalized activated carbon, Colloids Surf. A: Physicochem Eng Aspects 2008 330(2-3):91-95.
- Kim D, Jung YW, Kwon S, Park JW. Adsorption of cadmium (II) from aqueous solutions by thiol-functionalized activated carbon. Water Sci. Technol.: Water Suppl. 2011(1):61-66.
- Garoma T, Shah S, Badriyha B. Removal of Cadmium, Copper, and Zinc from Aqueous Solution by Activated Carbon Impregnated with 8-

Hydroxyquinoline. *J Environ Sci Eng* 2010 4(5):14-21.

¹³He XC, Zheng JT,, Yu WZ, Wang GC, Qu XF. Modification of activated carbon by ozone and its thermodynamics and kinetics of the adsorption for thiophene. (Petrol. Proc. Section). 2008-04.

¹⁴Singh B, Lal P. Preparation and characterization of activated carbon spheres from polystyrene sulphonate beads by steam and carbon dioxide activation. *J Appl Polym Sci* 2010 115(4):2409-2415.

¹⁵Macias Garcia A, Gomez Serrano V, Alexandre-Franco MF, Valenzuela Calahorro C. Adsorption of cadmium by sulphur dioxide treated activated carbon. *J Hazard Mat* 2003 103(1-2):141-152.

¹⁶Moreno Castilla C, Lopez Ramon MV, Carrasco Marin F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon* 2000 38(14):1995-2001.

¹⁷Song X, Liu H, Chenga L, Qu Y. Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption. *Desalination* 2010 255(1-3):78-83.

¹⁸Somboonchai W, Nopharratana N, Songkasiri W. Kinetics of Cyanide oxidation by ozone, 2008.

¹⁹Kastner J, Ganagavanram R, Catalytic ozonation of propanal using wood fly ash and metal oxide nanoparticle impregnated carbon, *Environ, Sci, Technol* 2008 42:556-562.

²⁰Beltran FJ, Rivas FJ, Fernández LA, Kinetics of catalytic ozonation of oxalic acid in water with activated carbon *Ind, Eng, Chem.* 2002 41:6510-6517.

²¹Gu L, Zhang X, lei L, Degradation of aqueous p-Nitrophenol by ozonation integrated with Activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47 (18): 6809–6815.

²²Fraga Tovar FMM, Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química; Universidad Autónoma de San Luis Potosí, (2008) .

²³Rivera Utrilla, J., Sanchez Polo, M., Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase. *Appl. Catal. B Environ.* 2002. 39, 319–329.

²⁴Sanchez Polo, M., Salhi, E., Rivera Utrilla, J., Von Gunten, U., Combination of ozone with activated carbon as an alternative to conventional advanced oxidation processes. *Ozone Sci. Eng.* 2006.28, 237–245.

²⁵Sanchez Polo, M., Von Gunten, U., Rivera Utrilla, J. Efficiency of activated carbon in ozone decomposition into OH radicals: influence of operational variables. *Water Res.* 2005. 39, 3189–3198.

²⁶Sanchez Polo M., Rivera Utrilla J., Prados Joya G., Ferro Garcia M.A., Bautista Toledo I., Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system., *water research* 2008,42, 4163 – 4171.

Determinación de carbono orgánico total presente en el suelo y la biomasa de los páramos de las comunidades de chimborazo y shobol llinllin en Ecuador

Determination of the total organic carbon in the soil and biomass of the communities of chimborazo y shobol llinllin in Ecuador

Cristian Cunalata, Carlos Inga, Gina Alvarez, Celso Recalde, Magdy Echeverría*

Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador.

* Correspondencia: magdymyleny@yahoo.es

Resumen

En la determinación del contenido de carbono orgánico total presente en el suelo y la biomasa (cobertura vegetal) de los páramos de las comunidades de Chimborazo, con 210ha de páramo cuya ubicación es 746667UTM-9825400UTM, y Shobol Llinllín, con 350 ha de páramo, 754680UTM-9854678UTM, pertenecientes a San Juan en Ecuador, se seleccionaron 9 puntos de muestreo de acuerdo a la variación, características y altitud del suelo, repartidos para este estudio en tres pisos altitudinales comprendidos, para el páramo de la comunidad Chimborazo, entre 3600-3900 msnm y, en el caso de Shobol Llinllín, entre 3600-3950 msnm.

Las muestras del suelo fueron tomadas a tres profundidades diferentes de 0-30 cm, 30-60 cm y 60-90 cm. En lo referente a las muestras de biomasa se extrajeron 4 tipos de muestras: paja, raíz de paja, almohadilla, y raíz de almohadilla, las cuales se analizaron mediante el método colorimétrico de Walkley-Black por la oxidación del dicromato de potasio.

Con la diversidad de variables tomadas en cuenta, los datos obtenidos indican que existe mayor contenido de carbono orgánico total en los primeros estratos de suelo, en la paja y almohadilla; además, existe mayor porcentaje del mismo en los suelos cuya cobertura vegetal no ha sido intervenida, incrementándose con la altitud.

Las comunidades de Chimborazo y Shobol Llinllín al poseer una significativa extensión de suelo de páramo, pueden ser utilizados como una alternativa para la captura y disminución de gases de efecto invernadero manteniendo intacto el carbono orgánico presente en el suelo y en la biomasa.

Palabras clave: suelo, biomasa, carbono orgánico total, método Walkley-Black.

Summary

In the determination of the content of the total organic carbon in soil and biomass of the moors of the communities of Chimborazo, with 210 ha of moors whose location is 746667UTM-9825400UTM, and Shobol Llinllín, with 350 ha of moors, 754680UTM-9854678UTM, belonging to San Juan in Ecuador, 9 points of sampling were selected according to the variation, altitude and soil characteristics, divided for this study in three altitudinal thresholds, in the case of the moors of Chimborazo community among 3600 and 3900 MSL and among 3600 and 3950 MSL for Shobol Llinllín.

Soil samples were taken at three different depths of 0-30 cm, 30-60 cm and 60-90 cm, and 4 types of samples of biomass were extracted: straw, root of straw, pad, and root of pad, they were all analyzed using the colorimetric method of Walkley-Black oxidation by potassium dichromate.

With the diversity of variables taken into account, the obtained data indicate that there is more total

organic carbon content in the first layers of soil, straw and pad. In addition, there is a greater percentage of organic carbon in the soils that have not been intervened and this increase with altitude.

Chimborazo and Shobol Llinllín communities, possessing a significant extension of moor soils, can play a role in the capture and reduction of greenhouse gases while maintaining intact the organic carbon in soil and biomass.

1. Introducción

Los páramos, además de ser considerados ecosistemas estratégicos por su oferta de servicios ambientales, entre los que cabe resaltar la regulación hídrica, poseen un importante contenido de carbono acumulado que no sólo se encuentra en la biomasa (cobertura vegetal), sino también en la materia orgánica presente en el suelo, debido a las bajas tasas de descomposición en estos ecosistemas.

En Ecuador, el páramo cubre alrededor de 1.250.000 ha, es decir aproximadamente un 6% del territorio nacional. En términos relativos, es el país que más páramos tiene con respecto a su extensión total ya que sus suelos típicamente son muy negros y húmedos. Los contenidos de carbono en el suelo dependen principalmente de los factores a largo plazo relacionados con la formación del suelo, pero pueden ser fuertemente modificados, degradados o mejorados, por el cambio en el uso y el manejo de la tierra. Sin embargo, la información de base en este momento es débil, lo cual puede limitar su fortaleza de negociación. Si los esquemas de pago pueden ser implementados, ésta podría ser una de las pocas opciones de ingresos económicos para las comunidades que se asientan dentro de la zona de incidencia del páramo [1].

La importancia de la presente investigación radica en aportar elementos para fortalecer el aporte del mercado voluntario e incluir en el Protocolo de Kioto, coberturas fijadoras y retenedoras de carbono. Razones por las cuales, es importante acrecentar el conocimiento y los datos de campo acerca de este ecosistema, se escogió los humedales de las comunidades de Shobol Llinllín y Chimborazo por parte de la Escuela de Biotecnología Ambiental-ESPOCH para dirigirlos a un uso sostenible. Estas comunidades están muy conscientes de la problemática ambiental, y tienen como objetivo mejorar la calidad de vida del sector, para ello cuentan con el aval del convenio ESPOCH-CDF ITALIA y el Honorable Consejo Provincial de Chimborazo.

Del estudio efectuado se detectaron valores mayores de COT en la almohadilla y en sus raíces, que en la paja y raíces de paja, sin embargo, se están ejecutando estudios similares por la ESPOCH en otros sectores donde se estudiara esta tendencia.

2. Metodología

Se evaluaron los páramos de las comunidades Chimborazo y Shobol Llinllín (Tabla 1) entre los

meses Mayo-2011 y Diciembre-2011. En el Páramo de Chimborazo con una estación portátil se registró por 15 minutos y se obtuvo promedios tomados entre las 09H00 -13H00: de temperatura 9.01°C, punto de rocío 6.3%, humedad del 87.3%, velocidad de viento del 14.7 Km/h y con un pluviómetro la precipitación promedio mensual de 193.4 mm. En el Páramo de Shobol Llinllín: temperatura 8.8°C, punto de rocío del 6.9%, humedad del 88.01%, un valor promedio velocidad de viento del 16.3 Km/h y precipitación promedio mensual de 197.1 mm.

Tabla 1. Comunidades de Chimborazo y Shobol Llinllín.
Table 1. Communities of Chimborazo and Shobol Llinllín.

Comunidad	Coordenadas (UTM)		Habitantes	Extensión de páramo (ha)	Límites		
	X	Y			Norte	Sur	Oeste
Shobol Llin llín	754680	9854678	1000	350	Comuna Guabo	Cerro iglesia Rumi	Campamento de la Cemento Chimborazo
Chimborazo	746667	9825460	600	210	Verde Cocha	Machiuco	Comuna de Santa Isabel Páramos de Gulag

Se establecieron 9 puntos de muestreo dependiendo de la variación, características y altitud del suelo, repartidos para este estudio en tres pisos altitudinales: para el páramo de la comunidad Chimborazo entre 3600-3900 msnm (Figura 1) y en el caso de Shobol Llinllín de 3600 a 3950 msnm (Figura 2).

Los puntos de muestreo establecidos son muy diversos por lo tanto la toma de muestra debe realizarse considerando las condiciones particulares del lugar, procurando respetar los protocolos de muestreo establecidos.

En el muestreo (Método unificado OLSEN para la red de laboratorios de suelos, RELASE), se considera una superficie del suelo de aproximadamente 2 cm², se toma la muestra en zigzag a una profundidad de 0-30 cm, 30-60 cm y 60-90 cm. Seguidamente se homogeniza la muestra y se separa 1 kg para los análisis fisicoquímicos y 10 g para los análisis microbiológicos.

Para el muestreo de la biomasa: COBERTURA VEGETAL (Método unificado OLSEN para la red de laboratorios de suelos, RELASE), se toman cuatro

tipos de muestras diferentes en los puntos determinados del suelo: (i) paja de 0-50 cm sobre el nivel de suelo, (ii) raíz de paja 0-5 cm bajo el nivel del suelo, (iii) almohadilla 0-7 cm sobre el nivel del suelo y (iv) la raíz de almohadilla 0-8 cm bajo el nivel del suelo.

En la determinación del Carbono Orgánico Total, COT (Método colorimétrico de Walkley-Black. Bajo la norma NVN 575), se pesa la muestra de suelo recolectada y seca (0,5-1,0 g), seguidamente se pasa por un tamiz de 2 mm de malla. A esta muestra tamizada se agrega 5 mL de dicromato de potasio 1N y se rota suavemente, se agrega 10 mL de ácido sulfúrico al 97-98 % y se agita 5-10 segundos. Finalmente se deja reposar por 30 minutos y se agrega 50 mL de agua destilada, se mezcla y se deja reposar durante toda la noche. La solución sobrenadante se introduce en las celdas foto-colorimétricas y se mide el porcentaje de transmitancia en un foto-colorímetro, a la longitud de onda de 590 nm. El porcentaje de carbono orgánico se determina por la ecuación de regresión de la curva de calibración determinada previamente, a partir de los patrones primarios de glucosa o sacarosa, preparados en un rango de concentración de 0,00 a 0,04 % de carbono, sometido al mismo proceso de las muestras, y leídos a la misma longitud de onda [2].

3. Resultados y Discusión

Como se puede observar en la Tabla 2 y en la Figura 3, en la comunidad de Chimborazo, donde existe intervención con labores agrícolas CH-C2 y cobertura vegetal mínima CH-A3, es notoria la disminución del contenido de COT en la capa superficial. Por el contrario en las zonas donde la cobertura vegetal es mayor aumenta su contenido hacia los estratos superiores. En relación al primer piso altitudinal no existe variación significativa en todas las variantes que mantienen cobertura vegetal de páramo: almohadilla, paja e incluso en especies introducidas como pinos. Sin embargo los análisis físico-químicos realizados en los suelos, muestran un contenido en humedad del 28%, mientras que el bosque de pino



Figura 1. Puntos de muestreo en el páramo de la comunidad Chimborazo.
Figure 1. Sampling points in the Chimborazo community.



Figura 2. Puntos de muestreo en el páramo de la comunidad Shobol Llinllín.
Figure 2. Sampling points in the Shobol Llinllín community.

presenta un 16%. En el segundo y tercer piso altitudinal se manifiesta un incremento del contenido de COT, en las zonas con cobertura vegetal, con la altitud.

Tabla 2. Carbono Orgánico Total (COT) del suelo del Páramo de la Comunidad Chimborazo.

Table 2. Total Organic Carbon (TOC) for soils in the community of Chimborazo.

Puntos de muestreo Altitud msnm	Código	Características	COT (%)		
			(90-60) cm	(60-30) cm	(30-0) cm
CH-A 3600-3750	CH-A1	Paja+almohadilla	4.7	5.4	6.7
	CH-A2	Almohadilla (junto camino)	5.7	6.7	7.6
	CH-A3	Cobertura vegetal mínima cobertura	6.4	6.5	4.7
	CH-A4	Paja (junto Bosque pino)	5.1	5.6	6.6
	CH-A5	Bosque pino+paja	5.6	5.9	6.3
CH-B 3730-3770	CH-B1	Paja+almohadilla con pastoreo	6.6	7.1	7.9
CH-C 3770-3900	CH-C1	Paja+almohadilla	6.5	7.2	8.1
	CH-C2	Cultivo	6.8	6.5	5.8
	CH-C3	Pajonal alto	7.1	7.8	8.7

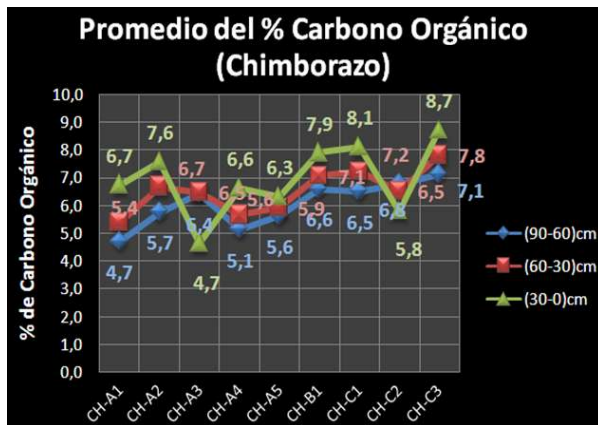


Figura 3. Carbono Orgánico Total (COT) del suelo del Páramo de la Comunidad Chimborazo.

Figure 3. Total Organic Carbon (TOC) for soils in the community of Chimborazo.

Tabla 3. Carbono Orgánico Total (COT) del suelo del Páramo de la Comunidad Shobol Llinllín.

Table 3. Total Organic Carbon (TOC) for soils in the community of Shobol Llinllín.

Puntos de muestreo Altitud msnm	Código	Características	COT (%)		
			(90-60) cm	(60-30) cm	(30-0) cm
SH-A 3600-3700	SH-A1	Cultivo de habas	5.9	6.3	5.0
	SH-A2	Suelo en recuperación	6.3	7.1	7.9
	SH-A3	Cultivo vacío	6.1	6.6	5.4
SH-B 3700-3950	SH-B1	Pajonal+almohadilla	6.9	7.6	8.7
	SH-B2	Pajonal alto	7.7	9.0	9.5
	SH-B3	Bosque Pino+Paja+almohadilla	7.4	7.8	9.3
	SH-B4	Paja	8.5	9.6	10.1
SH-C 3800-3900	SH-C1	Sin Cobertura Vegetal	7.3	7.8	6.5
	SH-C2	Pajonal alto	7.4	8.0	9.0

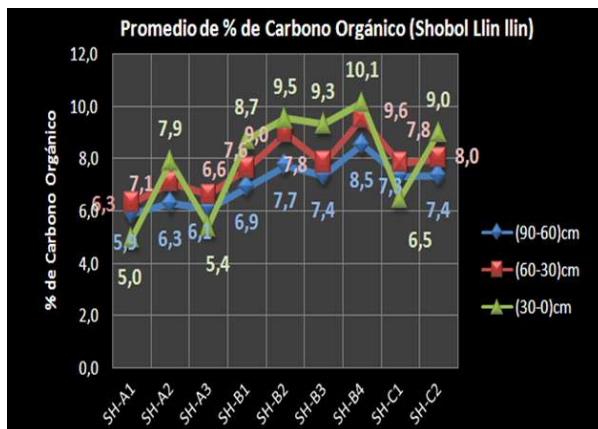


Figura 4. Carbono Orgánico Total (COT) del suelo del Páramo de la Comunidad Shobol Llinllín.

Figure 4. Total Organic Carbon (TOC) for soils in the community of Shobol Llinllín.

En la comunidad Shobol Llinllín, Tabla 3 y Figura 4, los estratos intervenidos con cultivos SH-A1 y SH-A3 y en el suelo en recuperación (mínima vegetación) SH-C1 se puede notar la disminución del contenido de COT en las capas superficiales. En todos los demás, con cobertura vegetal e introducida, estos valores aumentan hacia los estratos de menor profundidad. Además se evidencia que mientras más alto es el piso altitudinal, el contenido de carbono aumentan en los tres estratos del suelo, como SH-B4 que se encuentra a 3950 msnm.

Sin embargo, podemos observar en los datos presentados en el Anexo, que los valores de humedad son relativamente parecidos, incluso en el punto SH-B3 donde tenemos la presencia de pino. Probablemente, esto es debido a que este bosque no es tan copioso como el localizado en la comunidad de Chimborazo y además se trata de árboles en su etapa inicial de crecimiento.

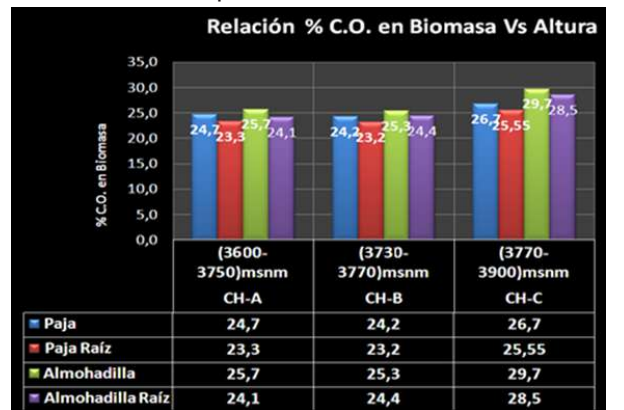


Figura 5. Variación de Carbono Orgánico Total (COT) en la biomasa con relación a la altura para el páramo de Chimborazo.

Figure 5. Relationship between the Total Organic Carbon (TOC) in the biomass studied with the altitude for Chimborazo.

El porcentaje de COT contenido en la biomasa: paja, raíz de paja, almohadilla y raíz de almohadilla del páramo Chimborazo (Figura 5) en los puntos CH-A y CH-B no tienen mucha variabilidad, ya que se encuentran en una altitud similar. En el punto CH-C, con una altitud mayor, se registra un incremento del 15% en almohadilla, 18% en raíz de almohadilla, 8% en paja y 9% en raíz de paja.

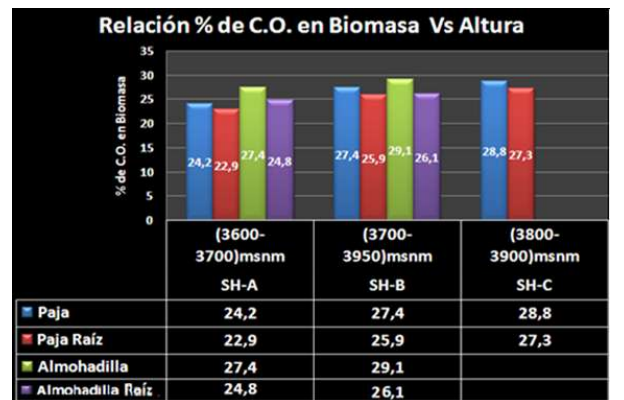


Figura 6. Variación de Carbono Orgánico Total (COT) en la biomasa con relación a la altura para el páramo de Shobol Llinllín.

Figure 6. Relationship between the Total Organic Carbon (TOC) in the biomass studied with the altitude for Shobol Llinllín.

El porcentaje de COT almacenado en la biomasa (paja, raíz de paja, almohadilla y raíz de almohadilla) del páramo Shobol Llinllín (ver Figura 6) se incrementa conforme aumenta la altitud. En el punto SH-B, con una altitud elevada, se registra un incremento del 6% en almohadilla, 5% en raíz de almohadilla, 13% en paja y raíz de paja. Mientras

que en el punto SH-C presenta un incremento del 19% en paja y raíz de paja. Todos estos datos en relación con el punto SH-A que es la zona de más baja altitud.

4. Conclusiones

Se observa que el contenido de carbono orgánico total, determinado en las dos zonas de humedales investigadas, tiende a incrementarse con la altitud (entre 3600–3950 msnm, que es el rango de este estudio), tanto el almacenado en el suelo, como en la biomasa, posiblemente causado porque a mayor altura la temperatura disminuye y la captación de la lluvia aumenta.

En la gruesa capa de suelo el contenido en carbono orgánico total, COT, aumenta con la profundidad. En este caso, la variación está relacionada con el tipo de cobertura vegetal y de intervención en el suelo. El contenido COT es mayor en los suelos con cobertura de vegetación nativa de paja o almohadilla.

Con relación a la biomasa, se detectaron valores mayores en la almohadilla y en sus raíces, que en la paja y raíces de paja, sin embargo, se están ejecutando estudios similares en otros sectores aledaños donde se estudiara esta tendencia.

5. Bibliografía

¹ M. Albán, M. Argüello, *Un análisis de los impactos sociales y económicos de los proyectos de fijación de carbono en el Ecuador. El caso de PROFAFOR–FACE IIED, Londres (2001)*, 74.

² S. Orozco, *Elaboración de un plan de manejo de suelos, en las comunidades de Calerita Santa Rosa y Shobol LlinLlin, Parroquia San Juan, Cantón Riobamba, Tesis Ingeniería Forestal, Riobamba-Ecuador, Facultad de Recursos Forestales (2011)* 42-48.

6. Anexo

Porcentaje de Humedad del suelo del Páramo de Chimborazo

Punto de Muestreo	Código	Profundidad (cm)	Humedad			Promedio
			CH-M1-S %	CH-M2-S %	CH-M3-S %	
CHA	CHA1	90-60	30	27	32	30
		60-30	28	25	30	28
		30-0	28	25	30	27
	CHA2	90-60	29	27	31	29
		60-30	29	26	31	29
		30-0	27	26	30	28
	CHA3	90-60	32	29	34	32
		60-30	32	28	34	31
		30-0	31	28	32	30
	CHA4	90-60	30	28	31	30
		60-30	30	28	29	29
		30-0	28	27	29	28
	CHA5	90-60	18	15	19	17
		60-30	18	16	19	18
		30-0	19	17	17	18
CHB	CH-B1	90-60	37	35	39	37
		60-30	35	33	36	35
		30-0	33	29	35	32
CHC	CH-C1	90-60	32	30	35	32
		60-30	35	32	37	35
		30-0	38	35	39	37
	CH-C2	90-60	31	28	34	31
		60-30	33	30	36	33
		30-0	35	33	36	35
	CH-C3	90-60	33	32	35	33
		60-30	35	32	36	34
		30-0	35	34	36	35

Porcentaje de Humedad del suelo del Páramo de Shobol Llinlín

Punto de Muestreo	Código	Profundidad (cm)	Humedad			Promedio
			SH-M1-S %	SH-M2-S %	SH-M3-S %	
SH-A	SH-A1	90-60	33	28	35	32
		60-30	30	28	35	31
		30-0	29	27	33	30
	SH-A2	90-60	35	33	38	35
		60-30	34	33	38	35
		30-0	34	32	37	34
	SH-A3	90-60	34	32	36	34
		60-30	33	32	36	34
		30-0	33	31	35	33
SH-B	SH-B1	90-60	29	26	31	29
		60-30	28	26	30	28
		30-0	28	27	30	28
	SH-B2	90-60	30	28	32	30
		60-30	28	28	32	29
		30-0	28	27	31	29
	SH-B3	90-60	31	29	33	31
		60-30	32	28	33	31
		30-0	32	28	34	31
	SH-B4	90-60	32	29	35	32
		60-30	35	31	37	34
		30-0	36	32	39	36
SH-C	SH-C1	90-60	31	28	34	31
		60-30	30	29	36	32
		30-0	33	29	36	33
	SH-C2	90-60	29	28	33	30
		60-30	31	27	35	31
		30-0	34	30	36	33

Puntos de Muestreo de la Comunidad Chimborazo CH:



Puntos de Muestreo de la Comunidad Shobol Llinlín SH:



Thesis Review. Oxyfuel combustion for CO₂ capture. Application of computational fluid dynamics techniques

L. Álvarez

Presented: 2012, Departamento de Energía (Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas). Universidad de Oviedo, Oviedo, Spain

Supervisors: Covadonga Pevida, Fernando Rubiera and José Juan Pis (INCAR-CSIC).

Objectives and novelty

The use of coal in power plants generates a large amount of CO₂, which is the chief contributor of global climate change. A diverse power generation portfolio including Carbon Capture and Storage (CCS) technologies and renewable energies is needed to reduce atmospheric CO₂ to below 1990 levels. Oxy-coal combustion is one of the most promising CO₂ capture technologies since it could be adapted to both new and existing pulverized coal-fired power stations. During oxy-coal combustion, coal is burnt in a mixture of oxygen and recycled flue gas (mainly CO₂ and H₂O), to yield a rich CO₂ stream. Successful implementation of oxy-coal combustion depends on fully understanding the difficulties arising from replacing nitrogen by a mixture of CO₂ and water vapour in the oxidizer stream. Thus, the first objective of this thesis was to study the influence of the combustion atmosphere, i.e., air or oxy-firing conditions, on several combustion aspects such as coal devolatilisation, particle ignition, char reactivity or pollutant formation in an entrained flow reactor (EFR) of 30 kW_t.

Computational Fluid Dynamics (CFD) models have been widely used as a design tool for coal fired power stations. Those CFD models include several sub-models (e.g., char and volatile combustion, heat transfer, etc.) which are perfectly established and developed for air-firing conditions. With the accumulated knowledge on the fundamental differences between air-fuel and oxy-fuel conditions, an important effort has been gone into developing and validating sub-models for the new environment. Thus, the second objective of this thesis was the development of a CFD model which adequately described overall combustion behaviour in both air and oxy-firing conditions.

Results

First, the influence of the devolatilisation environment on volatile and nitrogen yield, for coals of different rank, was studied at 1000 °C in the EFR. In all cases, the apparent volatile yields measured after devolatilisation under CO₂ were greater than those obtained in N₂, probably caused by char-CO₂ gasification reaction. In addition, the volatile-N yield for the CO₂-chars was found to be higher than that for the N₂-chars. The devolatilisation atmosphere also affected the structure and the subsequent reactivity of the char. The thermal reactivity and kinetics of the N₂-chars and CO₂-chars in 30% O₂ / 70% CO₂ was studied using a thermobalance, and three nth-order representative gas-solid models were employed to describe the reactive behaviour of oxy-char combustion. It was found that the N₂-chars presented a slightly higher reactivity over the CO₂-chars.

The effect of the combustion atmosphere was evaluated for coals of different rank at different levels of oxygen excess at 1000 °C in the EFR, as shown in Figure 1. The fuel equivalence ratio, defined as the ratio between the coal mass flow rate and the stoichiometric value, was used to assess the oxygen

excess during the combustion. A worsening on coal burnout was observed when replacing N₂ for CO₂ for the same oxygen concentration, due to difference in gas properties. Also lower NO emissions were observed during oxy-fuel combustion. Complementary to combustion experiments, ignition tests were also carried out. A significant ignition delay was observed when nitrogen was replaced by CO₂, not only due to the higher heat capacity of the CO₂, but also to the persistence of a thick volatile cloud around the particle which prevented its ignition. While for oxy-firing conditions with oxygen content up to 30 or 35%, better ignition and combustion properties than those for air-firing conditions were observed. This is due to the higher mass flux of oxygen promotes the consumption rate of volatiles, providing extra heat feedback to the coal particles to enhance their ignition and combustion.

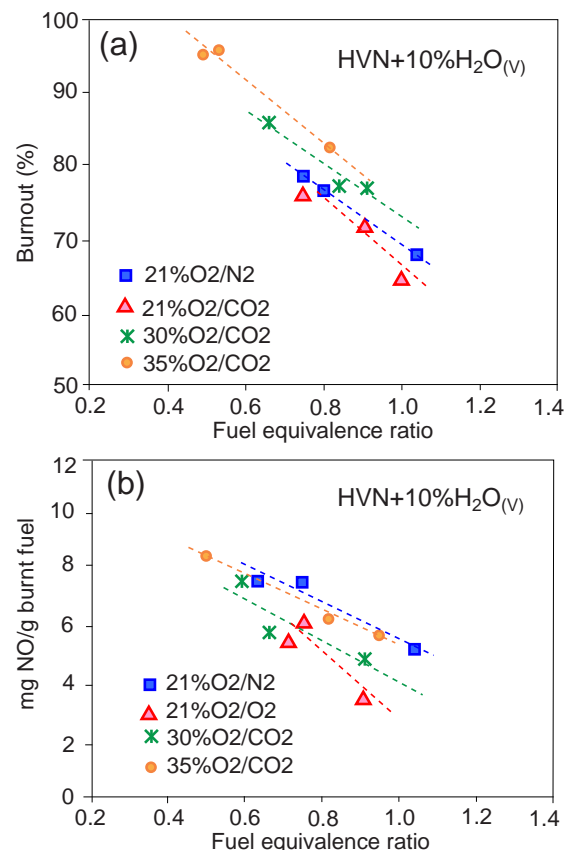


Figure 1. Burnout values and NO emissions of coal HVN (semi anthracite) vs. fuel equivalence ratio during its combustion in air and oxy-fuel atmospheres with 10% H₂O(v) and different oxygen content.

Finally, a CFD model for oxy-coal combustion was developed for both air and oxy-firing conditions. The inputs for volatile yield and nitrogen partitioning between char and volatiles were those determined during the devolatilisation experiments, and the kinetics implemented in the char combustion sub-model were based on the values previously obtained for each char. For the CFD model the calculation domain is the reaction zone of the entrained flow reactor. A three dimensional structured grid consisting

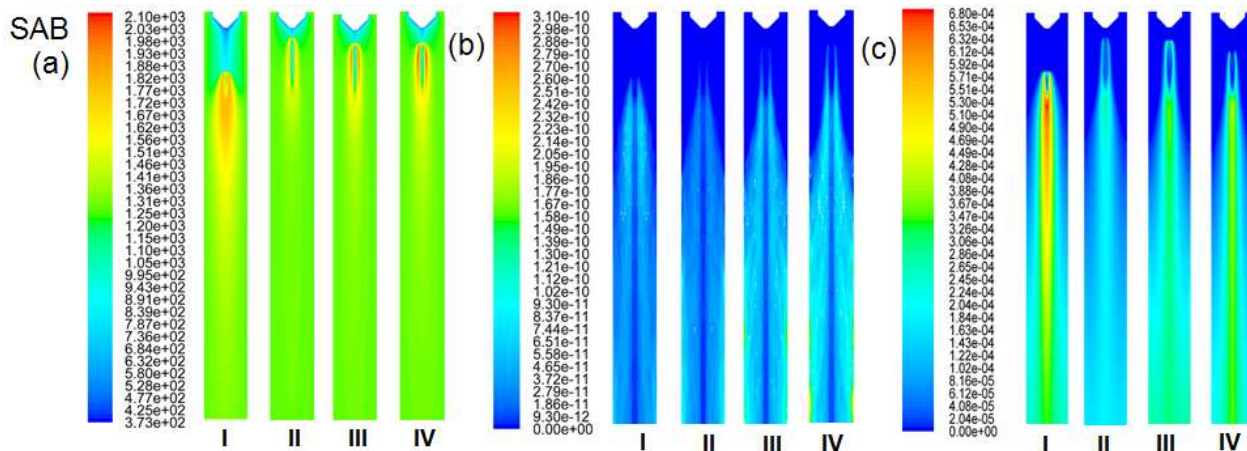


Figure 2. (a) Predicted temperature (K), (b) char burnout rate (kg s^{-1}) and (c) NO emissions (%) inside the entrained flow reactor during SAB (high-volatile bituminous coal) combustion for each atmosphere: 21% O_2 /79% N_2 (I), 21% O_2 /79% CO_2 (II), 30% O_2 /70% N_2 (III) and 35% O_2 /65% N_2 (IV). Length scale for (a), (b) and (c) is 40 cm.

of ~75,000 cells was employed to describe a quarter of the total volume. The boundary conditions, mass flow inlets and wall temperatures were established using measurements made during the experimental tests. Figure 2 presents the temperature contours, char burnout rates and NO emissions in the mid plane of the reactor during SAB (high-volatile bituminous coal) combustion.

As can be seen in Figure 2 (a) and (b), the temperatures and the burning rates, dropped significantly when N_2 is replaced by CO_2 for the same oxygen concentration (cases I and II), due to the higher specific heat of CO_2 . To counteract the negative effect of CO_2 on temperature and burning rate, the oxygen concentration in the CO_2 mixture must be up to 30 or 35% (cases III and IV). The NO simulations were carried out as a post-processing stage once a solution for the global combustion problem was obtained. As observed during the experimental tests, lower NO emissions were produced in the oxy-fuel environment with 21% oxygen in comparison to those for air-firing conditions. An increase on NO production was observed with increasing oxygen concentrations, due to the higher fuel-N conversion to NO. Coal burnout values and NO emissions were predicted and compared with the experimental values. A good agreement between both experimental and predicted values was found, evidencing the accuracy of the model.

Conclusions

The overall combustion behaviour for coals of different rank was experimentally and numerically studied in air and oxy-fuel conditions in an entrained flow reactor. High CO_2 concentrations seemed to affect volatile yield and nitrogen distribution, and also the subsequent char reactivity. To obtain similar or better ignition and combustion properties under oxy-firing conditions to those attained in air, the oxygen concentration in the CO_2 and $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ mixture must be about 30%. During oxy-fuel combustion, lower NO emissions were produced in comparison with air-firing conditions, although an increase on fuel-N conversion to NO was observed when increasing the oxygen concentration. The experimental findings related to coal burnout and NO emissions were used to test the accuracy of the CFD model developed for oxy-coal combustion. The CFD model predicted accurately oxy-coal combustion in the entrained flow reactor, and it was a useful tool for describing the differences in temperature, species concentration and burning profiles, during the combustion of

different coals in both air and oxy-firing conditions.

Related publications

- 1 Álvarez L, Riaza J, Gil MV, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F, NO emissions in oxy-coal combustion with the addition of steam in an entrained flow reactor, *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2011; 1 (2): 180-190.
- 2 Álvarez L, Gharebaghi M, Pourkashanian M, Williams A, Riaza J, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F, CFD modelling of oxy-coal combustion in an entrained flow reactor, *Fuel Processing Technology*, 2011; 92 (8): 1489-1497.
- 3 Riaza J, Álvarez L, Gil MV, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F, Effect of oxy-fuel combustion with steam addition on coal ignition and burnout in an entrained flow reactor, *Energy*, 2011; 36 (8): 5314-5319.
- 4 Álvarez L, Gharebaghi M, Jones JM, Pourkashanian M, Williams A, Riaza J, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F, Numerical investigation of NO emissions from an entrained flow reactor under oxy-coal conditions, *Fuel Processing Technology*, 2012; 93 (1): 53-64.
- 5 Gil MV, Riaza J, Álvarez L, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F, Oxy-fuel combustion kinetics and morphology of chars obtained in N_2 and CO_2 atmospheres in an entrained flow reactor, *Applied Energy*, 2012; 91 (1): 67-74.
- 6 Riaza J, Gil MV, Álvarez L, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F, Oxy-fuel combustion of coal and biomass blends, *Energy*, 2012; 41 (1): 429-435.
- 7 Gil MV, Riaza J, Álvarez L, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F, A study of oxy-coal combustion with steam addition and biomass blending by thermogravimetric analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012; 109 (1): 49-55.
- 8 Gil MV, Riaza J, Álvarez L, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F, Kinetic models for the oxy-fuel combustion of coal and coal/biomass blend chars obtained in N_2 and CO_2 atmospheres, *Energy*, 2012; 48 (1): 510-518.
- 9 Álvarez L, Gharebaghi M, Jones JM, Pourkashanian M, Williams A, Riaza J, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F, CFD modelling of oxy-coal combustion: Prediction of burnout, volatile and NO precursors release, *Applied Energy*, 2013; 104: 653-665.

Thesis Review. Electrocatalysts for direct alcohol fuel cells

V. Celorrio

Presented: 2012, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). C/ Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain.

Supervisors: M.J. Lázaro and R. Moliner (ICB-CSIC).

Objectives and novelty

Highly porous carbon supports play a key role on the performance of fuel cell electrocatalysts. Carbon black is the most commonly used material for these applications, in particular Vulcan XC-72R, which combines good electrical conductivity and high surface area. Carbon nanocoils (CNCs) have recently received great attention as catalytic support in fuel cell electrodes due to the combination of their good electrical conductivity, derived from their graphitic structure, and a wide porosity that allows the diffusional resistances of reactants/products to be minimized.

In this work, the catalytic graphitization was proposed as the synthesis procedure for CNCs; this way, carbon materials containing graphitic structures can be obtained at low temperature. A study of the physicochemical properties of carbon nanocoils, giving particular attention to the variation of these characteristics depending on the synthesis conditions was carried out. Furthermore, it was reported for the first time a study of different oxidation treatments on carbon nanocoils, in order to modify their surface chemistry, increase the specific surface area and develop a higher porosity.

As an application, CNCs were used as support material for electrocatalysts to be used in fuel cells. Mono and bimetallic catalysts supported on the as-prepared carbon nanocoils. The influence of the support (compared with the commercial carbon black Vulcan XC-72R) and the synthesis method on the electrocatalysts' properties for CO and alcohol oxidation were studied. It was reported for the first time the influence of different preparation methods on the behaviour of Pt based electrocatalysts in the ethanol oxidation reaction.

On the other hand, the improvement of the catalysts can either be reached by the development of inherently more active binary or ternary alloy catalysts or by improving the "Pt economy" of known alloys. The latter may be achievable by effectively removing the "un-used" Pt from the core of the metal nanoparticles by fabrication of core-shell electrocatalysts, in which Pt or Pt alloy is distributed on the surface of a nanoparticle core composed of another (ideally less expensive) metal. For this reason, a first attempt to explore new and novel configurations for the development of active and stable catalysts with a core-shell nanostructure for the electrooxidation of alcohols in DAFCs was executed.

Results

The synthesis of carbon nanocoils (CNC) was studied varying the molar ratios of the reactants used. The synthesis involved the heat treatment of composites formed by a carbon precursor (resorcinol-formaldehyde gel), silica, and a transition-metal salt (a mixture of cobalt and nickel salts). The characterization of these materials by means of different techniques allowed determine the textural and structural properties and the morphology of the synthetic carbon materials, confirming their high surface area, well-defined porosity, and good

crystallinity. The surface of carbon nanocoils can be modified by using different oxidation agents in liquid phase. CNC-3 was chosen, and carboxylic groups, lactones, phenols and quinones were created, increasing their number with the severity of the treatments. Carboxylic groups are stable only at low temperatures and increase the wettability of the carbon, facilitating the interaction of the metal precursor and the carbon during the impregnation stage. On the other hand, phenols and quinones are stable at high temperatures and act as metal anchoring sites, which hinder the redistribution and agglomeration of metal during the reduction stage.

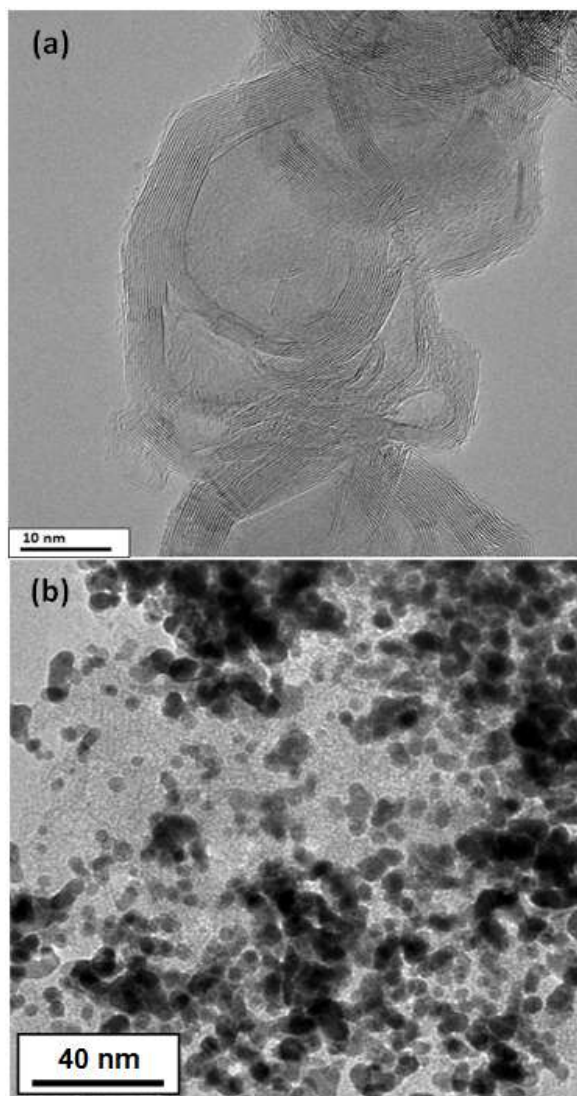


Figure 1. HRTEM image of CNC-3 NcTa2 (a); and TEM image of a Pt/CNC electrocatalyst (b).

From the functionalization study, the material treated with concentrated nitric acid at room temperature for 2h (CNC-3 NcTa2) was selected to prepare supported platinum and platinum-ruthenium catalysts by different synthesis procedures. The same routes were used to prepare nanoparticles supported on Vulcan for comparison. In general terms, higher average particle sizes were obtained using CNC as

support, due to the lower number of nucleation sites (in graphitized carbons, only the surface defects can function as nucleation sites). A strong influence of the synthesis method and the carbon support was found on the particle size. CO oxidation on Pt and Pt-Ru electrocatalysts was favoured by using CNC as support; CO_{ads} oxidation peaks were obtained at lower potentials than using Vulcan. However, in the case of Pt, this improvement did not aid methanol oxidation, obtaining higher current densities when Vulcan was used as support. This could be attributed to a higher formation of by-products on CNC samples (observed by Differential Electrochemical Mass Spectroscopy analysis) that could poison the metal particles to a large extent. On the contrary, an improvement in the ethanol oxidation reaction was produced when CNC were used as support. As the key step in the EOR is the cleavage of the C-C bond, it can be deduced that Pt-CNC interactions favour this reaction.

By growing metallic films on a foreign substrate, the structure of the *d*-band, which plays an important role in the catalytic activity of metal, can be modified. For this reason, Au-Pd core-shell structured nanoparticles were prepared. The influence of the Pd-shell thickness was studied, as well as the influence of the support. As the nanostructures were already formed, this approach allowed decoupling effects of the support on particle growth from specific chemical interactions linked to the reactivity of the metallic centres; Vulcan and In-doped SnO₂ electrodes (ITO) were used. It was demonstrated that the reactivity of Au-Pd core-shell nanostructures towards CO and HCOOH oxidation is not only determined by the composition and structure of Pd overlayer, but also by the interaction with the support. Analysis of the CO stripping voltammograms in acid solution concluded that the CO coverage is strongly linked with the average lattice strain of core-shell particles, while the carbon support affects the onset potential for CO oxidation. HCOOH oxidation also exhibits a strong dependence on the support. Particles supported on Vulcan exhibit a significantly slower deactivation rate in chronoamperometric measurements, in comparison to those assembled on ITO. Furthermore, core-shell nanoparticles with thicker Pd layers, presented higher current densities than pure Pd nanoparticles for HCOOH oxidation.

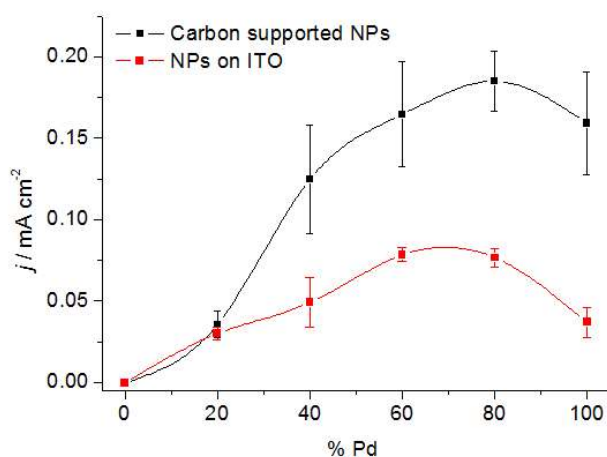


Figure 2. Current density at 750 seconds associated with HCOOH oxidation at 0.60 V (vs. RHE), on the various metallic nanostructures assembled on ITO (red) and supported on Vulcan (black), in 0.5 M H₂SO₄ + 2 M HCOOH.

Conclusions

The properties of CNC as well as their surface chemistry can be tuned by an adequate choice of synthesis conditions, favouring the formation of surface oxygen groups. Platinum-based catalysts have been supported on CNCs through different synthesis methods and their catalytic activity has been proven. These results prove that CNCs are promising candidates as alternative to replace Vulcan in order to improve the performance of the direct alcohol fuel cells.

In addition, it can be affirmed that the reactivity of Au-Pd core-shell nanostructures toward CO and HCOOH electro-oxidation is not only determined by the composition and structure of Pd overlayer but also by interaction with the support.

Related publications

- ¹ Celorrio V, Calvillo L, Martínez-Huerta MV, Moliner R, Lázaro MJ, Study of the synthesis conditions of carbon nanocoils for energetic applications, *Energy&Fuels* 2010; 24, 3361-3365.
- ² Lázaro MJ, Calvillo L, Celorrio V, Perathoner S, Moliner R. Study and application of Vulcan XC-72 in low temperature fuel cells (Chapter of the Book Carbon Black: Production, Properties and Uses). F. Columbus (Eds.). ©2011 Nova Science Publishers, Inc. Chapter 2, pp 41-68.
- ³ Celorrio V, Calvillo L, Pérez-Rodríguez S, Lázaro MJ, Moliner R, Modification of the properties of carbon nanocoils by different treatments in liquid phase, *Microporous and Mesoporous Materials* 2011; 142, 55-61.
- ⁴ Lázaro MJ, Celorrio V, Calvillo L, Pastor E, Moliner R, Influence of the synthesis method on the properties of Pt catalysts supported on carbon nanocoils for ethanol oxidation, *Journal of Power Sources* 2011; 196, 4236-4241.
- ⁵ Montes de Oca MG, Plana D, Celorrio V, Lázaro MJ, Fermín DJ, Electrocatalytic properties of strained Pd nanoshells at Au nanostructures: CO and HCOOH oxidation, *Journal of Physical Chemistry C* 2012; 116, 692-699.
- ⁶ Celorrio V, Montes de Oca MG, Plana D, Moliner R, Lázaro MJ, Fermín DJ, The effect of carbon supports on the electrocatalytic reactivity Au-Pd core-shell nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C* 2012; 116, 6275-6282.
- ⁷ Celorrio V, Montes de Oca MG, Plana D, Moliner R, Fermín DJ, Lázaro MJ, Electrochemical performance of Pd and Au-Pd core-shell nanoparticles on surface tailored carbon black as catalyst support, *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 37, 7152-7160.
- ⁸ Celorrio V, Calvillo L, Moliner R, Pastor E, Lázaro MJ, On the enhancement of activity of Pt and Pt-Ru catalysts in methanol electrooxidation by using carbon nanocoils as catalyst support, submitted to *Journal of Power Sources*.

Full Thesis can be downloaded from:
<http://digital.csic.es/handle/10261/58189>

Thesis Review. Synthesis of metallic and zeolite nanoparticles for catalysis and gas separation.

S. Domínguez Domínguez

Presented: 2012, Carbon Materials and Environment Research Group, Inorganic Chemistry Department, University Materials Institute, University of Alicante, Ap. 99, 03080 Alicante, Spain.

Supervisors: D. Cazorla Amorós and A. Berenguer Murcia (University of Alicante).

Objectives and novelty

The object of the presented PhD Thesis is, on the one hand the development of catalytic systems based on metallic nanoparticles supported on a broad variety of supports, including nanostructured materials, which present good catalytic properties both in terms of activity and selectivity. With the aim to design new catalysts the synthetic procedures for both nanoparticles and nanostructured materials will be integrated to give rise to a new family of catalysts. These will be employed in a selective hydrogenation reaction in order to determine their catalytic behavior. The second objective of this PhD Thesis is to synthesize thin zeolite films on carbon materials for their use in the separation of gases with similar sizes for processes such as air or hydrogen purification. From 2000, the Carbon Materials and Environment research group (CME) of the Inorganic Chemistry Department at the University of Alicante has carried out an intensive study on the synthesis of zeolite membranes and the application of nanoparticles in catalysis.

As with the objectives, the novelty of this PhD Thesis is two-fold: first, the combined synthesis of a nanostructured material in the presence of metallic nanoparticles yielded a new series of materials which are synthesized by a simple one-pot route. These new composites have been successfully applied in selective hydrogenations with outstanding results. Secondly, the development of carbon-supported zeolite membranes using the seeding procedure known as electrophoretic deposition employing colloidal suspensions of nanocrystalline zeolite seeds has yielded composites that possess good permeation properties combined with moderate O_2/N_2 separation factors.

Results

This PhD Thesis represents a landmark in catalysts preparation for the development of highly active, selective and robust systems. The combination of a nanostructured material synthesis with metallic nanoparticles incorporated in the same synthesis vessel yielded materials with a markedly different porous structure and particle size distribution (Figure 1). This novel methodology called "simultaneous synthesis" not only simplifies the preparation of heterogeneous catalysts, but also broadens the

scope of applicability of both mesoporous materials and metallic nanoparticles. The synthesized colloids have been also deposited on a large selection of inorganic supports, from carbon materials with different structures and porous textures, to ceramics with different chemical nature.

The prepared materials were screened for their catalytic properties in the semihydrogenation (i.e. selective hydrogenation) of phenylacetylene, yielding very interesting results:

- The TurnOver Frequency (TOF) of the Pd nanoparticles supported on "classical" inorganic materials (i.e. alumina) was not significantly different from the value found for the homogenous catalysts.
- Carbon materials are good supports for Pd nanoparticles, although samples with a low external surface area present significant agglomeration of the catalyst.
- Mesoporous materials do not differ markedly from microporous inorganic oxides such as zeolite or commercial alumina in the semihydrogenation of phenylacetylene.
- The prepared catalysts are stable for 5 catalytic cycles, thus showing their robustness.
- Phenylacetylene conversion and selectivity towards styrene values ranged from 90 to 98%, clearly showing the potential of the prepared systems.
- TOF values for the samples prepared following the "simultaneous synthesis" protocol were the highest for all the catalyst series, indicating that the chosen reaction may be structure sensitive.

In this PhD Thesis the preparation of zeolite membranes on carbon supports by seeding of the supports by electrochemical methods based on the electrical/conductive properties of carbon has been analysed. In this manner, by using the carbon support as an electrode in an electrophoresis process, we have managed to deposit a coating of colloidal zeolite crystals on the carbon starting material, in such a way that the process that takes place is an ElectroPhoretic Deposition (EPD). These crystals act as *seeds* or crystallization nuclei so that the synthesis of continuous layers of zeolite on our support by hydrothermal treatment is significantly improved. Hydrothermal synthesis is performed on the resulting materials giving rise to a continuous

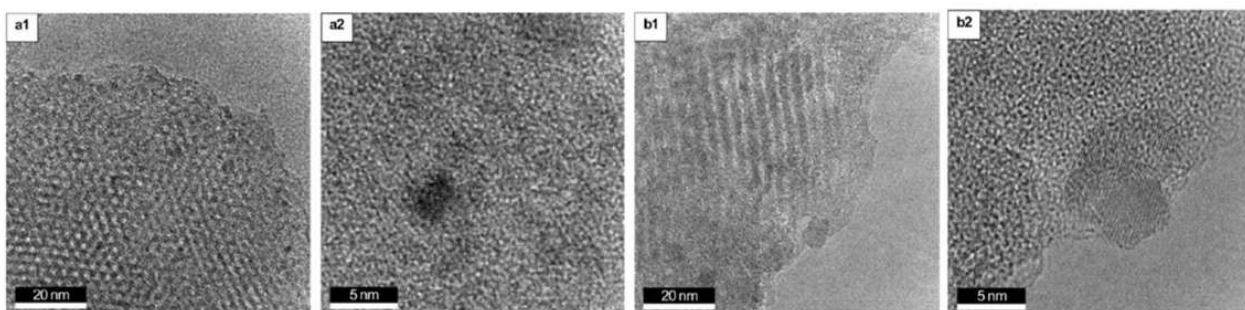


Figure 1. HR-TEM micrographs of (a) Pd nanoparticles impregnated on a nanostructured MCM-41 support and (b) Pd nanoparticles prepared on MCM-41 by "simultaneous synthesis".

zeolite layer covering to totality of the surface of the carbon support. The resulting composites have been tested for their permeation properties in a Wicke-Kallenbach cell (Figure 2), showing both high permeation fluxes and good O₂/N₂ separation factors.

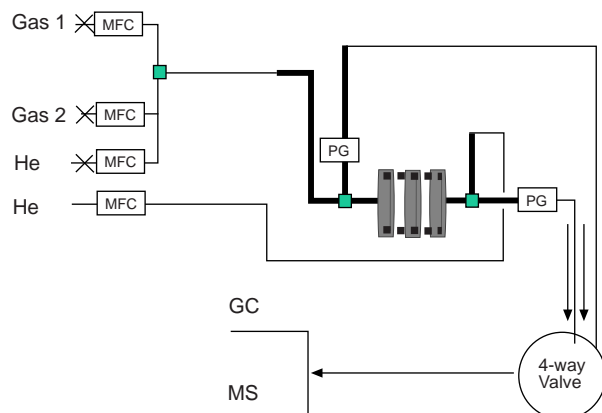


Figure 2. Scheme of a Wicke-Kallenbach cell. MFC: Mass Flow Controller; PG: Pressure Gauge; GC: Gas Chromatograph; MS: Mass Spectrometer.

Conclusions

A novel methodology has been developed for the direct incorporation of metallic nanoparticles inside mesoporous matrices, which we have named “simultaneous synthesis”. The prepared catalysts have shown excellent activity and selectivity in a selective hydrogenation reaction (phenylacetylene semihydrogenation). Catalysts prepared following the simultaneous synthesis protocol showed the highest activity values (expressed as TOF) for all the analyzed samples, which clearly reveals the importance of not only the support, but also the catalyst preparation method.

Focusing on the improvement of membrane characteristics, from the preparation of the first membrane reported in our research group, our interest focused on the improvement of the preparation of these materials, applying the secondary growth methodology, which consists on the seeding of the support with zeolite crystalline seeds prior to hydrothermal treatment. Nevertheless, the way this seeding was applied was by the electrophoretic deposition of colloidal LTA (i.e. zeolite A) crystals, thus not only opening new possibilities with regards to the preparation of membranes, but also making it possible to better control the conditions under which it was possible to grow continuous layers of zeolite on carbon discs. Furthermore, when the carbon support is seeded prior to hydrothermal treatment, the oxidation of the support is no longer a critical issue to obtain a zeolite membrane, having the composites good membrane properties.

Related publications

- 1 Dominguez-Dominguez S, Berenguer-Murcia A, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A, Semihydrogenation of phenylacetylene catalyzed by metallic nanoparticles containing noble metals, *Journal of Catalysis*, 2006; 243(1), 74-81.
- 2 Dominguez-Dominguez S, Arias-Pardilla J, Berenguer-Murcia A, Morallón E, Cazorla-Amoros D, Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008; 38(2), 259-268.
- 3 Dominguez-Dominguez S, Berenguer-Murcia A, Pradhan BK, Linares-Solano A, Cazorla-Amoros D, Semihydrogenation of phenylacetylene catalyzed by palladium nanoparticles supported on carbon materials, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008; 112(10), 3827-3834.
- 4 Dominguez-Dominguez S, Berenguer-Murcia A, Linares-Solano A, Cazorla-Amoros D, Inorganic materials as supports for palladium nanoparticles: Application in the semi-hydrogenation of phenylacetylene, *Journal of Catalysis*, 2008; 257(1), 87-95.
- 5 Dominguez-Dominguez S, Berenguer-Murcia A, Morallón E, Linares-Solano A, Cazorla-Amoros D, Zeolite LTA/carbon membranes for air separation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008; 115(1-2), 51-60.

Full Thesis can be downloaded from
<http://hdl.handle.net/10045/24115>

Anuncio. XII Reunión del GEC



**GRUPO
ESPAÑOL
CARBÓN**

Estimados compañeros del GEC:

Como todos sabéis, este año se celebrará en Madrid la XII Reunión del GEC, organizada por la ETSI de Minas de la Universidad Politécnica de Madrid y la Sección Departamental de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Madrid y que tendrá lugar del 20 al 23 de Octubre. Al término del plazo de pre-inscripción y envío de resúmenes de comunicaciones el pasado 1 de Marzo,

se han recibido más de 100 preinscripciones y casi el mismo número de resúmenes. Desde la organización queremos daros a todos las gracias por vuestra respuesta a la invitación a participar, especialmente en esta época de crisis y austeridad, la cual afecta de un modo particular a la investigación.

En próximas fechas se asignarán los números de comunicación y la forma de presentación (oral o póster), tras lo cual pasaremos a la fase de confirmación de inscripciones (mediante envío del justificante de pago) y envío de comunicaciones definitivas.

De nuevo, transmitiros nuestro agradecimiento por vuestra masiva participación, que de seguro convertirá en un éxito la XII Reunión.

El Comité Organizador.
<http://www.gec2013.org>

Socios protectores del Grupo Español del Carbón



Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem



TECNOVAC
TECNOLOGÍA DE VACÍO S.L.



GRONTAL