

---

## Obtención y caracterización de carbones microporosos por activación física a partir de semillas de palma *Veitchia Merrillii*

A. Blanco-Flores<sup>1</sup>, G. Autie-Castro<sup>2</sup>, R. López-Cordero<sup>3</sup>, H. Yee-Madeira<sup>4\*</sup>, J.L. Contreras<sup>5</sup> y M. Autie-Pérez<sup>1,2,4\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Fundamentos Químicos y Biológicos (FOB). Facultad de Ingeniería Química. Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría. MES. La Habana. Cuba.

<sup>2</sup> Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad de la Habana. La Habana. Cuba.

<sup>3</sup> Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET). MINBAS. La Habana. Cuba.

<sup>4</sup> Escuela Superior de Física y Matemática. Instituto Politécnico Nacional. México. DF.

<sup>5</sup> Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Azcapotzalco. México. DF.

---

*Obtention and characterization of physically activated carbons from Veitchia merrillii palm seeds*

### Abstract

Physically activated carbons at 673K, 873K and 1073K were obtained from *Veitchia Merrillii* palm seeds with short activation time of 30 minutes, and CO<sub>2</sub> as activating gas. CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> adsorption at 273K was used to characterize the narrow microporosity and the possible molecular sieve effects of these carbons, and mercury porosimetry was used to determine the macropore and mesopore volumen. NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> experimental isotherms were fitted with Dubinin model and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> isotherms were fitted with Langmuir model. The experimental results showed that the microporous volume values were increased by the increase of activation temperatures and meso and macroporosity were almost not affected by the changes of these temperatures. The CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> adsorptions showed that in the obtained carbons ultramicroporosity and microporosity were present and molecular sieve effects were observed in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> adsorption in activated carbons obtained at 873 and 1073K. The preferential adsorption of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> molecule showed that the activated carbons obtained at 873K and 1073K could be used to separate this component of the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> mixture by equilibrium adsorption procedure.

**Key words:** activated carbons, palm seeds, microporous, mesoporous, macroporous, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> separation.

### Resumen

Se obtuvieron carbones de semilla de palma *Veitchia Merrillii* activados físicamente con CO<sub>2</sub> a 673, 873 y 1073K con tiempos cortos de activación de 30 minutos. Las adsorciones de CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> a 273K fueron utilizadas para caracterizar la microporosidad estrecha y los posibles efectos de tamiz molecular de los carbones obtenidos. Mediante la porosimetría de mercurio se determinaron los volúmenes de mesoporos y macroporos de los carbones obtenidos. Las isotermas de CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> se ajustaron por el modelo de Dubinin y las de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> por el modelo de Langmuir. Las adsorciones de CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> a 273K indicaron la existencia de ultramicroporos y microporos en los carbones y a través de las adsorciones de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> se notaron efectos de tamiz molecular en los carbones obtenidos con temperaturas de activación de 873 y 1073K. Los resultados experimentales mostraron que los valores de los volúmenes de microporos aumentaron al aumentar las temperaturas de activación mientras que los volúmenes de los meso y macroporos casi no son afectados por los cambios de temperaturas. Los resultados de las adsorciones de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> evidenciaron que los carbones activados a 873 y 1073K fueron capaces de adsorber selectivamente al C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y por eso presentaron buenas perspectivas para su uso en la separación por equilibrio de la mezcla C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

---

\*Autores de correspondencia

Email: hernaniyee@hotmail.com y autie@imre.oc.uh.cu

**Palabras clave:** carbones activados, semilla de palma, microporos, mesoporos, macroporos, separación de  $C_3H_6$ - $C_3H_8$ .

## Introducción

Aunque el desarrollo de las tecnologías de procesamiento de las telas o fibras y de los monolitos así como la aparición de los nanotubos, han establecido nuevas formas de obtención de carbón, sobre todo para usos específicos, las formas tradicionales de obtención y usos del carbón activado como polvos o granulados siguen siendo de actualidad científico-técnica. Es de suponer que esa actualidad se mantenga, sobre todo a medida que aumenten las exigencias relativas a la conservación del medioambiente, pues implican grandes volúmenes de adsorbentes, lo que llevará al aumento de la producción masiva de ese adsorbente. Los usos de estas dos formas de carbones van desde su uso medicinal, en la antigüedad, hasta la eliminación de metales pesados y contaminantes orgánicos, en la actualidad (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006). Lo antes expuesto ha llevado, a que en cada año, aparezcan decenas de trabajos relacionados con la obtención, caracterización y usos de carbones activados obtenidos a partir de diversas materias primas, sobre todo a partir de desechos agrícolas y forestales. Estos desechos constituyen recursos naturales renovables para los diferentes países (sobre todo para las naciones subdesarrolladas) que se convierten en valiosos medios para la conservación del medio ambiente. Entre los precursores más estudiados para la producción de carbones activados están la semilla de aceituna, la semilla de melocotón, el cascarón de coco, diferentes tipos de maderas, etc. Los dos procesos utilizados para la obtención de carbones activados son la activación física (CAF) y la activación química (CAQ). La activación física generalmente consta de dos etapas (aunque se pueden realizar las dos en una): una primera de carbonización y otra posterior de activación que suele realizarse con vapor de agua o dióxido de carbono ( $CO_2$ ), a diferentes temperaturas (Rodríguez-Reinoso *et al.*, 1995). La activación química se efectúa en una sola etapa, frecuentemente a temperaturas más bajas y con un rendimiento superior que en el caso de la activación física (Caturla *et al.*, 1991). Así, Warhurst *et al.*, 1997 prepararon una serie de carbones activados a

partir de los residuos de la planta *Moringa Oleifera* en una sola etapa de activación física con vapor de agua combinada con tratamiento ácido. Todos los carbones obtenidos fueron microporosos. Con los carbones activados a  $750^\circ C$  por 120 min, a  $800^\circ C$  por 30 min y  $800^\circ C$  por 60 min se obtuvieron los mayores valores de superficie específica con 730, 713 y  $774\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  respectivamente. Posteriormente con un simple tratamiento ácido y 30 minutos a  $800^\circ C$  lograron aumentar la superficie específica hasta  $932\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (Warhurst *et al.*, 1997). Pastor y Durán obtuvieron carbones activados a partir de cergazo (*Cistus ladaniferus L.*) después de sometida a una extracción previa con éter de petróleo. Realizaron un estudio comparativo, utilizando un conjunto de técnicas analíticas, de la influencia de la temperatura de activación sobre la estructura porosa de los carbones activados granulados preparados. La pirólisis se efectuó con nitrógeno y posteriormente activaron con  $CO_2$  y vapor de agua. Encontraron que el material activado con vapor de agua a  $700^\circ C$  tuvo un volumen de poros total mayor que el obtenido por activación con  $CO_2$ . (Pastor y Durán, 2002). Kadirvelu y colaboradores (Kadirvelu *et al.*, 2000) estudiaron la eliminación de diferentes contaminantes de aguas residuales industriales con un carbón obtenido a partir de aserrín de cocotero calentado en mufla a  $700^\circ C$  durante 30 min. Los resultados mostraron que el adsorbente obtenido de forma sencilla se puede emplear para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes, metales pesados e incluso pesticidas.

En Cuba se han obtenido y caracterizado carbones activados por vía física a partir de diferentes materias primas como el aserrín de pino para la adsorción de benceno ( $C_6H_6$ ), (Márquez *et al.*, 1997) y el cascarón de coco para la adsorción de  $NH_3$ ,  $CO_2$  (Autie *et al.*, 2001) y separación de etano y etileno (Autie *et al.*, 2004). Un grupo de trabajos que ilustran la obtención de carbones activados por vía química a partir de diferentes materias primas con diferentes aplicaciones se adicionan como información complementaria (IC) de esta introducción (Tan, Ahmad y Hameed, 2007; Sathishkumar *et al.* 2008; Urabe, Ishikura y Kaneko, 2008; Derylo-Marczewska *et al.*, 2010; Zhang, Yan y Yang, 2010; Anirudhan, Sreekumari

y Bringle, 2009; Guo y Lua, 1999; Kannan y Sundaran, 2001; Mak et al., 2009).

Entre los adsorbentes de mayor interés se encuentran los llamados tamices moleculares de carbón, por la calidad que presentan en la separación de componentes de las mezclas de gases ligeros. En este caso no es muy necesario un gran volumen de microporos, pues lo más importante es la homogeneidad de las dimensiones de los diámetros de esos microporos; que permitan la entrada y difusión de unas moléculas dentro de los microporos mientras otras moléculas por efectos estéricos se difunden sin penetrar en los microporos. Aunque para caracterizar los carbones activados como adsorbentes se utilizan diferentes técnicas, la adsorción física de gases y vapores es posiblemente la más utilizada por la información que ofrece, con la ayuda de diferentes modelos de las isoterms de adsorción, sobre las características superficiales y porosas de esos materiales.

Los objetivos del presente trabajo fueron la obtención y caracterización de carbones microporosos (que pudieran utilizarse como tamices moleculares o servir de material de partida para la obtención de estos últimos), con temperaturas de activación relativamente bajas y tiempos de activación cortos, a partir de la semilla de *Veitchia Merrilli*, una palma ornamental que se ha difundido mucho en Cuba.

### Material y Métodos

Las semillas de palma *Veitchia Merrilli* (semillas

de palma, SP) se molieron para seleccionar la fracción 2-4 mm para la obtención de los carbones activados de SP por activación física directa (CAFSP). Para cada activación se tomaron 10g de materia prima después de tamizada sin otra modificación y se pusieron en un porta muestras de malla de acero inoxidable que se introdujo en un tubo de cuarzo, colocado de tal forma que la masa de muestra quedó en la zona isotérmica, en un horno tubular horizontal con control de temperatura, (Figura 1). La activación física directa en un solo paso se llevó a cabo con un flujo de 50ml/min de CO<sub>2</sub> que fue el gas de activación utilizado, aumentando la temperatura en intervalos de 100°C con el calentamiento propio del horno hasta llegar a la temperatura final de activación (673, 873 y 1073K), donde permaneció por espacio de 30 min. Después de ese tiempo se dejó enfriar la muestra manteniendo el flujo del gas de activación hasta temperatura ambiente. Luego de alcanzada esa temperatura, la muestra se pesó nuevamente y se calcularon los rendimientos con el promedio de cinco experimentos a cada temperatura, mediante la expresión:

$$R = (W_{CA} / W_{MP}) \times 100 \quad (1)$$

donde  $W_{CA}$  es el peso del carbón activado de semilla de palma (CSP) obtenido al final del proceso y  $W_{MP}$  el peso de la materia prima al inicio del proceso.

Los carbones activados obtenidos se denominaron C673, C873 y C1073, donde la numeración

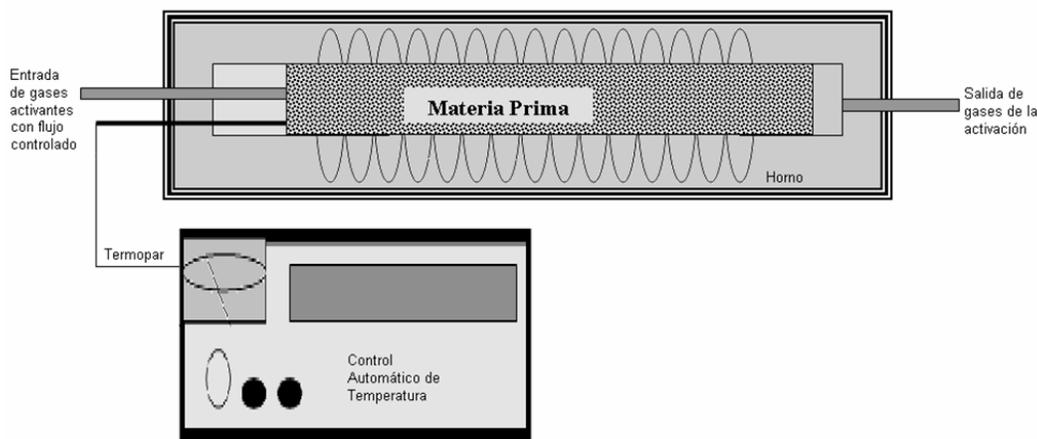


Figura 1. Sistema para carbonización y activación.

correspondió a las temperaturas de activación en Kelvin (K).

Debido a las conocidas dificultades que se presentan durante la adsorción de nitrógeno a 77K en los materiales microporosos, la determinación y estudio de las porosidades estrechas se realizaron mediante la adsorción física de CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> a 273K. Las isotermas de CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) y propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) se obtuvieron en un sistema volumétrico convencional de adsorción acoplado a un equipo Edward de alto vacío que permitió alcanzar presiones de hasta 5·10<sup>-5</sup> mmHg (6,7·10<sup>-3</sup> Pa). Las mediciones se realizaron después de evacuar las muestras toda la noche a 673 K. Las isotermas de adsorción experimentales para el CO<sub>2</sub> y el NH<sub>3</sub> se ajustaron con el modelo de Dubinin o Teoría del Llenado Volumétrico de Microporos (TLIVM). Los fundamentos de esta teoría están difundidos en la literatura científica y un resumen de ella se adiciona como IC en este trabajo (Dubinin, Zaverina y Radushkievich, 1947; Dubinin y Zaverina, 1947; Dubinin, 1965; Bering, Dubinin y Serpinsky 1966; Dubinin y Stoeckli, 1980). La ecuación del modelo utilizada en este trabajo fue:

$$N_a = N_m \exp [-(A/\beta E_c)^n] \quad (2)$$

donde N<sub>a</sub> es la cantidad adsorbida para cada punto de equilibrio y N<sub>m</sub> es la adsorción máxima.

A partir del valor de la adsorción máxima se determinó el volumen de microporos mediante la ecuación:

$$V_m = N_m v^* \quad (4)$$

Donde v\* es el volumen molar del adsorbato, este último en estado adsorbido, frecuentemente considerado como el volumen molar del líquido a la temperatura del experimento.

Las superficies equivalentes S<sub>e</sub> de los microporos se calcularon a partir de las adsorciones máximas de estos últimos mediante la expresión.

$$S_e = N_m \cdot \omega \cdot A_B \quad (5)$$

Donde S<sub>e</sub> representa el área que ocuparían las moléculas de adsorbato que llenan los microporos si se extendieran de manera uniforme sobre una superficie plana, N<sub>m</sub> es la adsorción máxima obtenida de la ecuación (2), ω es el área que ocuparía una molécula de adsorbato a la

temperatura del experimento y A<sub>B</sub> es el número de Avogadro.

Los diámetros de los microporos se calcularon a partir de la relación de Dubinin-Stoeckli:

$$X = K/E_0 \quad (6)$$

Donde X es el ancho del poro, que se asume en forma de rendija, y K es una constante con valor de 12,0 kJ·nm mol<sup>-1</sup>, si el ancho medio de la rendija se da en nanómetros (nm). Aunque según Dubinin X no es una medida directa del ancho del poro, está relacionada con el radio de inercia de este último, y constituye un parámetro útil para comparar el diámetro de los poros a través de E<sub>0</sub> (Dubinin y Stoeckli, 1980, Dubinin, 1985, Dubinin y Kadlets, 1987).

En el caso del NH<sub>3</sub>, para investigar los posibles efectos que pudieran tener sobre la adsorción de este vapor por la interacción ácido-base, la presencia de sitios ácidos superficiales, se obtuvo una primera isoterma después de desgasificar la muestra a 673K (Isot 1) toda la noche, posteriormente se evacuó la muestra de igual forma, pero a temperatura ambiente (300K), y se repitió la isoterma a 273K nuevamente (Isot 2).

Por la facilidad con que permite evaluar las separaciones de mezclas binarias de gases las isotermas de adsorción de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> se ajustaron por el modelo de Langmuir cuya ecuación fundamental tiene la forma (Guerasimov *et al.*, 1980):

$$A = A_m K P / 1 + K P \quad (7)$$

donde A es la cantidad adsorbida a la presión de equilibrio P y K es la constante de Langmuir que está ligada a la variación del potencial isocórico, o calor de adsorción del proceso y A<sub>m</sub> es la capacidad de la monocapa (Guo y Lua, 1999). A partir de las A<sub>m</sub> y K del C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y el C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> se determinó la selectividad:

$$\alpha_{C_3H_6/C_3H_8} = A_{mC_3H_6} K_{C_3H_6} / A_{mC_3H_8} K_{C_3H_8} \quad (8)$$

cuya aplicación supone que el coeficiente de separación no depende de la presión y composición de la mezcla gaseosa (Breck, 1974). Para su aplicación (7) se llevó a la forma:

$$P / A = 1 / A_m \cdot K + (1 / A_m) \cdot P \quad (9)$$

que al graficarla como

$$P/A = f(P) \quad (10)$$

debe dar una recta si el modelo es aplicable. De la pendiente y de la ordenada en el origen de la recta se pudieron calcular  $A_m$  y  $K$  respectivamente. Con esos valores se determinaron las selectividades respectivas mediante la ecuación (8).

Las mediciones del volumen de poros de mayor diámetro se realizaron con un porosímetro de mercurio Carlo Erba modelo 1800 que permitió determinar gráficamente los volúmenes de poros de la región mesoporosa con diámetros entre 18,4-50nm y de la zona macroporosa entre 50-15000nm. Los volúmenes correspondientes a los meso y macroporos se calcularon por la expresión:

$$V_t = V_{mes} + V_{mac} \quad (11)$$

donde  $V_t$  es el volumen total de mercurio introducido en los poros,  $V_{mes}$  es el volumen de los poros con diámetros entre 18,4-50nm y  $V_{mac}$  es el volumen de mercurio introducido en los poros con diámetros entre 50-15000nm.

Para evaluar el efecto del  $CO_2$  como gas de activación se obtuvo un carbonizado con nitrógeno como gas de arrastre (CSP) en las mismas condiciones que el carbón activado obtenido a 673 K (C673). Los efectos del  $CO_2$  se determinaron mediante la comparación de las microporosidades obtenidas de la adsorción de  $CO_2$  a 273K en el CSP y el C673.

En la Tabla 1 se muestran algunas características de los adsorbatos utilizados en el presente trabajo.

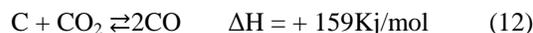
**Tabla1. Algunas características de los vapores utilizados en el presente trabajo. Diámetro cinético en nanómetros ( $D_c$ ), \*\* Breck, 1974; Presión de vapor en kPa ( $P_v$ ), Volumen molar en  $cm^3/mmole$  ( $v^*$ ) a 273K y presiones de vapor de los vapores utilizados (Handbook of Chem. and Phys., 1974), área ocupada por la molécula del  $CO_2$  y  $C_3H_8$  (Martín-Martínez, 1990) y del  $NH_3$  (Young y Crowell, 1962) a 273 K en  $nm^2$  ( $\omega$ ).**

Molec	$D_c^{**}$	$v^*$	$\omega$	$P_v$
$CO_2$	0,33	0,048	0,187	3587
$NH_3$	0,26	0,027	0,136	444
$C_3H_6$	0,38	-----	0,366	-----
$C_3H_8$	0,43	-----	0,415	-----

## Resultados y discusión

Los resultados de los rendimientos obtenidos resultaron lógicos (Tabla 2), pues es conocido que

la reacción del carbón con el  $CO_2$ , transcurre según la ecuación:



y aunque es muy lenta por debajo de los 1000K en ausencia de catalizador, es endotérmica y por ello favorecida por el aumento de la temperatura. Ese incremento también favoreció la difusión del  $CO_2$ , y su llegada y reacción con el carbón, a lugares no accesibles a temperaturas más bajas (Rodríguez-Reinoso, 1991, Rodríguez-Reinoso, 2002). El rendimiento del CSP fue algo mayor que el C-673 debido a la presencia del  $CO_2$  en este último, mientras que a 673K el nitrógeno es prácticamente inerte.

**Tabla 2. Temperaturas de activación en K ( $T_{ac}$ ), y Rendimientos del carbonizado con nitrógeno CSP y de los CAFSP en % (R), obtenidos por activación directa con  $CO_2$ .**

$T_{ac}$	R
CSP	45,6
C673	40,2
C873	30,9
C1073	21,0

El rendimiento del CSP con nitrógeno fue del 45,6%, menor que el del carbonizado obtenido a 723K por Rodríguez-Mirasol publicado en la Tabla 2 (Rodríguez-Mirasol *et al.*, 1993<sup>a</sup>), pero ese carbonizado, según el autor, se obtuvo por tratamiento con  $N_2$  a temperaturas entre 723-1173K con velocidad de calentamiento de  $10K \text{ min}^{-1}$  y dos horas de permanencia a la temperatura final, de otro carbonizado procedente de Lignina Kraft de eucalipto a 423K obtenido en las mismas condiciones (Rodríguez-Mirasol *et al.*, 1993<sup>a</sup>). En cambio el rendimiento del CSP respecto al carbonizado procedente directamente de Lignina Kraft fueron superiores (Rodríguez-Mirasol *et al.*, 1993<sup>b</sup>). Los valores de rendimientos de carbonizados de aserrín de madera de eucalipto obtenidos con  $N_2$ , con velocidad de calentamiento de  $10K \text{ min}^{-1}$ , a 673, 873 y 1073K con tiempos de dos horas, publicados por Tancredi y colaboradores (31, 25, 23% respectivamente), fueron inferiores al obtenido para el CSP a 673K (45,6%, Tabla 1), posiblemente debido a que este último estuvo menos tiempo a 673K, que es inferior a 873K y 1073K, temperaturas a las que se obtuvieron los otros dos carbonizados de aserrín (Tancredi *et al.*, 1996). Según Rodríguez-Reinoso y colaboradores

(López-González *et al.*, 1980; Rodríguez-Reinoso *et al.* 1982) los rendimientos de los carbonizados de cáscara de almendra con flujo de N<sub>2</sub>, obtenidos con diferentes velocidades de calentamiento, diferentes temperaturas finales (entre 1023 y 1173K) y tiempo de exposición de dos horas a las mismas, prácticamente no son afectados por las dos primeras variables y sus valores fueron menores que el del CSP (22-23% y 36% respectivamente).

Los carbones de cáscara de almendra activados a 1098K con tiempos de activación inferiores a 12 horas, e independientemente de su velocidad de calentamiento, dan rendimientos superiores que los activados de CAFSP. En cambio los rendimientos de los CAFSP, son comparables con los rendimientos de los de cáscara de almendra con tiempos de activación mayores de 12 horas. Si se consideran las diferencias de temperaturas y tiempos de residencia para los carbonizados y carbones activados obtenidos, se tiene que los resultados de los rendimientos de los CSP y CAFSP son comparables con los publicados para precarbonizados y carbones activados obtenidos con otras materias primas de origen vegetal.

Las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> para las cuatro muestras en el intervalo de presiones de equilibrio estudiado, fueron cóncavas hacia el eje de las presiones, por lo que se pudieron clasificar como del Tipo I de la clasificación de BDDT (Martín-Martínez, 1990) (Figura 2) típica de sólidos microporosos. Las gráficas de las isotermas

experimentales mostraron que en el intervalo de presiones experimentales se cumplió que:

$$N_{aC1073} > N_{aC873} > N_{aC673} > N_{aCSP} \quad (13)$$

Ese orden de las cantidades adsorbidas reflejó claramente el efecto del aumento de las temperaturas de activación sobre ese parámetro, ya que el agente y los tiempos de activación no cambiaron excepto en el CSP en que el gas utilizado fue el N<sub>2</sub>. Al representar las isotermas experimentales en coordenadas de Dubinin todas se ajustaron a líneas rectas con R>0,995 (Figura 3) lo que ratificó el carácter microporoso de los carbones analizados. De las ordenadas en el origen y pendientes de las rectas obtenidas se pudieron determinar los parámetros del modelo de la TLIVM en cada caso (Tabla 3).

Cuando se compararon las porosidades del CSP (N<sub>2</sub> a 673K) y el C673 (CO<sub>2</sub> a 673K) se encontró que el cambio del N<sub>2</sub> por el CO<sub>2</sub> solo varió ligeramente el valor de V<sub>m</sub> (menos del 5%), y la influencia sobre D<sub>m</sub> fue solo ligeramente mayor (alrededor del 7%). En los C673-C1073 con el aumento de las temperaturas de activación aumentaron en mayor magnitud las adsorciones máximas, las superficies equivalentes y los volúmenes de microporos correspondientes, y siguieron el mismo orden que en (8). A 673K parte de la porosidad debió estar obstruida debido a los residuos no eliminados a esa baja temperatura y al corto tiempo de activación. A

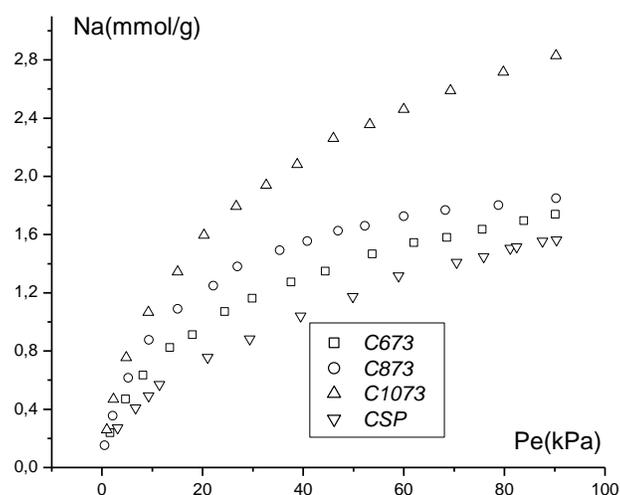


Figura 2. Isotermas de adsorción experimentales de CO<sub>2</sub> a 273K en CASP y CSP.

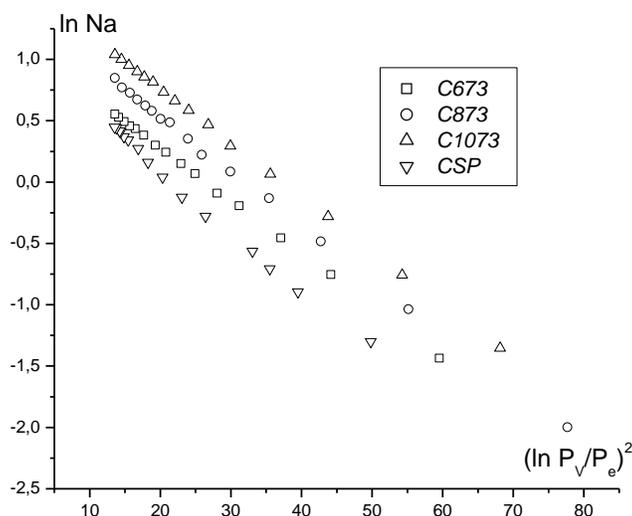


Figura 3. Isotermas de adsorción experimentales de CO<sub>2</sub> a 273K en CSP y CSP en coordenadas de Dubinin.

Tabla 3. Temperatura de activación ( $T_{ac}$ ) en K, Superficie equivalente ( $S_e$ ) en m<sup>2</sup>/g, Adsorción máxima ( $N_m$ ) en mmol/g, Volumen de microporos ( $V_p$ ) en cm<sup>3</sup>/g, Energía característica ( $E_c$ ) en J/mol, Diámetro de los microporos ( $D_m$ ) en nm, Variaciones de los volúmenes de microporos ( $\Delta V_m$ ) en cm<sup>3</sup>/g y variaciones de las energías características ( $\Delta E_c$ ) del CSP y los CAFSP obtenidos de las isotermas de CO<sub>2</sub> a 273K en muestras desgasificadas a 673 K.

$T_{ac}$	$N_m$	$S_e$	$V_m$	$E_c$	$D_m$	$\Delta V_m(\%)$	$\Delta E_c$
CSP	2,99	337	0,144	10162	1,18	-----	-----
C-673	3,12	351	0,150	10933	1,10	4,2%	7,6%
C-873	4,11	463	0,197	10798	1,11	31,3%	-1,2%
C-1073	5,14	579	0,247	10815	1,11	64,7%	1,1%

873K el aumento del volumen de microporo se debió a uno de los siguientes mecanismos, o a la conjunción de varios de ellos: a) eliminación de parte de los residuos depositados en los microporos más anchos, b) y aparición o apertura de microporos con  $D_m$  cercanos a los existentes en el C673, que o no existían, o permanecían bloqueados a 673K, y c) aumento de la profundidad de los poros existentes. Los valores cercanos de las  $E_c$  y de los  $D_m$  de los C873 y C1073 indicaron que ocurrió lo mismo que en el caso del C673 y C873 antes descrito (Tabla 3). Para la explicación del comportamiento de los C673-C1073 obtenidos se debe tener en cuenta que en general, las características de los CAF dependen de una serie de factores como: materia prima de partida, temperaturas de activación, tiempos de activación, agente empleado en la activación, etc. En el caso de los C673-C1073 la única diferencia fue la temperatura de activación, por lo que esta debió ser la de mayor influencia en las

características del material obtenido. La influencia del CO<sub>2</sub> como agente de activación viene dada por la reacción (12) y como se indicó antes, si bien transcurre lentamente, es favorecida por el aumento de la temperatura. Todo parece indicar que el tiempo de activación, aunque corto, fue suficiente para que al incrementar la temperatura se aumentara la reactividad del CO<sub>2</sub> lo que originó los cambios en las porosidades descritos anteriormente.

En el caso de la adsorción de CO<sub>2</sub> se pudo observar, al tomar como referencia el C673, que las variaciones porcentuales de los  $V_m$  fueron muy superiores a las de  $E_c$ , más del 30 y 60% para  $V_m$  con apenas el 1% de las  $E_c$  respectivas (Tabla 3), lo que ratificó que los aumentos de  $V_m$ , se debieron a la aparición de nuevos poros con diámetros cercanos a los existentes en el C673, capaces de interactuar con suficiente fuerza con el CO<sub>2</sub> como para aumentar la adsorción a 273K. Cuando se compararon las porosidades del CSP (N<sub>2</sub> a 673K) y

el C673 (CO<sub>2</sub> a 673K) se encontró que el cambio del N<sub>2</sub> por el CO<sub>2</sub> originó una variación porcentual mayor de E<sub>c</sub> que de V<sub>m</sub>, aunque relativamente pequeño, (7,6 y 4,2% respectivamente Tabla I) lo que sugirió que el pequeño aumento de V<sub>m</sub> se debió principalmente a la creación de poros estrechos (con mayor E<sub>c</sub>) debido al pequeño efecto originado por la reacción (12) dada la presencia del CO<sub>2</sub>.

Inicialmente las isotermas de NH<sub>3</sub> a 273K, después de desgasificar a 673K en los tres carbones, de forma parecida a las de CO<sub>2</sub>, mostraron una subida brusca inicial hasta un valor de presión de equilibrio aproximado a 30 kPa (P<sub>r</sub>≈0,067) y posteriormente las pendientes cambiaron poco en comparación con la etapa inicial (Figura 4), por lo que también fueron del Tipo I de la clasificación de BDDT (Martín-Martínez., 1990). Las representaciones gráficas de las isotermas experimentales mostraron que al aumentar la temperatura de activación, para iguales

presiones de equilibrio, las cantidades adsorbidas se presentaron en el orden:

$$N_{aC673} < N_{aC873} < N_{aC1073}$$

Lo que indicó que al incrementarse la temperatura de activación, al igual que en la adsorción de CO<sub>2</sub>, aumentaron las capacidades de adsorción correspondientes (Figura 4). Al representar las isotermas experimentales de NH<sub>3</sub> en coordenadas de Dubinin se obtuvieron líneas rectas (Figura 1, IC) que permitieron determinar los valores respectivos de N<sub>m</sub> y E<sub>c</sub> (Tabla 4).

Cuando se compararon las variaciones porcentuales de los volúmenes y diámetros de microporos correspondientes se encontró que el comportamiento fue parecido al del CO<sub>2</sub> debido a las causas antes mencionadas.

Las isotermas de NH<sub>3</sub> obtenidas después de

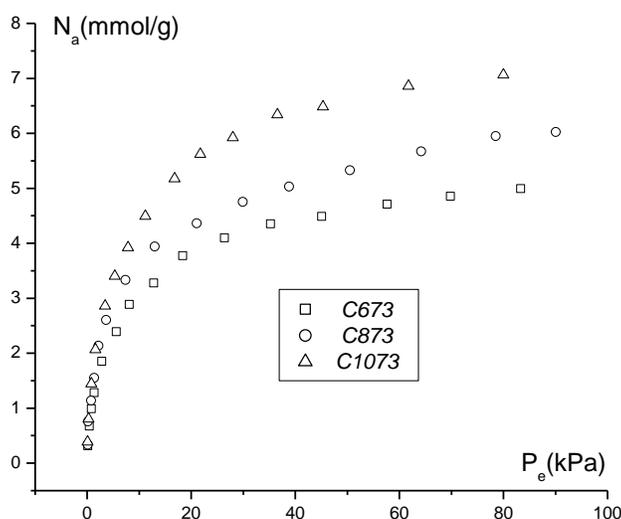


Figura 4. Isotermas de adsorción experimentales de NH<sub>3</sub> en CASP evacuados a 673 a K.

Tabla 4. Adsorciones máximas en mmol/g (N<sub>m</sub>), Superficies equivalentes en m<sup>2</sup>/g (S<sub>e</sub>), volúmenes de microporos en cm<sup>3</sup>/g (V<sub>m</sub>), energías características en j/mol (E<sub>c</sub>), diámetros de microporos en nm (D<sub>m</sub>) y variaciones de los volúmenes de microporos (ΔV<sub>m</sub>) y de los diámetros de los microporos en %, obtenidos de las isotermas de NH<sub>3</sub> a 273K.

Carbón	N <sub>m</sub>	S <sub>e</sub>	V <sub>m</sub>	E <sub>c</sub>	D <sub>m</sub>	ΔV <sub>m</sub> (%)	ΔD <sub>m</sub>
CA673	5,67	464	0,153	10895	1,101	-----	-----
CA873	6,66	542	0,180	10976	1,093	17,5	0,73
CA1073	8,01	656	0,216	11053	1,086	41,3	1,36
C-673(R)	4,94	404	0,133	10816	1,109	-----	-----
C-873(R)	6,25	512	0,169	10631	1,129	27,1	1,80
C-1073(R)	7,68	629	0,207	10198	1,176	55,6	6,04

desgasificar a 300K (Isot. 2<sup>a</sup>, Figura 5) se comportaron de manera semejante a las primeras (Isot. 1<sup>a</sup>, Figura 5), pero en el intervalo de presiones experimentales de equilibrio sus  $N_a$  fueron inferiores a las primeras isotermas lo que indicó que al desgasificar a 300K quedaron sitios ocupados por la adsorción anterior (Figura 4, y Figura 2 IC). Cuando se representaron las isotermas en coordenadas de Dubinin de nuevo se obtuvieron líneas rectas (Figura 3 IC) y los resultados mostraron que en todos los casos las adsorciones máximas de las primeras isotermas fueron mayores que las segundas correspondientes, lo que ratificó que en las tres muestras existían centros ácidos que contribuyeron a la adsorción en las primeras isotermas. Las diferencias porcentuales respectivas siguieron el orden:

$$\Delta N_{mC673} > \Delta N_{mC873} > \Delta N_{mC1073}$$

(alrededor del 13, 6 y 4% respectivamente Tabla 4), eso mostró que al aumentar la temperatura de activación, simultáneamente con el aumento de las adsorciones máximas, disminuyeron las poblaciones de sitios ácidos (0,77; 0,41 y 0,33 mmol g<sup>-1</sup> respectivamente) y que el 87,94 y 96% de las

moléculas de las primeras isotermas se adsorbieron físicamente.

Por último, al comparar entre si los  $\Delta V_m$  y los  $\Delta D_m$  de las segundas isotermas (Isot. 2<sup>a</sup>) se encontró un comportamiento semejante a los de las primeras isotermas, pero a diferencia de estas últimas la tendencia a la disminución de las energías características y el consiguiente aumento de los diámetros de los poros sugirieron que las moléculas de las primeras isotermas, que permanecieron adsorbidas después de la evacuación a 300K, posiblemente se anclaron en sitios ácidos a la entrada de poros estrechos y bloquearon el acceso de otras moléculas al interior de los mismos, lo que disminuyó el aporte a la energía característica, durante la adsorción en la muestra desgasificada a 300K. Por ese motivo se puso de manifiesto el aumento de la contribución de los poros más anchos a los volúmenes de microporos (Tabla 4).

Cuando se compararon las isotermas de CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> se notó que estas últimas mostraron un codo más cerrado que las de CO<sub>2</sub> en el intervalo de presiones experimentales (Figura 2 y 4). Cuando se graficaron las isotermas en coordenadas  $V_m=F(P_r)$  se encontró que para ambos vapores el comienzo de los codos correspondió a una  $P_r \approx 0,025$  que fue precisamente

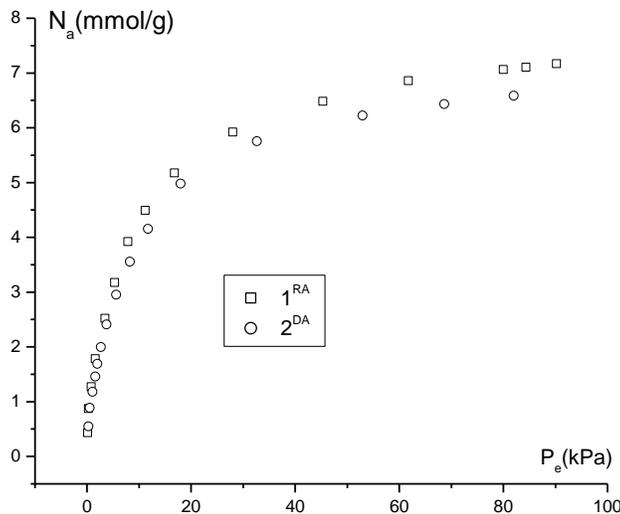


Figura 5. Isotermas de adsorción de NH<sub>3</sub> en CASP evacuado a 673 K (1<sup>ra</sup> Isot) y a 300 K (2da Isot).

el valor final experimental de la isoterma de  $\text{CO}_2$  (Figura 6). Como es conocido, los poros más estrechos con diámetros menores que dos dimensiones moleculares se llenan precisamente a las presiones más bajas (Rodríguez-Reinoso, 1991), por lo que se pudo deducir a partir de los valores de la isoterma de  $\text{NH}_3$  que en los carbones estudiados existían poros con diámetros menores que 0,52nm, el doble del diámetro cinético de la molécula de  $\text{NH}_3$ . Por lo tanto, en el caso del C1073, aproximadamente el 54% de los poros cayeron en la categoría de los ultramicroporos según la clasificación de la IUPAC (IUPAC, 1985, Marsh, 1994). Si el llenado continúa hasta los poros con aproximadamente 5 diámetros moleculares (Rodríguez-Reinoso, 1991) entonces en el caso de los microporos con diámetros hasta 1,3nm continúa hasta la presión final del experimento (Figura 4). El mismo análisis realizado a la isoterma de  $\text{CO}_2$  llevó a que con este vapor se llenaron los poros con hasta 0,66nm (también aproximadamente el 54% del total) y que el resto correspondió a poros con diámetros de aproximadamente 1,65 nm, ambos en la categoría de los microporos. De lo anterior se pudo concluir que se obtuvieron CASP con diámetros de poros entre 0,26 nm y 1,65 nm (diámetro cinético del  $\text{NH}_3$  y cinco veces el diámetro cinético del  $\text{CO}_2$  respectivamente). Aunque los volúmenes de microporos obtenidos,

tanto por adsorción de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  no son muy grandes, al igual que sus energías características, son del orden de los obtenidos por Dubinin y Stoeckli para los carbones tipo tamiz molecular de la firma Takeda MSC4A y MSC5A (Dubinin y Stoeckli, 1980 y Dubinin *et al.*, 1974).

Las isotermas de  $\text{C}_3\text{H}_6$  y  $\text{C}_3\text{H}_8$  a 273K mostraron las mismas características que las de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$  (Figuras 7, 2 y 4 respectivamente; y Figura 4 IC). Al ajustarlas por el modelo de Langmuir dieron líneas rectas cuyas ordenadas en el origen y pendientes permitieron la obtención de los parámetros correspondientes (Figuras 5 y 6 IC). Los tres carbones mostraron mayor afinidad por el  $\text{C}_3\text{H}_6$  pues los valores de las  $N_a$  de este último fueron mayores que las del  $\text{C}_3\text{H}_8$  correspondiente en el rango de presiones experimentales utilizadas (Figura 8; y Figuras 7 y 8 IC). Los valores de las capacidades de las monocapas confirmaron ese comportamiento, pues en todos los casos los ajustes del modelo mostraron que las  $A_m$  del  $\text{C}_3\text{H}_6$  fueron superiores (Tabla 5).

Los valores de  $A_m$  indicaron claramente el efecto tamiz de los carbones. Mientras que en el C673, al igual que los otros dos, se adsorbió más  $\text{C}_3\text{H}_6$  que  $\text{C}_3\text{H}_8$  la adsorción del primero fue alrededor de 73% mayor, en cambio en el C873 y el C1073 esa diferencia fue de más del 100% en cada caso (Tabla 4). Esto indicó que en el C673 hay más sitios de

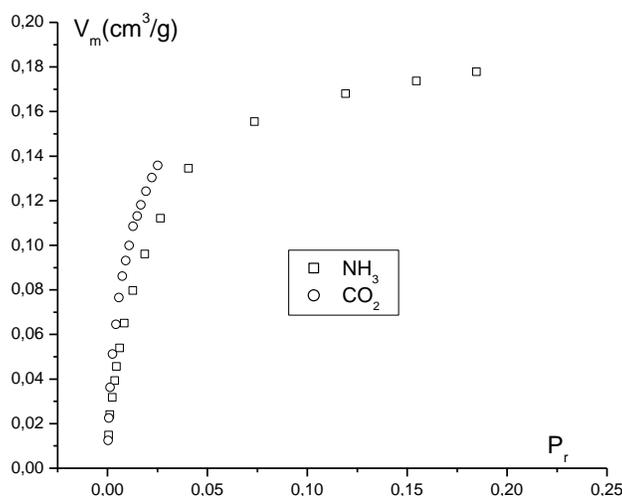


Figura 6. Volumen de microporos en función de la presión relativa [ $V_m=F(P_r)$ ] de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$  en C1073 evacuado a 673 K.

adsorción inaccesibles a ambas moléculas, por las mismas causas que ya se explicaron antes en el caso del  $\text{CO}_2$ . En cambio en los otros dos carbones, con porosidades más abiertas, el  $\text{C}_3\text{H}_6$  de menor diámetro cinético que el  $\text{C}_3\text{H}_8$  (0,38 y 0,43 nm respectivamente) tiene acceso a mayor cantidad de sitios que este último cuyas  $A_m$  fueron mucho

menores (Tabla 5). Todo lo anterior, más la presencia de una mayor población de poros con diámetros cercanos al diámetro cinético del  $\text{C}_3\text{H}_6$  explicaron los valores de  $\alpha_{\text{C}_3\text{H}_6-\text{C}_3\text{H}_8} > 1$  que indicaron la posibilidad de la separación de la mezcla propano propileno en condiciones de equilibrio.

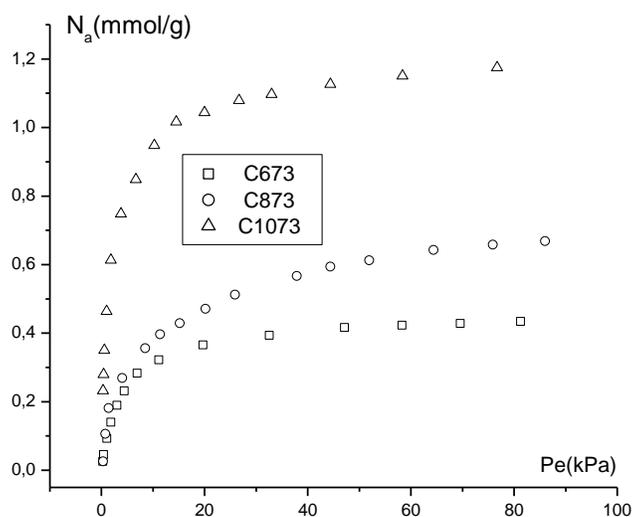


Figura 7. Isothermas de adsorción  $\text{C}_3\text{H}_8$  a 273 K en CASP después de evacuado a 673 K.

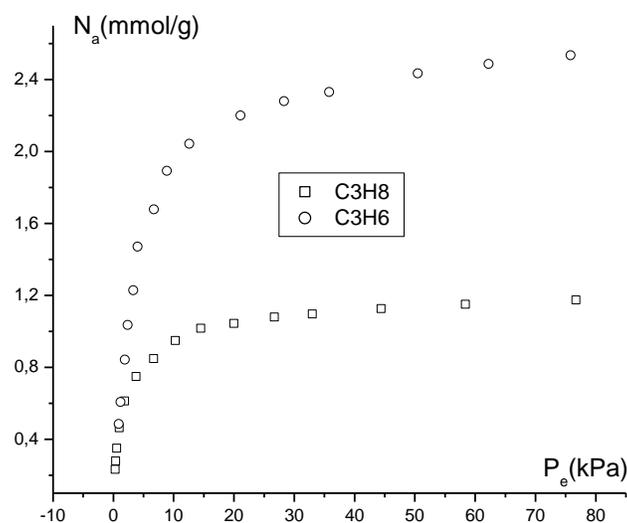


Figura 8. Isothermas de adsorción de  $\text{C}_3\text{H}_6$  y  $\text{C}_3\text{H}_8$  a 273K en C1073 después de evacuado a 673K.

**Tabla 5. Capacidades de las monocapas en m<sup>2</sup>/g ( $A_m$ ), constantes de Langmuir en ( $K_L$ ), uperficies específicas en m<sup>2</sup>/g ( $S_e$ ) y selectividades  $\alpha$  propano propileno de los CASP.**

Carbón	$A_mC_3H_6$	$K_LC_3H_6$	$S_eC_3H_6$	$A_mC_3H_8$	$K_LC_3H_8$	$S_eC_3H_8$	$\alpha_{C_3H_6-C_3H_8}$
C673	0,78	0,093	172	0,45	0,28	112	0,58
C873	1,89	0,42	416	0,74	0,098	185	10,95
C1073	2,63	0,26	579	1,19	0,48	297	1,20
C1073	0,43	0,40	0,03	93,0	7,0		

Aquí es bueno recordar que uno de los procesos de gran interés industrial es la separación de parafinas y olefinas ligeras, sobre todo la separación propano-propileno, por la importancia que tiene este último para la producción de polímeros a la cual es dedicada la mayor parte de su producción. Para utilizar el C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en la producción se requiere una pureza superior que 99,5%, llamado propileno grado polímero. En la industria, la separación se realiza por destilación en varias columnas donde en la última de ellas se separan el C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y el C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, pero como sus volatilidades no se diferencian mucho el proceso resulta energéticamente muy costoso, pues se necesitan columnas con gran número de platos y caudales de reciclo grandes. Por ello se trabaja para tratar de sustituir el método criogénico, si no todo al menos en parte, por el método de Pressure Swing Adsorption (PSA según sus siglas en inglés). Este último método es un procedimiento alternativo más barato que se ha desarrollado para la separación y purificación mediante el proceso de vaivén de presión combinado con la adsorción física selectiva de gases. Una de las aplicaciones exitosa de este proceso fue la obtención de aire enriquecido en oxígeno o nitrógeno, que utiliza zeolitas o carbones activados como adsorbentes según el caso y que para producciones pequeñas y medias compite ventajosamente con el método criogénico que exige un alto consumo de energía y tiempo. El problema fundamental a resolver en el proceso PSA es la obtención del adsorbente adecuado para la separación, que además debe tener otras características como dureza y facilidad de regeneración. Los dos procesos utilizados en la separación son el de equilibrio en el cual un componente es retenido preferiblemente por el adsorbente mientras el otro continúa y sale con el grado de pureza necesario: la regeneración del adsorbente al nivel deseado se logra con una disminución brusca de la presión, con la salida del gas adsorbido por el lado opuesto de la columna. El otro método de separación ocurre cuando uno de los componentes difunde con mayor facilidad dentro

del adsorbente mientras que el otro o no puede entrar debido a sus mayores dimensiones o difunde con más lentitud y entonces se dice que ocurre la separación de los componentes por efectos cinéticos. En cualquiera de los dos procesos es de interés la utilización de los carbones activados microporosos (CAM) y los carbones microporosos tipo tamiz molecular (CTM).

Precisamente cuando el parámetro o selectividad  $\alpha_{C_3H_6-C_3H_8} > 1$  se dice que el adsorbente tiene perspectivas de separar por equilibrio. Quedó, entonces, claro que tanto el C873 como el C1073 cuyas selectividades fueron mayores que uno tienen posibilidades de ser utilizados como CTM o CAM para la separación de la mezcla propano-propileno por equilibrio. Recientemente, mediante cromatografía gaseosa inversa (IGC) se mostraron las posibilidades de separar oxígeno y nitrógeno con cianometalatos porosos (Zamora *et al*, 2010) y de separar propano y propileno con exacianometalatos porosos (Autie-Castro *et al*, 2010). A diferencia de esos materiales sintéticos los CAFSP son mucho más baratos y por eso las posibilidades de esos carbones para separar la mezcla propano-propileno en condiciones de flujo se encuentran en estudio.

Por último las curvas de intrusión de mercurio en función de la presión (Figura 9) mostraron que, a diferencia de lo que sucedió con la microporosidad (Tabla 3), los volúmenes de los poros con diámetros entre 15000-50 nm (macroporos) y entre 50-18,4 nm (mesoporos, dentro de los límites de detección del porosímetro) variaron relativamente poco (Tabla 6), lo que indicó que con los tiempos cortos de activación utilizados los aumentos de temperatura influyeron poco en esas porosidades. Esos valores, de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, fueron suficientes para facilitar el acceso de las moléculas de pequeños diámetros cinéticos hasta los microporos donde ocurrieron los procesos de adsorción física.

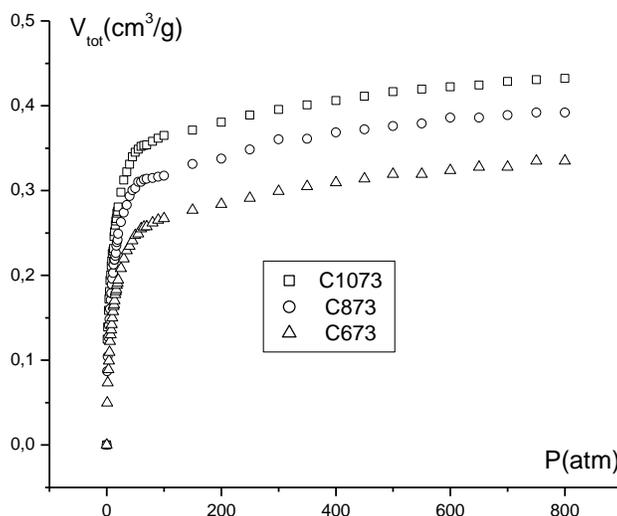


Figura 9. Curvas de intrusión de mercurio en CSP.

Tabla 6. Volumen total de poros ( $V_{tot}$ ), Volumen de los poros con diámetros mayores que 50 nm ( $V_{mac}$ ) y volumen de los poros con diámetros menores que 50nm ( $V_{mes}$ ), todos en  $cm^3/g$ .

Muestra	$V_{tot}$	$V_{mac}>50$	$V_{mes}<50$	%>50	%<50
C673	0,33	0,30	0,03	90,9	9,1
C873	0,39	0,36	0,03	92,3	6,7
C1073	0,43	0,40	0,03	93,0	7,0

## Conclusiones

Los resultados experimentales mostraron que la semilla de palma *Veitchia Merrillii* es una materia prima con buenas perspectivas para la obtención de carbones activados microporosos con bajos consumos de recursos y tiempo sin previa carbonización de la materia prima.

Los rendimientos obtenidos fueron comparables con los de otros carbones obtenidos a partir de diferentes materias primas.

Las adsorciones físicas de  $NH_3$  y  $CO_2$  mostraron la presencia de ultramicroporos y microporos en los carbones obtenidos.

Por adsorción de  $NH_3$  se encontró que en los carbones obtenidos existían pequeñas poblaciones de sitios ácidos capaces de retener cierta cantidad de  $NH_3$  adsorbida a 300K.

Con el aumento de las temperaturas de activación aumentaron los volúmenes y los diámetros de microporos de los carbones obtenidos.

El aumento de las temperaturas de activación

influyeron poco sobre el desarrollo de las macro y mesoporosidades de los carbones obtenidos.

La adsorción selectiva de propileno mostró que los carbones C873 y C1073 mostraron efectos de tamiz molecular con buenas perspectivas para separar por equilibrio la mezcla propano-propileno.

## Bibliografía

- Anirudhan, T.S., Sreekumari, S.S. y Bringle, C.D. 2009. Removal of phenols from water and petroleum industry refinery effluents by activated carbon obtained from coconut coir pith. *Adsorption*. 15: 439–45.
- Autie, Pérez, M., Autie, Castro, G., Guerra, Echegarrúa, M., González, E., de las Pozas, C., Tancredi, N., Amaya, A. y Piriz, J. 2004. Adsorción de etano y etileno en carbones activados y zeolitas en Tecnología limpia para el aprovechamiento de olefinas ligeras. Ediciones CYTED 2004. Alirio Rodríguez Editor.
- Autie, Pérez, M., Fernández, García, M. y Carrera, Glacial, M. 2001. Adsorción de amoníaco en carbón activado. *Revista CENIC de Ciencias Químicas*, 32: 149-152.
- Autie-Castro, G., Autie, M., Reguera, E., Moreno-Tost, R., Rodríguez-Castellón, E., Jomenez-López, A., Santamaría-Gonzalez, J. 2010. Adsorption and separation of propane and propylene by porous hexacyanometallates. *Appl. Surf.*

- Sci. (2010), doi: 10.1016/J.asusc.2010.10.003
- Bering, B. P., Dubinin, M.M. y Serpinsky, V. V. 1966. Theory of volume filling for vapor adsorption. *Journal Colloids Interface Sci.* 21: 378-393.
- Breck, D. W. Zeolite Molecular Sieves. John Wiley & Sons. 1974.
- Caturla, F., Molina-Sabio, M. y Rodríguez-Reinoso, F., 1991. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. *Carbon*, 29: 999-1007.
- Derylo-Marczewska, A., Mirosław, K., Marczewski, A. W. y Sternik, D., 2010. Studies of adsorption equilibria and kinetics of o-, m-, p-nitro- and chlorophenols on microporous carbons from aqueous solutions. *Adsorption*. 16: 359-375
- Dubinin, M.M. y Kadlets, O. 1987. Novel Ideas in the theory of the physical adsorption of vapors on micropore adsorbents. *Carbon*. 25: 321-324.
- Dubinin, M.M. 1985. Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures. *Carbon*. 23: 373-380.
- Dubinin, M.M. y Stoeckli, H.F. 1980. Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents. *Journal Colloids Interface Sci.* 75: 34-42.
- Dubinin M. M., Lozhkova N.C. y Onusaitis B. A. 1974. En Clinoptilolite. Proceedings of the symposium on the problems of clinoptilolite studies and application. Tbilisi, Georgia, 2-4 November, 1974. Edit. Mietsniereba, 1974 (En ruso).
- Dubinin, M. M. 1965. Poristaia structura y adsorbtsionnie svoistva aktivnix uglei. Editora de la Academia de Defensa Química de la URSS. Moscú., En Ruso.
- Dubinin, M. M., Zaverina, E. D., Radushkievich, L. V. 1947. Sorbtsia y structura aktivnix uglei. I. Issledovanie adsorbtsii organicheskix parov. *Zh. Fiz. Khim.* XXI: 1351-1362. En ruso.
- Dubinin, M. M., Zaverina, E., Sorbtsia, D., Structura aktivnix uglei. II. Issledovanie adsorbtsii vodianix parov. *Zh. Fiz. Khim.* 1947. XXI: 1373-1386. En ruso.
- Guerasimov Ia., Dreving V., Eriomin E., Kisiliov, A., Lebedev V., Panchenkov G., y Shliguin A. 1980. Curso de química física. Editorial MIR. Moscú 1980. Tomo I Cap. XVI.
- Guo, J. y Lua, A. C. 1999. Textural and chemical characterisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KOH impregnation. *Micro. Mesop. Materials*. 32: 111-117.
- Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press. 54<sup>th</sup> Edition 1973-1974.
- IUPAC. 1985. Definitions, *Pure and App. Chem.* 57, 603.
- Kadirvelu, K., Palanival, M., Kalpana, R. y Rajeswari, S. 2000. Activated carbon from an agricultural by-product, for treatment of dyeng industry wastewater. *Bioresour. Technol.* 74: 263-265.
- Kannan, N. y Sundaram, M. M. 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study. *Dyes and Pigments*. 51 (2001) 25-40.
- López-González J. de D., Martínez-Vilchez F., Rodríguez-Reinoso F. 1980. Preparation and characterization of active carbons from olive stones. *Carbon*, 18, 6, 413-418.
- Mak, S.M., Tey, B.T., Cheah, K.Y., Siew, W.L. y Tan, K.K. 2009. Porosity characteristics and pore developments of various particle sizes palm kernel shells activated carbon (PKSAC) and its potential applications. *Adsorption*. 15: 507-519.
- Márquez, F., Autie, M. y de las Pozas, C. 1997. Estudio de la porosidad de un carbón activado obtenido de aserrín. *Revista CENIC de Ciencias Químicas*. 28: 31-32.
- Marsh, H. y Rodríguez-Reinoso, F. 2006. *Activated Carbon*. Elsevier.
- Marsh H. 1994. Origins and structure of porosity in carbons. En *Science and Technology of Activated Carbon. Short Course*. Alicante 2-7 Octubre 1994.
- Martín-Martínez J. M. 1990. *Adsorción Física de Gases y Vapores por carbones*. Editora: Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante.
- Pastor-Villegas, J. y Durán-Valle, C.J. 2002. Pore structure of activated carbons prepared by carbon dioxide and steam activation at different temperatures from extracted rockrose. *Carbon*. 40: 397-402.
- Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T. y Rodríguez, J.J. 1993<sup>a</sup>. Activated carbons from CO<sub>2</sub> partial gasification of eucalyptus kraft lignin. *Energy & Fuels*. 7: 133-138.
- Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T. y Rodríguez, J.J. 1993<sup>b</sup>. Preparation and characterization of activated carbons from Eucalyptus Kraft Lignin. *Carbon*. 31: 87-95.
- Rodríguez Reinoso F. 2002. Production and Applications of Activated Carbons. En *Handbook of Porous Solids*. Vol.3. pag. 1766-1827, Wiley-VCH. Edited by Ferdi Schutth, Kenneth S. W. Sing, and Jens Weitkamp.
- Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., González, M. T. 1995. The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon*, 33: 15-23.
- Rodríguez-Reinoso, F. 1991. Controlled gasification of carbon and pore structure development: in *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, J. Lahaye and P. Ehrburger Editors., Kluwer Academic Publishers. 533-571.
- Rodríguez-Reinoso F. López-González y Berenguer C. 1982. Activated carbons from Almond Shells I: Preparation and characterization by nitrogen adsorption. *Carbon* 20, 13, 513-518.
- Sathishkumar, M., Vijayaraghavan, K., Binupriya, A. R., Stephan, A. M., Choi, J. G. y Yun, S.E. 2008. Porogen effect on characteristics of banana pith carbon and the sorption of dichlorophenols. *Journal Colloid Interface Sci.* 320: 22-29.
- Tan, I. A., Ahmad, A. L. y Hameed, B. H. 2007. Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.12.018.
- Tancredi, N., Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J. y Rodríguez, J. J. 1996. Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood. *Fuel*. 75: 1701-1706.
- Urabe, Y., Ishikura, T. y Kaneko, K. 2008. Development of porosity in carbons from yeast grains by activation with alkali metal carbonates. *Journal Colloids Interface Sci.* 319: 381-383.
- Warhurst, A. M., Fowler, G. D., Mcconnachie, G. L., y Pollard, S. J. T. 1997. Pore structure and adsorption characteristics of steam pyrolysis carbons from *Moringa Oleifera*. *Carbon*, 35: 1039-1045.
- Young D. M., Crowel A. D. 1962. *Physical Adsorption of Gases*. Butherworths.
- Zamora, B., Autie, M., Contreras, J. L., Centeno, M., and Reguera, E. 2010. Separation of oxygen and nitrogen by porous cyanometallates. *Sep. Sci. Tech.* 45: 692-699, 2010.
- Zhang, H., Yan, Y. y Yang, L. 2010. Preparation of activated carbon from sawdust by zinc chloride activation. *Adsorption*. 16: 161-166.