



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Preparación, caracterización y funcionalización de materiales carbonosos para la adsorción de CO₂

Diana Paola Vargas Delgadillo

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia

2013

Preparación, caracterización y funcionalización de materiales carbonosos para la adsorción de CO₂

Diana Paola Vargas Delgadillo

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Doctora en Ciencias Químicas

Directora:

Doctora Liliana Giraldo Gutiérrez

Línea de Investigación: Termodinámica

Grupo de Investigación:

Calorimetría

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2013

Dedico este trabajo con todo mi amor a Dios que me ha mostrado siempre el camino y me ha enseñado que los sueños pueden ser realidad.

A mis padres Roberto y Patricia, a mi hermana Yuri y a la abuela Leo.

Los amo con todo mi corazón y son el motor que impulsa diariamente mi vida...

A Jhon por su amor, paciencia, dedicación, comprensión y apoyo, por ser mi complice en la realización de este sueño.

A mis profes Liliana y Juan Carlos por el apoyo constante, la motivación y por todas sus enseñanzas y lecciones de vida.

A todos ellos muchas gracias. ¡Este es nuestro logro!...

Estar preparado es importante, saber esperar lo es aún más, pero aprovechar el momento adecuado es la clave de la vida.

Arthur Schnitzler

Agradecimientos

El autor expresa sus agradecimientos:

A Dios por brindarme la posibilidad de culminar esta etapa tan importante en mi vida, por darme el privilegio de tener personas tan maravillosas a mí alrededor a las cuales les debo gran parte de lo que soy.

A mis padres Roberto y Patricia, quienes son los seres más importantes de mí vida. Papitos gracias por la formación que me brindaron, por sus sacrificios, sus cuidados, consejos, amor, dedicación, por ser mis guías. Gracias por enseñarme que todo llega a su debido tiempo, por ser mis ángeles guardianes, y por haberme mostrado siempre con su ejemplo que todo lo que se anhela se pueda alcanzar, porque no hay límites para los sueños.

A mí hermanita Yuri por ser mí gran compañía, por brindarme su cariño, su apoyo. Gracias por todos los momentos que hemos compartido, momentos llenos de sentimientos, pensamientos, anhelos, secretos, risas y lágrimas. Gracias “chiquis” por estar siempre ahí y por ser incondicional.

A Jhon por todo su apoyo, sus cuidados, por contagiar mi vida de alegría, por su paciencia, su dedicación, su honestidad. Gracias amor por todos los sueños que hemos construido y por cada momento vivido.

A la Doctora Liliana Giraldo Gutiérrez por haber creído siempre en mí, por brindarme la confianza, orientación, paciencia, ayuda, disposición continúa durante el desarrollo y corrección de esta investigación, por su amabilidad y amistad. Por mostrarme que el esfuerzo y el trabajo son las bases más sólidas sobre las que se puede construir una

meta, por contagiarme de amor por investigar y crecer en esta disciplina. Pero sobretodo muchas gracias por ser mi modelo a seguir.

Al Doctor Juan Carlos Moreno por sus buenos consejos, confianza, por mostrarme que este era el camino correcto, por su calidez humana, por su apoyo, por ser un ejemplo de empuje y tenacidad, por su amistad, por sus lecciones de vida y por todas las oportunidades que me ha brindado. Muchas gracias por haberme acogido en su grupo de investigación, orientar mi trabajo, y por todas las sugerencias respecto al mismo.

A los Doctores: Francisco Rodríguez Reinoso, Giorgio Zgrablich, Matthias Thommes, y Guillermo Calleja por sus aportes y sugerencias hechas sobre este trabajo.

A mis amigos: Paola Rodríguez, Yesid Murillo, Juan Felipe González, Rafael Fonseca y Sergio Acevedo por todos los momentos compartidos, por las experiencias vividas, por su apoyo y amistad. Gracias por hacer parte de la culminación de esta gran meta.

A mi gran amigo Rodrigo Andrés Montenegro, al que llevo en un lugar muy especial en mi corazón, porque aunque ya no está aquí, estoy segura que desde el cielo ha estado apoyándome, como siempre lo hizo, convirtiéndose en una persona muy importante en mi vida.

A la profesora Yolanda Ladino Ospina por su apoyo, amabilidad y por darme la posibilidad de iniciar mi vinculación con los grupos de investigación con los que crecí académica y personalmente.

A la profesora Luz Patricia Restrepo por su calidez humana, amabilidad, confianza y enseñanzas, que me brindo durante el tiempo que me desempeñe en su laboratorio como asistente docente.

A la Universidad Nacional de Colombia por ser parte de mi formación como profesional.
Al Personal Administrativo y de Laboratorio del los Departamentos de Química de la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad de los Andes y el Convenio Marco entre las Universidades.

Al programa de “Becas Estudiantes Sobresalientes de Posgrado” de la Universidad Nacional de Colombia, por el apoyo económico que me brindó durante el desarrollo de mis estudios Doctorales.

Al Laboratorio de Materiales Avanzados de la Universidad de Alicante, España, por haberme recibido durante mi estancia Doctoral y haberme brindado los recursos necesarios para los ensayos experimentales que complementaron este trabajo.

Resumen

La contaminación del aire es uno de los problemas ambientales más importantes, y es resultado de las actividades del hombre. Las causas que originan dicha contaminación son diversas: las actividades industriales, comerciales, domésticas y agropecuarias. Existen un gran número de gases que son los responsables de la contaminación ambiental, sin embargo en los últimos años debido a la creciente cantidad de CO₂ liberado a la atmósfera y su impacto en el cambio climático, todos los procesos encaminados a su captura han cobrado gran interés.

El desarrollo de nuevos sólidos porosos con mejores propiedades en términos de capacidad de adsorción, afinidad y cinética de adsorción, constituye un amplio campo de trabajo, bajo esta perspectiva, en esta tesis doctoral se realizó un aporte al conocimiento de la química de los sólidos adsorbentes por medio de la preparación, caracterización y funcionalización de materiales carbonosos de tipo granular y monolítico que contribuyen a mejorar la adsorción de un gas de elevado interés medioambiental como es el dióxido de carbono. Los adsorbentes se obtuvieron mediante activación química de cuesco de palma africana (*Elaeis Guineensis*) con soluciones de Cloruro de Zinc, Cloruro de Calcio y Acido Fosfórico a diferentes concentraciones. Las muestras obtenidas se caracterizaron textural y químicamente mediante diferentes técnicas experimentales. Con base en los resultados de caracterización, se eligieron las muestras con las mejores propiedades adsorbentes para ser funcionalizadas, con el objetivo de incrementar los grupos superficiales de carácter básico y por ende la afinidad de los materiales por el CO₂.

Los carbones activados presentan áreas superficiales entre 161-1700 m²/g y volumen de poro entre 0,09- 0,64 cm³/g. Los resultados experimentales indicaron que los procesos de funcionalización aumentaron el contenido de nitrógeno en los carbones activados, su basicidad y la capacidad de adsorción de CO₂ de los sólidos porosos. La funcionalización

con amoníaco genera un aumento en la adsorción de CO₂ entre el 10-30%, mientras que con hidróxido de amonio el aumento es mayor lográndose un 20-70% más de CO₂ adsorbido. Lo cual indica que la modificación de los sólidos en fase líquida resulta ser más efectiva para incrementar la adsorción de CO₂ en los materiales carbonosos. Adicionalmente se evidencia que la metodología más adecuada para el incremento de la capacidad de adsorción de CO₂ resulta ser la oxidación previa de la superficie y posterior reacción con hidróxido de amonio, debido a que se logra aumentar en un 82% la adsorción del gas de interés, mientras que la funcionalización directa del carbón activado, genera tan solo un incremento del 70% como máximo.

Las pruebas de adsorción de CO₂ mostraron que en los carbones activados preparados se logra una cantidad adsorbida de CO₂ a 273K y 1 bar entre 114-370 mgCO₂/g. La capacidad de adsorción de CO₂ a 298K y 1 bar de los materiales carbonosos oscila entre 55-138 mgCO₂/g y las cantidades de CO₂ adsorbidas a 45 bar y 298K se encuentran entre 380-768 mgCO₂/g.

Palabras clave: Materiales carbonosos, activación química, adsorción, dióxido de carbono, funcionalización.

Abstract

Air pollution is one of the major environmental problems, and is a result of human activities. The causes of such pollution are diverse: industrial, commercial, domestic and agricultural. There are a number of gases that are responsible for environmental pollution, however in recent years due to the increasing amount of CO₂ released into the atmosphere and its impact on climate change, all processes designed to capture this gas have gained great interest.

The development of new porous solids with better properties in terms of adsorption capacity, affinity and kinetics of adsorption, is a broad field, above of this perspective, this thesis made a contribution to the knowledge of the chemistry of solid adsorbents by means of the preparation, characterization and functionalization of granular carbonaceous materials and monolithic type that improve the adsorption of a gas of high environmental interest such as carbon dioxide. The adsorbents were obtained by chemical activation of African Palm Stone (*Elaeis Guineensis*) with phosphoric acid, zinc chloride and calcium chloride solutions at different concentrations. The samples obtained were characterized textural and chemically by different experimental techniques. Based on the characterization results, we chose the samples with best adsorptive properties to be functionalized with the purpose to increase the surface groups of basic character and thus the affinity of the materials for the CO₂.

The activated carbons have surface areas between 161-1700 m²/g and pore volume from 0,09 to 0,64 cm³/g. The experimental results indicated that functionalization processes increased the nitrogen content in the activated carbons, their basicity and its CO₂ adsorption capacity. The functionalization with ammonia produces an increase in CO₂ adsorption between 10-30%, while that with ammonium hydroxide the increase is greater between 20-70% more of CO₂ adsorbed. This indicates that the modification of the solids in the liquid phase turns out to be more effective to increase adsorption of CO₂ in the carbonaceous materials. Furthermore is evident that the most appropriate methodology for increasing the adsorption capacity of CO₂ is the pre-oxidation of the surface and subsequent reaction with ammonium hydroxide, because it achieves a 82% increase adsorption of gas of interest whereas direct functionalization of activated carbon, generates only a 70% maximum.

The CO₂ adsorption test at 273K and 1 bar showed that in activated carbons prepared is achieved an adsorbed amount between 114-370 mgCO₂/g. The adsorption capacity of CO₂ at 298K and 1 bar of carbonaceous materials is between 55-138 mgCO₂/g and the adsorbed CO₂ amounts to 45 bar and 298K is between 380-768 mgCO₂/g.

Keywords: Carbonaceous materials, chemical activation, adsorption, carbon dioxide, functionalization.

Contenido

	Pág.
Resumen	XI
Abstract	XII
Lista de figuras	XVIII
Lista de tablas	XXII
Lista de Símbolos y abreviaturas	XXIV
Introducción	1
1. Capítulo 1. Adsorción y materiales carbonosos	13
1.1 Proceso de adsorción	13
1.2 Carbón activado.....	14
1.3 Textura porosa de los materiales carbonosos.....	16
1.4 Determinación de la porosidad mediante adsorción de gases	19
1.5 Preparación de materiales carbonosos.....	23
1.6 Aplicación de la adsorción en Materiales carbonosos	25
2. Capítulo 2. Estado del arte	32
2.1 Preparación y caracterización de Materiales carbonosos	32
2.1.1 Activación con cloruro de zinc	33
2.1.2 Activación con ácido fosfórico	34
2.1.3 Activación con Hidróxidos	38
2.1.4 Activación con Cloruro de calcio	39
2.2 Antecedentes en el grupo de investigación.....	40
2.3 Captura de CO ₂	42
2.3.1 Pre-combustión	43
2.3.2 Oxi-combustión	44
2.3.3 Post-combustión	45
2.3.4 Tecnologías de captura Post-Combustión.....	46
2.3.5 Procesos de almacenamiento geológico	51
3. Capítulo 3. Materiales, tratamientos y técnicas de caracterización	59
3.1 Preparación de los carbones activados	59
3.1.1 Material de partida	59
3.1.2 Análisis Termogravimétrico TG-DTA.....	61
3.1.3 Impregnación y carbonización.....	62
3.1.4 Funcionalización de los materiales carbonosos.....	63

3.2	Caracterización de los carbones obtenidos	65
3.2.1	Análisis proximal.....	65
3.2.2	Isotermas de Adsorción a bajas presiones N ₂ a 77 K y CO ₂ a 273K	68
3.2.2	Grupos Funcionales.....	72
3.2.3	Determinación del Punto de Carga Cero-PCC.....	73
3.2.4	Difracción de Rayos X	74
3.2.5	Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).....	76
3.2.6	Determinación de Ca, Zn y P presentes en los materiales carbonosos.....	77
3.2.7	Calores Isostéricos de adsorción	78
3.2.8	Calorimetría de inmersión	78
3.2.9	Calorimetría de Adsorción	83
3.2.10	Estudios de adsorción de CO ₂	86
3.2.11	Cinética de adsorción	87
3.2.12	Análisis de resultados	87
4.	Capítulo 4. Características texturales de los materiales carbonosos	92
4.1	Análisis termogravimétrico (TGA) material precursor.....	92
4.2	Análisis proximal	94
4.3	Apariencia de los materiales carbonosos	98
4.4	Adsorción de gases.....	99
4.4.1	Características texturales	99
4.4.2	Efecto de los agentes activantes sobre los parámetros texturales.	104
4.4.3	Distribuciones de tamaño poro	110
4.4.4	Difracción de Rayos X (XRD).....	114
4.5	Conclusiones	122
5.	Capítulo 5. Características químicas de los materiales carbonosos	128
5.1	Grupos Funcionales	128
5.1.1	Titulaciones Boehm, puntos de carga cero y contenidos de P, Zn y Ca.....	128
5.1.2	Espectroscopia FTIR	134
5.2	Conclusiones.....	138
6.	Capítulo 6. Calorimetría de inmersión de los carbones activados en diferentes moléculas sonda.....	142
6.1	Consideraciones generales	142
6.2	Calorimetría de inmersión de los carbones activados en Benceno y Agua ...	144
6.3	Distribución de tamaño poro con moléculas sonda.....	157
6.4	Conclusiones.....	158
7.	Capítulo 7. Materiales carbonosos funcionalizados.....	162
7.1	Análisis proximal	162
7.2	Análisis Elemental	163
7.3	Características texturales	164
7.4	Características Químicas	168
7.5	Espectroscopia FTIR.....	170
7.6	Calorimetría de inmersión	175
7.7	Monolito de carbón activado MCA2: Tratamiento de oxidación y posterior funcionalización	180
7.7.1	Análisis elemental.....	180
7.7.2	Características texturales	181
7.7.3	Características químicas.....	183

7.7.4	Calorimetría de inmersión	186
7.8	Conclusiones	188
8.	Capítulo 8: Estudio de la capacidad de adsorción de CO₂ a presión atmosférica y alta presión.	193
8.1	Adsorción de CO ₂ a 273 K y 1 bar en los materiales carbonosos de partida.	193
8.2	Adsorción de CO ₂ a 273 K y 1 bar en los materiales carbonosos funcionalizados.	209
8.3	Estudio energético del proceso de adsorción de CO ₂ en algunos sólidos	223
8.4	Estudio cinético del proceso de adsorción de CO ₂ a 273K y 1 bar en algunos sólidos.	230
8.5	Ciclos de adsorción-desorción de CO ₂ en el monolito MCa ₂ FAL	237
8.6	Adsorción de CO ₂ a 298K y 1 bar en los materiales carbonosos seleccionados.	238
8.7	Adsorción de CO ₂ 298K y hasta 45 bar en los materiales carbonosos seleccionados.	239
8.8	Conclusiones	242
	Conclusiones Generales.....	250
	Recomendaciones.....	252

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1–1: Representación esquemática de un carbón activado [25].	15
Figura 1–2: Grupos funcionales en un carbón activado [25].	1616
Figura 1–3: Partícula de carbón activo [23].	18
Figura 1–4: Tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC [26].	2121
Figura 1–5: Fotografías de los monolitos obtenidos en trabajos previos [31].	28
Figura 2–1: Estructura química de la celulosa, hemicelulosa y lignina [22]	3636
Figura 2–2: Mecanismo de reacción de la celulosa con ácido fosfórico [22].	37
Figura 2–3: Esquema del proceso de captura de CO ₂ mediante Pre-Combustión.	44
Figura 2–4: Esquema del proceso de captura de CO ₂ mediante Oxi-Combustión.	45
Figura 2–5: Esquema de los procesos de captura de CO ₂ mediante Post- Combustión	46
Figura 2–6: Esquema del almacenamiento geológico de CO ₂	52
Figura 3–1: Partes del fruto de palma de aceite [8].	60
Figura 3–2: Equipo TG-DSC Netzsch STA 409 PC	61
Figura 3–3: Esquema de obtención de los materiales carbonosos.	63
Figura 3–4: Montaje empleado para la funcionalización por el método de impregnación.	64
Figura 3–5: Equipo empleado para la funcionalización por el método de gasificación.	65
Figura 3–6: Determinación de Humedad. ASTM 2867 [21].	66
Figura 3–7: Determinación de Cenizas. ASTM 2866 [22].	67
Figura 3–8: Determinación de materia volátil. ASTM 5832 [23].	68
Figura 3–9: Potencial de adsorción en la superficie de un sólido. A, Potencial de adsorción; V, Volumen de adsorbato [28].	72
Figura 3–10: Titulaciones de BOEHM	73
Figura 3–11: Esquema del montaje de la muestra y la medida calorimétrica.	82
Figura 3–12: Calorímetro de Conducción de Calor Tipo Calvet.	83
Figura 3–13: Equipo para la determinación de la calorimetría de adsorción.	85
Figura 3–14: Equipo de adsorción a alta presión.	87
Figura 4–1: Termograma Cuesco de Palma Africana empleado en este trabajo.	94
Figura 4–2: Rendimiento del proceso de obtención en función de la concentración de los agentes activantes empleados. a). Series CAGP y MP, b) Series CAGZn y MZn y c) CAGCa y MCa.	98
Figura 4–3: Materiales carbonosos obtenidos: (a) Carbón activado granular y (b, c) Monolitos de carbón activado.	99

Figura 4–4: Isotermas de adsorción de Nitrógeno para las seis series de materiales carbonosos, (a) CAGP, (b) MP, (c) CAGZn, (d) MZn, (e) CAGCa, y (f) MCa.	101
Figura 4–5: Evolución de los diferentes volúmenes de poro y área superficial con la concentración de agente activante para todas las series.	105
Figura 4–6: a) Mecanismo de reacción de la celulosa con ácido fosfórico, b) Formación de ésteres de fosfato de celulosa en las cadenas laterales y entrecruzamiento, c) Los ésteres pueden ser derivados de los ácidos orto-, piro-y meta-fosfórico [26].	107
Figura 4–7: Isoterma experimental de Nitrógeno a 77K (en escala semilogarítmica) para las muestras CAGP48, MP48, CAGCa2, MCa2 junto con la isoterma calculadas mediante los modelos NLDFT y QSDFT.	111
Figura 4–8: Comparación entre las distribuciones de tamaño de poro (PSDs) para las muestras preparadas.	113
Figura 4–9: Aspecto del difractograma original, suavizado y corregido para la muestra CAGP48.	115
Figura 4–10: Difractogramas suavizados para las muestras de la serie CAGP.	116
Figura 4–11: Función de Patterson para la muestra CAGP48.	116
Figura 4–12: Distribución de capas aromáticas por apilamiento.	118
Figura 4–13: Relación entre los parámetros \bar{N} y Ps con el área superficial de los carbones activados.	121
Figura 5–1: Relación entre la acidez total y el punto de carga cero (pH_{PCC}) de los materiales con la concentración del agente activante. a) Muestras H_3PO_4 , b) Muestras ZnCl_2 , c) Muestras CaCl_2	133
Figura 5–2: Espectros FTIR para las muestras preparadas. a) Serie CAGP, b) Serie MP, c) Serie CAGZn, d) Serie MZn, e) Serie CAGCa, f) Serie MCa.	136
Figura 6–1: Esquema de un calorímetro de conducción: 1. Termopilas, 2. Ampolleta de vidrio con pico frágil, 3. Muestra, 4. Cubrimiento aislante, 5. Resistencia, 6. Escudo aislante, 7. Conexión a fuente de poder, 8. Conexión del sistema de sensores a la interface del multímetro, 9. Multímetro, 10. Fuente de poder.	143
Figura 6–2: Termograma obtenido en la determinación de la entalpía de inmersión de un sólido.	144
Figura 6–3: Comparación entre los termogramas obtenidos en la inmersión en benceno para tres muestras de las series preparadas.	150
Figura 6–4: Relación entre las entalpías de inmersión en benceno y área accesible con respecto al área BET de los materiales.	151
Figura 6–5: Relación entre la entalpía de inmersión en agua y la suma de la acidez y basicidad total de los materiales.	153
Figura 6–6: Relación entre la entalpía de inmersión en agua y el factor hidrofóbico.	154
Figura 6–7: Relación entre el punto de carga cero y el factor hidrofóbico.	156
Figura 6–8: Distribución de tamaño de poro mediante la técnica calorimétrica para las muestras CAGP48 y MCa2.	158
Figura 7–1: Isotermas de adsorción de Nitrógeno para materiales carbonosos funcionalizados y de partida, (a) CAGP, (b) MP, (c) CAGZn, (d) MZn, (e) CAGCa, y (f) MCa.	166

Figura 7–2: Espectros FTIR para las muestras de partida y funcionalizadas preparadas. a) Muestras CAGP48, b) Muestras MP48, c) Muestras CAGZn32, d) Muestras MZn48, e) Muestras CAGCa2, f) Muestras MCa2.	173
Figura 7–3: Relación entre la entalpía de inmersión en agua y la suma de la acidez y basicidad total de los materiales de partida y funcionalizados.	178
Figura 7–4: Comparación entre los termogramas obtenidos para la inmersión de las muestras MCa2, MCa2FAG y MCa2FAL en HCl 0,1 N.	178
Figura 7–5: Relación entre la entalpía de inmersión en: a) NaOH con la acidez total y b) HCl con la basicidad total, para los materiales de partida y funcionalizados.	180
Figura 7–6: Isotermas de adsorción de Nitrógeno para los materiales carbonosos MCa2, MCa2FAL, MCa2Ox (oxidada) y MCa2OxFAL (oxidada y funcionalizada).	182
Figura 7–7: Efecto del HNO ₃ sobre la superficie de un carbón activado [41].	184
Figura 7–8: Espectros FTIR para los materiales carbonosos MCa2, MCa2FAL, MCa2Ox (oxidada) y MCa2OxFAL (oxidada y funcionalizada).	186
Figura 8–1: Isotermas de adsorción de CO ₂ a 273K y 1 bar, para los materiales carbonosos.	195
Figura 8–2: Capacidad de adsorción de CO ₂ con respecto a los parámetros texturales de los materiales carbonosos de las series CAGP y MP.	197
Figura 8–3: Capacidad de adsorción de CO ₂ con respecto a los parámetros texturales de los materiales carbonosos de las series CAGZn y MZn.	199
Figura 8–4: Capacidad de adsorción de CO ₂ con respecto a los parámetros texturales de los materiales carbonosos de las series CAGCa y MCa.	201
Figura 8–5: Capacidad de adsorción de CO ₂ con respecto a la acidez de los materiales carbonosos.	204
Figura 8–6: Capacidad de adsorción de CO ₂ con respecto a la basicidad de los materiales carbonosos.	205
Figura 8–7: Isotermas de adsorción de CO ₂ a 273K y 1 bar, para los materiales carbonosos de partida y funcionalizados.	211
Figura 8–8: Capacidad de adsorción de CO ₂ a 273K y 1 bar con respecto a los parámetros texturales de los materiales carbonosos de partida y funcionalizados de las series CAGP y MP.	212
Figura 8–9: Capacidad de adsorción de CO ₂ a 273K y 1 bar con respecto a los parámetros texturales de los materiales carbonosos de partida y funcionalizados de las series CAGZn y MZn.	214
Figura 8–10: Capacidad de adsorción de CO ₂ a 273K y 1 bar con respecto a los parámetros texturales de los materiales carbonosos de partida y funcionalizados de las series CAGCa y MCa.	216
Figura 8–11: Capacidad de adsorción de CO ₂ a 273K y 1 bar con respecto a la acidez de los materiales carbonosos de partida y funcionalizados.	218
Figura 8–12: Capacidad de adsorción de CO ₂ a 273K y 1 Bar con respecto a la basicidad de los materiales carbonosos de partida y funcionalizados.	219
Figura 8–13: Isotermas de adsorción de CO ₂ a 273K, 263K y 278K, y 1 bar para las muestras CAGP48FAL, MP48FAL y MCa2FAL.	224

Figura 8–14: Determinación del calor isostérico de adsorción q_{iso} de CO ₂ para las muestras CAGP48FAL, MP48FAL y CAGP48FAL.	226
Figura 8–15: Comportamiento del calor isostérico de adsorción q_{iso} de CO ₂ con respecto a la cantidad de gas adsorbida para las muestras CAGP48FAL, MP48FAL y CAGP48FAL a 1 bar.	228
Figura 8–16: Calores diferenciales de adsorción de CO ₂ en las muestras MCa2 y MCa2FAL.	22929
Figura 8–17: Cinéticas de adsorción de CO ₂ a 273K y 1 bar sobre los materiales de partida y los funcionalizados.	232
Figura 8–18: Ajuste de los datos experimentales de adsorción de CO ₂ a 273K y 1 bar de los materiales MP48, MP48FAG y MP48FAL a los modelos de: a) Seudo primer orden, b) Seudo segundo orden, c) Difusión intraparticular.	234
Figura 8–19: Ciclos de adsorción-desorción de CO ₂ a 273K y 1 bar para la muestra MCa2FAL.	237
Figura 8–20: Isotermas de adsorción de CO ₂ a 298K y 1 bar para los materiales carbonosos.	238
Figura 8–21: Isotermas de adsorción de CO ₂ a alta presión y 298K para los materiales carbonosos.	240
Figura 8–22: Capacidad de adsorción de CO ₂ a 298K y 45 bar con respecto a los parámetros texturales de los materiales carbonosos de partida y funcionalizados.	241

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 3-1. Productos y subproductos generados en el proceso de extracción de aceite de la palma aceite [8].....	60
Tabla 3-2. Propiedades físicas de los adsorbtivos.	69
Tabla 3-3. Propiedades físicas de los líquidos de inmersión empleados.....	81
Tabla 4-1. Análisis proximal de las muestras obtenidas.....	95
Tabla 4-2. Parámetros texturales para los materiales carbonosos, obtenidos de la isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K y de la isoterma de adsorción de CO ₂ a 273 K.....	103
Tabla 4-3. Resultados de la caracterización por STAC XRD.	119
Tabla 5-1. Contenido de grupos superficiales oxigenados determinados por el método de Boehm, punto de carga cero y contenido de P, Zn y Ca.	129
Tabla 6-1. Entalpías de inmersión en benceno y agua de los carbones activados.....	148
Tabla 7-1. Análisis proximal de los materiales carbonosos funcionalizados y de partida.	163
Tabla 7-2. Análisis elemental de los materiales carbonosos funcionalizados y de partida.	164
Tabla 7-3. Parámetros texturales para los materiales carbonosos funcionalizados y de partida, obtenidos de la isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K y de la isoterma de adsorción de CO ₂ a 273 K.....	167
Tabla 7-4. Contenido de grupos superficiales oxigenados determinados por el método de Boehm, punto de carga cero para las muestras funcionalizadas y de partida.	170
Tabla 7-5. Entalpías de inmersión en benceno y agua de las muestras de partida y funcionalizadas.	177
Tabla 7-6. Entalpías de inmersión en HCl y NaOH 0,1N de las muestras de partida y funcionalizadas.	179
Tabla 7-7. Análisis elemental de las muestras: M _{Ca2} , M _{Ca2} FAL, M _{Ca2} Ox (oxidada) y M _{Ca2} OxFAL (oxidada y funcionalizada).	181
Tabla 7-8. Parámetros texturales para los materiales carbonosos M _{Ca2} , M _{Ca2} FAL, M _{Ca2} Ox (oxidada) y M _{Ca2} OxFAL (oxidada y funcionalizada), obtenidos de la isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K y de la isoterma de adsorción de CO ₂ a 273 K.	183

Tabla 7-9. Contenido de grupos superficiales oxigenados determinados por el método de Boehm, punto de carga cero para los materiales carbonosos MCa2, MCa2FAL, MCa2Ox (oxidada) y MCa2OxFAL (oxidada y funcionalizada).	185
Tabla 7-10. Entalpías de inmersión en benceno y agua para los materiales carbonosos MCa2, MCa2FAL, MCa2Ox (oxidada) y MCa2OxFAL (oxidada y funcionalizada).	187
Tabla 7-11. Entalpías de inmersión en HCl y NaOH 0,1N para los materiales carbonosos MCa2, MCa2FAL, MCa2Ox (oxidada) y MCa2OxFAL (oxidada y funcionalizada).	188
Tabla 8-1. Cantidad CO ₂ (mg/g) adsorbida a 273 K y 1 bar de los materiales carbonosos.	208
Tabla 8-2. Capacidad de adsorción de CO ₂ (mg/g) a 273K y 1 bar de los materiales carbonosos de partida y funcionalizado.	221
Tabla 8-3. Capacidad de adsorción de CO ₂ de diferentes materiales porosos a 273K y 1 bar. (Fuente Autor).	222
Tabla 8-4. Cantidad de CO ₂ adsorbida en los carbones CAGP48FAL, MP48FAL y MCa2FAL a tres temperaturas diferentes y 1 bar.	225
Tabla 8-5. Calores isostéricos de adsorción de CO ₂ en los carbones CAGP48FAL, MP48FAL y MCa2FAL a tres temperaturas diferentes y 1 bar.	227
Tabla 8-6. Modelos cinéticos empleados en este trabajo [47, 48].	231
Tabla 8-7. Constantes de los modelos de cinéticos de adsorción aplicados a los materiales de partida y funcionalizados.	236
Tabla 8-8. Capacidad de adsorción de CO ₂ (mg/g) a 298K y 1 bar de los materiales carbonosos.	239
Tabla 8-9. Capacidad de adsorción de CO ₂ (mg/g) a 298K y 45 bar de los materiales carbonosos.	242

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolo	Término
P	Presión de equilibrio
P^o	Presión de saturación
C	Parámetro energético del proceso relacionado con la entalpía de adsorción
V_m	Medida de la capacidad de adsorción en la monocapa
R	Constante Universal de los gases
T	Temperatura
n_{ads}	Cantidad adsorbida
DR	Modelo de Dubinin-Raduskevich
S_{BET}	Área superficial evaluada por el modelo BET
V_0	Volumen de Microporos
V_{Meso}	Volumen de mesoporos
$V_{0.99}$	Volumen Total
V_n	Volumen de microporosidad estrecha
ΔH_{inm}	Entalpía de Inmersión
pH_{PCC}	pH de punto de carga cero
A_m	Área que ocupa cada molécula
M	Peso molecular del adsorbato
N_{AV}	Número de Avogadro.
β	Coefficiente de afinidad característico del adsorbtivo
E_o	Energía característica
STAC-XRD	Standard analysis of coal by XRD
I_{cor}	Intensidad obtenida experimentalmente
I_b	Intensidad de la línea base
F	Factor atómico de difusión
N	Número de capas aromáticas por apilamiento
Ps	Fracción de estructura apilada
I_m	Intensidad en el pico 002
I_a	Intensidad por debajo de la línea base
I_{sp}	Intensidad debida a la componente cristalina de la difracción
I_{002}	Intensidad corregida con respecto a la línea base y el factor de difusión
α	Coefficiente de expansión térmica
S_{ext}	Superficie externa
h_i	Entalpía de inmersión específica de una Superficie abierta no porosa
V_{Dos}	Volumen de dosificación

Símbolo	Término
V_{Cal}	<i>Volumen de calibración</i>
P_{Dos}	<i>Presión de dosificación</i>
P_{Cal}	<i>Presión de calibración</i>
P_{fin}	<i>Presión en el equilibrio</i>
S_{Acc}	<i>Área accesible</i>
TGA/DTA	<i>Análisis termogravimétrico/Análisis térmico diferencial</i>
DR-FTIR	<i>Diffuse Reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy</i>
CAGP32	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con ácido fosfórico al 32%.</i>
CAGP36	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con ácido fosfórico al 36%.</i>
CAGP40	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con ácido fosfórico al 40%.</i>
CAGP48	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con ácido fosfórico al 48%.</i>
MP32	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con ácido fosfórico al 32%.</i>
MP36	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con ácido fosfórico al 36%.</i>
MP40	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con ácido fosfórico al 40%.</i>
MP48	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con ácido fosfórico al 48%.</i>
CAGZn32	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con cloruro de zinc al 32%.</i>
CAGZn36	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con cloruro de zinc al 36%.</i>
CAGZn40	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con cloruro de zinc al 40%.</i>
CAGZn48	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con cloruro de zinc al 48%.</i>
MZn32	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con cloruro de zinc al 32%.</i>
MZn36	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con cloruro de zinc al 36%.</i>
MZn40	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con cloruro de zinc al 40%.</i>

Símbolo	Término
MZn48	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con cloruro de zinc al 48%.</i>
CAGCa2	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con cloruro de calcio al 2%.</i>
CAGCa3	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con cloruro de calcio al 3%.</i>
CAGCa5	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con cloruro de calcio al 5%.</i>
CAGCa7	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con cloruro de calcio al 7%.</i>
MCa2	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con cloruro de calcio al 2%.</i>
MCa3	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con cloruro de calcio al 3%.</i>
MCa5	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con cloruro de calcio al 5%.</i>
MCa7	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con cloruro de calcio al 7%.</i>
CAGP48FAG	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con ácido fosfórico al 48%. Tratado posteriormente con amoníaco gaseoso.</i>
CAGP48FAL	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con ácido fosfórico al 48%. Tratado posteriormente con hidróxido de amonio.</i>
MP48FAG	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con ácido fosfórico al 48%. Tratado posteriormente con amoníaco gaseoso.</i>
MP48FAL	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con ácido fosfórico al 48%. Tratado posteriormente con hidróxido de amonio.</i>
CAGZn32FAG	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con cloruro de zinc al 32%. Tratado posteriormente con amoníaco gaseoso.</i>
CAGZn32FAL	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con cloruro de zinc al 32%. Tratado posteriormente con hidróxido de amonio.</i>
MZn48FAG	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con cloruro de zinc al 48%. Tratado posteriormente</i>

Símbolo	Término
MZn48FAL	<i>con amoniacó gaseoso. Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con cloruro de zinc al 48%. Tratado posteriormente con hidróxido de amonio.</i>
CAGCa2FAG	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con cloruro de calcio al 2%. Tratado posteriormente con amoniacó gaseoso.</i>
CAGCa2FAL	<i>Carbón activado granular preparado mediante activación química con cloruro de calcio al 2%. Tratado posteriormente con hidróxido de amonio.</i>
MCa2FAG	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con cloruro de calcio al 2%. Tratado posteriormente con amoniacó gaseoso.</i>
MCa2FAL	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con cloruro de calcio al 2%. Tratado posteriormente con hidróxido de amonio.</i>
MCa2Ox	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con cloruro de calcio al 2%. Tratado posteriormente con ácido nítrico.</i>
MCa2OxFAL	<i>Monolito de carbón activado preparado mediante activación química con cloruro de calcio al 2%. Tratado posteriormente con ácido nítrico e hidróxido de amonio.</i>

Introducción

La creciente conciencia de la comunidad internacional con respecto al cambio climático, ha llevado a la búsqueda de tecnologías para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. El crecimiento de la demanda de energía hace que sea imposible reducir, a corto plazo, el uso de combustibles fósiles, que constituyen la principal fuente de emisiones de gases de efecto invernadero. A corto plazo, una de las opciones más viables para la reducción de las emisiones consiste en la captura y almacenamiento de CO₂ en grandes fuentes estacionarias, tales como centrales eléctricas, plantas de cemento, refinerías, etc [1,2]. Los métodos actuales de captura de CO₂ de los gases de combustión son: absorción, adsorción, destilación criogénica y uso de membranas de separación. Luego de capturar este gas en fuentes estacionarias, se procede a hacer su almacenamiento en reservorios geológicos. Sin embargo, la captura y almacenamiento subterráneo de gases de efecto invernadero, en especial de dióxido de carbono, es para muchos un dudoso método para reducir la contaminación causante del calentamiento planetario. Este método que consiste en comprimir y licuar el dióxido de carbono antes de enviarlo a depósitos en la litosfera terrestre, y que se aplica hace tiempo para recuperar petróleo y gas en yacimientos en extinción, puede provocar fugas de gases y movimientos telúricos, con consecuencias ambientales imprevisibles [3,4]. Otras opciones de mitigación comprenden la mejora de la eficiencia energética, la preferencia de combustibles que dependan menos intensivamente del carbono, la energía nuclear, las fuentes de energía renovables y la fijación industrial de CO₂ en carbonatos inorgánicos entre otras [5]. Sin embargo dichas alternativas resultan ser poco viables por su elevado costo e impacto.

La adsorción se considera una de las opciones más atractivas para la captura de CO₂ [6]. Sin embargo, la captura eficiente de CO₂ basada en la adsorción requiere adsorbentes sólidos que presenten no solo una elevada capacidad de adsorción sino también una elevada selectividad para retener preferentemente CO₂ frente a otros gases. El desarrollo de una nueva generación de materiales que puedan absorber este gas de

manera eficiente, sin duda, mejorará su separación de otros adsorbatos (ej. CH₄, N₂, etc.) en aplicaciones industriales. Hasta la fecha, la captura de CO₂ ha sido probada solo a pequeña escala en plantas piloto de energía, pero aún no se ha implementado en plantas a gran escala. El uso de esta tecnología presenta una serie de inconvenientes cuando se aplica en la captura post-combustión del CO₂ debido a la gran cantidad de gases que son emitidos junto con este, el espacio, los costos, y la elevada demanda de energía [7]. Así, el objetivo principal para poder reducir las emisiones de CO₂ a escala industrial es el desarrollo de un medio de captura de bajo costo, elevada selectividad y alta capacidad de adsorción, incluso a temperaturas moderadas (en este punto hay que tener en cuenta que los gases de chimenea se encuentra a temperaturas entre 50°C y 100°C) y que permita la desorción de forma controlada de tal forma que la cantidad de CO₂ adsorbido se pueda utilizar en otro tipo de procesos. Los materiales porosos, tales como tamices moleculares, zeolitas y carbones activados son materiales adecuados para la captura de CO₂ debido a su estructura porosa altamente desarrollada [8].

Por lo general, los carbones activados (CAs) presentan alta estructura porosa lo cual les confiere una área superficial y un volumen de porosidad elevados cuando se comparan con otros sólidos porosos. Estas características hacen de estos materiales excelentes adsorbentes tanto en procesos en fase gas como en fase líquida. Los CAs presentan otras ventajas relevantes como por ejemplo su versatilidad en la fabricación, es decir, la posibilidad de modificar su estructura porosa y química superficial con base en los requerimientos establecidos en una aplicación concreta, la posibilidad de modificar de forma sencilla su conformación (polvo, grano, tela, etc.), la posibilidad de recuperar el adsorbato, la fácil regeneración de este material, etc. Las aplicaciones del carbón activado en fase gas constituyen alrededor del 20% del uso global de CAs. Las principales aplicaciones en fase gas son la recuperación de vapores de gasolina de los automóviles, la retención de gases contaminantes industriales, tóxicos o causantes de malos olores, sistemas de aire acondicionado, máscaras de gas, soporte de catalizadores, etc [9].

La producción de carbón activado, está vinculada a la purificación de productos y a la protección del medio ambiente. En la medida que las demandas de pureza de productos requieren procesos más sofisticados, y los estándares de emisión se hacen más

rigurosos, el carbón activado evoluciona, a la producción de las clásicas formas granulares y en polvo se han unido otras como fibras, telas, monolitos entre otros, donde hay que ajustar la distribución de la porosidad, o la naturaleza química de la superficie, o hay que impregnarlo con productos químicos para incrementar la selectividad de eliminación de sustancias [10,11].

De las formas de carbón activado que se conocen y se comercializan actualmente, estudios recientes han demostrado que los monolitos presentan características que los diferencian de las formas convencionales, entre ellas se resaltan las siguientes: permiten el paso de los gases con una pérdida de carga muy pequeña, presentan una gran superficie geométrica por unidad de peso o volumen, el flujo de los gases es muy uniforme, tienen fácil manipulación, resistencia a la fricción, reducen las limitaciones generadas por fenómenos de difusión interna y de transferencia de materia, dichas propiedades los han convertido en materiales utilizables como soportes o adsorbentes directos que favorecen el proceso de adsorción en fase gaseosa [12,13]. Se ha fabricado monolitos de carbón activado de varios orígenes: madera, carbón, turba, huesos de frutos, y se ha medido su capacidad de adsorción, con un amplio rango de compuestos orgánicos: aromáticos, alifáticos, polares y no polares. La síntesis de monolitos de carbono, utilizables como soportes o adsorbentes directos, surge como una alternativa a las problemáticas ambientales y constituye un campo de investigación innovador [14].

En algunos procesos la superficie química del carbón activado no es lo suficientemente "activa" para permitir el establecimiento de interacciones específicas adsorbato-adsorbente. En estos casos, la adecuada modificación de la química superficial del material de carbón mediante la incorporación de grupos superficiales (heteroátomos) puede contribuir a mejorar el proceso de adsorción [15]. En este sentido, diferentes estudios han demostrado que la capacidad del carbón activado para la adsorción de una molécula ácida como CO_2 - que se basa en la adsorción física - se puede aumentar mediante la introducción de grupos funcionales de nitrógeno en su estructura [16, 17]. La incorporación de dichos grupos se puede lograr utilizando dos procedimientos: la impregnación de la superficie con productos químicos apropiados (ej. aminas) y la introducción de nitrógeno atómico en la estructura del carbón [16,17]. El método de impregnación se utiliza con frecuencia, aunque esto podría conducir a la obstrucción de la estructura porosa, lo que reduciría la capacidad de adsorción del carbón activado [18].

El nitrógeno puede ser incorporado en la estructura del carbón mediante la preparación de carbones activados a partir de polímeros que contienen nitrógeno [19], o por tratamiento térmico de los átomos de carbono con vapores de amoníaco [20] o por inmovilización de las aminas [21]. La presencia de nitrógeno en la matriz carbonosa causa un aumento en el número de grupos básicos, y cambios en la distribución de carga en las capas de grafeno, lo cual favorece la interacción con moléculas de carácter ácido como el CO₂. Sin embargo, existen pocos estudios que tratan de la captura de CO₂ en monolitos de carbón activado funcionalizados.

En el marco descrito anteriormente, este trabajo de investigación presenta la preparación, caracterización y funcionalización de materiales carbonosos granulares y monolíticos con potencial aplicación en el proceso de adsorción/captura de dióxido de carbono. Para ello se empleó como material precursor Cuesco de Palma Africana (*Elaeis Guineensis*) que se activó con tres tipos de agentes químicos: ZnCl₂, H₃PO₄ y CaCl₂ a diferentes concentraciones, los cuales generan diferente porosidad en el material. El uso de diferentes agentes activantes permitió diseñar la porosidad del material de carbón con base a las necesidades experimentales (mayor o menor presencia de micro- y/o mesoporosidad). Estos materiales preparados fueron funcionalizados mediante dos técnicas, con la intención de incorporar grupos básicos superficiales (grupos nitrogenados, aminas, amidas etc) y, posteriormente, fueron estudiados en la adsorción de CO₂, a diferentes temperaturas; realizando así, un estudio termodinámico y cinético. En este punto es interesante destacar que la preparación de los monolitos de carbón se realizó en ausencia de agente ligante (debido a las propiedades ligantes de los alquitranes que se desprenden durante el proceso de activación química), hecho que permitió evitar los efectos de bloqueo comúnmente asociados con el uso de agentes ligantes.

El documento está estructurado en 8 capítulos en los que se muestra un panorama general acerca del proceso de adsorción, del carbón activado y de la adsorción de CO₂ (capítulos 1,2), posteriormente en el capítulo 3 se realiza una descripción de la metodología experimental empleada en el desarrollo de la investigación, luego en los capítulos 4, 5 y 6 se muestra la caracterización textural, química y energética hecha a los materiales carbonosos de partida (a lo largo del texto se emplea este término para

referirse a las muestras preparadas mediante activación química con H_3PO_4 , ZnCl_2 y CaCl_2 sin tratamiento de funcionalización), posteriormente en el capítulo 7 se presentan las características de las muestras funcionalizadas. Finalmente en el capítulo 8 se muestra la capacidad de adsorción de CO_2 de todas las muestras preparadas en este trabajo y la influencia de los parámetros texturales y químicos sobre la adsorción de este gas. Cada capítulo cuenta con una breve introducción que le permite al lector tener una visión general acerca de la temática a tratar en cada apartado, así mismo al final de cada uno se presentan las conclusiones más relevantes y se citan las referencias bibliográficas consultadas. A continuación se comenta brevemente el contenido de cada uno de los capítulos:

Capítulo 1: Adsorción y materiales carbonosos

En este capítulo se presentan aspectos generales y definiciones básicas acerca del proceso de adsorción y del carbón activado, además se aborda el proceso de preparación junto con algunas de las aplicaciones de este sólido.

El objetivo de este capítulo es brindar al lector un contenido conceptual previo de los tópicos que se abordan a lo largo del trabajo.

Capítulo 2: Estado del arte

Consiste en la presentación de una revisión bibliográfica sobre la preparación, funcionalización y uso de los materiales adsorbentes y de la adsorción de CO_2 sobre estos.

El objetivo es mostrar la importancia de los temas que se tratan en la investigación y brindar un panorama de los estudios que se han desarrollado entorno a la problemática de la que trata esta tesis.

Capítulo 3: Materiales, tratamientos y técnicas de caracterización

En este capítulo se realiza una descripción detallada de la metodología experimental empleada para la obtención de los materiales carbonosos, junto con la descripción y

aplicación de las técnicas de caracterización usadas para establecer las propiedades de los sólidos porosos obtenidos.

El objetivo de este capítulo es presentar y justificar el uso de los materiales empleados, así como las técnicas utilizadas para la realización de los diferentes estudios que forman parte de esta Tesis.

Capítulo 4: Características texturales de los materiales carbonosos

En este capítulo se presentan y se discuten las características de los materiales carbonosos de partida, que se obtienen mediante las técnicas de: análisis proximal, adsorción de gases y Rayos X.

El objetivo de este capítulo es analizar los cambios producidos en los parámetros texturales de los materiales con respecto al agente activante empleado en cada caso.

Finalmente se muestran las correlaciones entre los datos obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización mencionadas.

Capítulo 5: Características químicas de los materiales carbonosos

En este capítulo se exponen y se discuten las características químicas de las muestras de partida, determinadas mediante titulaciones Boehm y espectroscopia Infrarroja. También se presentan los puntos de carga cero de los carbones activados preparados y el contenido de P, Ca y Zn de los materiales.

Adicionalmente se analizan los cambios de las características químicas de los carbones con respecto al agente activante empleado en cada caso.

Capítulo 6: Calorimetría de inmersión en diferentes moléculas sonda

En este capítulo se presentan las entalpías de inmersión de los carbones de partida en agua y en benceno, las cuales permiten establecer el carácter hidrofóbico o hidrofílico de

estos. Adicionalmente se muestran las distribuciones de tamaño de poro determinadas mediante esta técnica, para dos de los materiales con las mayores características texturales.

Además se establecen correlaciones entre las características texturales y químicas de los carbones con respecto a los datos entálpicos.

Capítulo 7: Materiales carbonosos funcionalizados.

En este capítulo se presentan los resultados de caracterización obtenidos para las muestras funcionalizadas, mediante las técnicas de: análisis proximal, análisis elemental, adsorción de gases, titulaciones Boehm, espectroscopia infrarroja y calorimetría de inmersión.

Adicionalmente se comparan las características de las muestras funcionalizadas con respecto a los materiales de partida, con el objetivo de establecer la influencia de los procesos de modificación, sobre las características texturales, químicas y energéticas de los materiales carbonosos.

Capítulo 8: Estudio de la capacidad de adsorción de CO₂ a presión atmosférica y alta presión.

Este capítulo tiene como objetivo, analizar la capacidad de adsorción de CO₂ a presión atmosférica y a alta presión de los materiales preparados. Adicionalmente se analizan las muestras funcionalizadas para establecer su comportamiento frente a la adsorción del gas de interés. Se realizan comparaciones entre los carbones obtenidos y otros materiales adsorbentes, examinando si los materiales preparados en esta investigación pueden tener interés práctico para la adsorción de dióxido de carbono.

El estudio se completa con el análisis de las calorimetrías y cinéticas de adsorción de CO₂ hechas para algunas de las muestras preparadas. Adicionalmente se calcula el calor isostérico de adsorción el cual es una propiedad termodinámica que proporciona información útil sobre la interacción entre el adsorbente y adsorbato, así como de la heterogeneidad energética de la superficie del adsorbente.

Además se analiza si con los procesos de funcionalización empleados se logra incrementar la capacidad de adsorción de CO₂ de los materiales carbonosos.

Conclusiones Generales

El escrito finaliza con la formulación de las conclusiones generales más relevantes a las que se llegó en esta investigación.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo del trabajo han sido realizados, en el laboratorio de Calorimetría de la Universidad Nacional de Colombia, el laboratorio de Sólidos Porosos y Calorimetría de la Universidad de los Andes y complementados en centros de investigación en el extranjero: en colaboración con el Dr. Giorgio Zgrablich de la Universidad Nacional de San Luis Argentina, con el Dr. Alessandro Erto de la Universidad de Napolés Italia y durante la estancia realizada en el Laboratorio de Materiales Avanzados de la Universidad de Alicante en España del Dr. Francisco Rodríguez Reinoso.

El desarrollo de esta tesis doctoral ha dado origen a las siguientes publicaciones:

Revistas:

- Diana P. Vargas, Liliana Giraldo, Juan C Moreno. Enthalpic characterisation of activated carbon monoliths obtained from lignocellulosic materials. *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*. 2013. **111**(2): 1067-1072. ISSN: 1572-8943.
- Diana P. Vargas, Alessandro Erto, Liliana Giraldo, Juan C Moreno. Chemical modification of activated carbon monoliths for CO₂ adsorption. *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*. Online. 2013. ISSN: 1572-8943.
- Diana P. Vargas, Liliana Giraldo, Juan C Moreno. Determination of Energy Characteristic and Microporous Volume by Immersion Calorimetry in Carbon Monoliths. *E-Journal of Chemistry*. 2012. **9**:2, 650-658, 2012. ISSN : 0973-4945.

- Diana P. Vargas, Liliana Giraldo, Juan C Moreno. Textural, chemical and energetic characteristics of carbonaceous materials with potential application in CO₂ adsorption. *Adsorption Science and Technology*. Sometido. 2012. ISSN 0263-6174.
- Diana P. Vargas, Liliana Giraldo, Juan C Moreno. Carbon dioxide and methane adsorption at high pressure on activated carbon materials. *Adsorption*. Online 2013. ISSN: 1572-8757.
- Diana P. Vargas, Liliana Giraldo, Juan C Moreno. Study of CO₂ adsorption in functionalized carbon. *Adsorption*. 2013.**19**:323–329. ISSN: 1572-8757.
- Diana P. Vargas, Liliana Giraldo, Juan C Moreno. CO₂ adsorption on activated carbon honeycomb- monoliths: A comparison of Langmuir and Tóth models. *International Journal of Molecular Sciences*. 2012. **13**: 8388-8397. ISSN 1422-0067.
- Diana P. Vargas, Liliana Giraldo, Juan C. Moreno-Piraján. CO₂ adsorption on granular and monolith carbonaceous materials . *Journal Analytical and applied pyrolysis*. 2012. **96**: 146-152. ISSN: 0165-2370.
- Diana P. Vargas, Liliana Giraldo, Juan C. Moreno-Piraján. Síntesis de Monolitos de Carbón activado: análisis comparativo entre las características texturales y energéticas determinadas mediante calorimetría de inmersión. *Afinidad*. 2011. 68. **553**: 215-220. ISSN: 0001-9704.
- Diana P. Vargas, J.C. Alexandre de Oliveira, Liliana Giraldo, Juan Carlos Moreno, R. López, G. Zgrablich. Textural Characteristics and Energetic Parameters of Activated Carbon Monoliths: Experiments and Monte Carlo Simulations. *Adsorption Science and Technology*. 2011. **29**(7): 36-49. ISSN 0263-6174..
- Diana P. Vargas., Giraldo, L., Silvestre-Albero, J., Moreno-Piraján, J.C. CO₂ adsorption on binderless activated carbon monoliths. *Adsorption*. 2011. **17**:3, 497-504. ISSN: 1572-8757.

- Diana P. Vargas, Liliana Giraldo, Juan C Moreno. Relación entre la entalpía de inmersión de monolitos de carbon activado y parametros texturales. *Quimica Nova*. 2011. **34**(2): 196-199. ISSN 0100-4042
- Diana P. Vargas, Liliana Giraldo, Juan C Moreno, Soledad Legnoverde, Elena Basaldella. Preparation and Characterization of Textural and Energetic Parameters of Common and Functionalized SBA-15 Mesoporous Silicas. *Adsorption Science and Techhology*. 2010. **28**(5): 387-396. ISSN 0263-6174
- Diana P. Vargas, Liliana Giraldo, Juan C Moreno. Entalpía de inmersión de monolitos de carbon activado en solvente apolar. *Revista Colombiana de Química*. 2010. **39**(2): 247-255. ISSN 0120-2804.
- Diana P. Vargas, Liliana Giraldo, Juan C Moreno. Determinación de isothermas de adsorción y entalpías de inmersión de carbon activado en soluciones acuosas de 3-cloro fenol a diferente pH. *Revista Colombiana de Química*. 2010. **39**(1): 121-130. ISSN 0120-2804.
- Diana P. Vargas , Liliana Giraldo, Juan C Moreno. Preparation and characterization of activated carbon monoliths with potential application as phenol adsorbens. *E-Journal of Chemistry*. 2010. **7**(2): 531-539. ISSN : 0973-4945

Capítulo de Libro:

1. Vanessa García-Cuello, Diana Vargas-Delgadillo, Yesid Murillo-Acevedo, Melina Yara Cantillo-Castrillon, Paola Rodríguez-Estupiñán, Liliana Giraldo and Juan Carlos Moreno-Piraján. Thermodynamic of the Interactions Between Gas-Solid and Solid-Liquid on Carbonaceous Materials. En: *Thermodynamics Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases*. Ed. InTech, Rijeka, Croacia. November 2011. pp. 163-200. ISBN 978-953-307-563-1.

Asi mismo parte de los resultados han sido presentados en los siguientes congresos:

Modalidad: Oral

- Diana P. Vargas, Liliana Giraldo, Juan C. Moreno. CO₂ Capture by adsorption with funcionalized carbonaceous materials. Eighth international symposium effects of surface heterogeneity in adsorption and catalysis on solids- ISSHAC-8, 27-31 de august, Krakow, Poland, 2012.
- Diana P. Vargas, Liliana Giraldo, Juan C. Moreno. Enthalpy characterization of activated carbon monolith obtained from lignocellulosic materials. MEDICTA 2011 – 10th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis. Porto, Portugal, July 24-27, 2011.

Modalidad: Poster

- Diana P. Vargas, P. Rodríguez-Estupiñán, Liliana Giraldo, Juan C. Moreno. Caracterización por calorimetría de inmersión de carbones activados modificados. IBA- Congreso Iberoamericano de Adsorción. Recife, Brasil, Mayo 6-10, 2012.
- Diana P. Vargas, Liliana Giraldo, Juan C. Moreno. Preparation of carbonaceous materials for CO₂ capture. 6th International Workshop "Characterization of porous materials. Delray Beach, Florida- Estados Unidos del 30 de Abril al 2 de Mayo de 2012.
- Diana P. Vargas, V. Garcia-Cuello, Liliana Giraldo, Juan C. Moreno-Piraján. Poster:Textural characterization and energetic of activated carbons by CO₂ adsorption calorimetry. XXXV Reunion Ibérica de Adsorción, Lisboa, Portugal. 8-10 Septiembre, 2010.
- Diana P. Vargas, Paola Rodríguez, Liliana Giraldo Gutiérrez, Juan Carlos Moreno. Poster: Preparation and characterization textural and energy of activated carbon monoliths for adsorption of phenol. Fifth San Luis Symposium on Surfaces, Interfaces and Catalysis, Sao Pedro, Brasil. Abril 9-19, 2010.

- Diana P Vargas, Fernando A. Gómez, Liliana Giraldo, Juan C Moreno. Poster: Determinación de isothermas de adsorción y entalpías de inmersión de 3-cloro fenol desde solución acuosa sobre carbon activado a diferente pH. VIII Congreso Nacional y III Internacional de Ciencia y Tecnología del Carbón y Combustibles Alternativos. Noviembre 12, 13 y 14 de 2009, Hemeroteca Nacional Universitaria de la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá – Colombia. 2009
- Diana P Vargas, Giovanni A. Rodríguez, Manuel. A. Monroy, Liliana Giraldo, Juan C Moreno. Poster: Evaluación de la señal calorimétrica en una unidad de conducción de calor como una herramienta para caracterizar carbones activados. VIII Congreso Nacional y III Internacional de Ciencia y Tecnología del Carbón y Combustibles Alternativos. Noviembre 12, 13 y 14 de 2009, Hemeroteca Nacional Universitaria de la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá – Colombia. 2009.
- Diana P Vargas , Liliana Giraldo, Juan C Moreno . Poster: Relación entre la entalpía de inmersión de monolitos de carbon activado y parametros texturales. VIII Congreso Nacional y III Internacional de Ciencia y Tecnología del Carbón y Combustibles Alternativos. Noviembre 12, 13 y 14 de 2009, Hemeroteca Nacional Universitaria de la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá – Colombia. 2009.
- Diana P Vargas , Liliana Giraldo, Juan C Moreno . Ponencia: Parámetros texturales y energéticos de monolitos de carbón activado a partir de cáscara de coco. Revista Colombiana de Química. I Jornadas de Adsorción y materiales porosos. Bogotá, 21-25 Septiembre, 2009.

1. Capítulo 1. Adsorción y materiales carbonosos

En este capítulo se presentan aspectos generales y definiciones básicas acerca del proceso de adsorción y del carbón activado, el proceso de preparación y algunas de las aplicaciones de este sólido.

1.1 Proceso de adsorción

La adsorción surge como resultado de fuerzas moleculares insaturadas, que están presentes en cada superficie sólida. Así, cuando una superficie se pone en contacto con un líquido o gas, existe una interacción entre los campos de fuerza de la superficie y las del líquido o gas. La superficie sólida tiende a satisfacer estas fuerzas residuales por atracción y retención en su superficie de moléculas, átomos o iones del gas o líquido. Esto se traduce en una mayor concentración del gas o de líquido en la vecindad de la superficie, que en la fase gas o líquida. El proceso por el cual se produce este exceso superficial se denomina adsorción. La adsorción se lleva a cabo mediante dos tipos de fuerzas: las fuerzas físicas entre las que se encuentran el momento dipolar, las fuerzas de polarización, las fuerzas de dispersión, o interacciones repulsivas de corto alcance y las fuerzas químicas que son las fuerzas de valencia que se derivan de la redistribución de los electrones entre la superficie sólida y la especie adsorbida [22].

Dependiendo de la naturaleza de las fuerzas implicadas, la adsorción es de dos tipos: adsorción física y química. En el caso de la adsorción física, el adsorbato se une a la superficie por fuerzas de van der Waals relativamente débiles, que son similares a las fuerzas moleculares de cohesión y están involucradas en la condensación de vapores en

líquidos. Por otra parte, la quimisorción, implica el intercambio de electrones entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente, dando lugar a una reacción química. La unión formada entre el adsorbato y el adsorbente es esencialmente un enlace químico y por tanto es mucho más fuerte que la fisisorción.

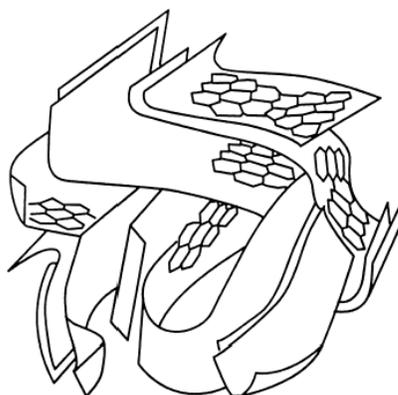
Estos dos tipos de adsorción presentan varias diferencias, sin embargo la diferencia más importante es la magnitud de la entalpía de adsorción. En la adsorción física la entalpía de adsorción es del mismo orden que el calor de licuefacción y usualmente no excede los 10 a 60 kJ/mol, mientras que en la quimisorción el cambio de entalpía es generalmente del orden de 80 a 400 kJ/mol. La adsorción física es inespecífica y se produce entre cualquier sistema adsorbato-adsorbente, pero la quimisorción es específica. Otra diferencia importante entre fisisorción y quimisorción es el espesor de la fase adsorbida, en la fisisorción es multimolecular, mientras que en la quimisorción es monomolecular. El tipo de adsorción que tiene lugar en un determinado sistema adsorbato-adsorbente depende de la naturaleza del adsorbato, la naturaleza del adsorbente, la reactividad de la superficie, el área superficial del adsorbato, la temperatura y la presión de adsorción [22-24].

1.2 Carbón activado

El término “carbón activado” (también carbón activo) se aplica a un grupo de carbones porosos preparados mediante reacción de un material carbonizado con gases oxidantes o mediante la carbonización de materiales lignocelulósicos impregnados con agentes químicos deshidratantes. Todos estos carbones que estructuralmente son sólidos muy desordenados constituidos fundamentalmente por carbono, presentan un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna que se aplican fundamentalmente a procesos de adsorción y catálisis. La superficie del carbón puede atraer moléculas desde las fases gaseosa y líquida mediante fuerzas de dispersión de Van de Waals, que hacen que se produzca en dicha superficie una concentración mayor que en el seno del fluido. Dada la naturaleza bastante inerte de la superficie del carbón, la afinidad por moléculas de bajo peso molecular como nitrógeno u oxígeno a temperatura ambiente o moléculas polares como el agua es muy baja [21-23].

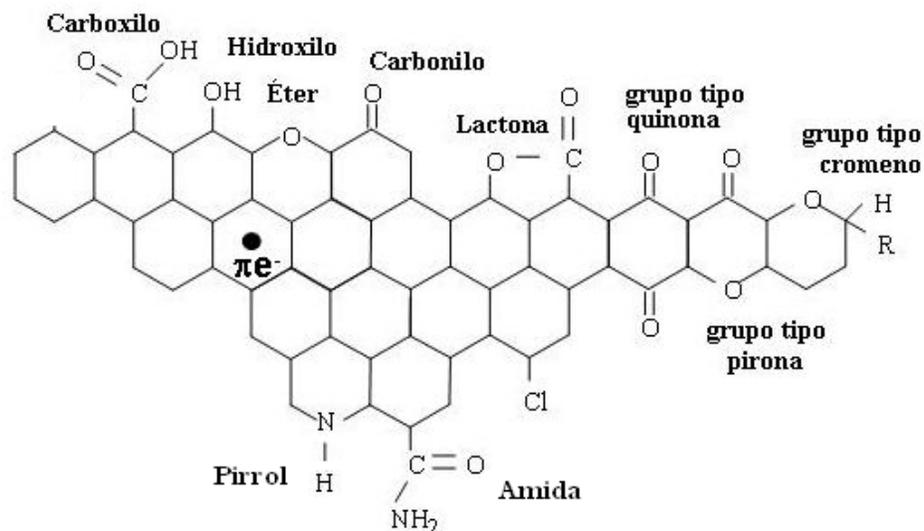
La estructura porosa de este material está constituida por secciones imperfectas de láminas gráficas apiladas de tamaño pequeño, que poseen defectos estructurales, y que se entrelazan para crear una red tridimensional donde los espacios entre ellos constituyen la porosidad (Figura 1-1), sin embargo, y pese a que esta porosidad es la principal característica relacionada con la capacidad adsorbente de los carbones porosos como el carbón activado, la composición química de la superficie también juega un papel importante en la adsorción cuando se consideran interacciones específicas, ya que determina el contenido de humedad, propiedades catalíticas, su carácter ácido o básico, y la adsorción de especies polares [21-24].

Figura 1–1: Representación esquemática de un carbón activado [25].



Los carbones activados poseen una química superficial definida que les confiere un comportamiento específico frente al adsorbato. En la Figura 1-2 se aprecia una representación de los grupos oxigenados localizados en su superficie de los carbones activados, en particular los átomos de carbono de los bordes de los planos basales, pueden encontrarse combinados en mayor o menor proporción con otros átomos distintos al carbono, heteroátomos como el oxígeno, nitrógeno, fósforo, hidrógeno, cloro y azufre, enlazados químicamente a la superficie, y con componentes inorgánicos provenientes de las cenizas, dando lugar a diferentes grupos superficiales entre los que se encuentran: ácidos carboxílicos, lactonas, fenoles, carbonilos, aldehídos, éteres, pironas o cromenos. Por otro lado, los átomos de carbono de los planos basales, poseen orbitales π que contienen electrones más o menos deslocalizados dentro de estos planos basales. La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones π afecta las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos [22].

Figura 1–2: Grupos funcionales en un carbón activado [25].



Tradicionalmente se ha considerado que la porosidad y el área superficial son los parámetros que definen la calidad del carbón activado, pero hoy se sabe que la química superficial juega un papel muy importante en su capacidad de adsorción. En realidad la porosidad es la condición necesaria para que un carbón activado pueda realizar su misión de adsorber, pero no es suficiente y en muchos casos la adsorción no es posible si su superficie no se modifica apropiadamente para poder interactuar con el compuesto que se desea adsorber [25].

1.3 Textura porosa de los materiales carbonosos

El término de textura engloba tres términos generales: superficie específica, distribuciones de porosidad y establecimiento de la porosidad propiamente dicha en cada adsorbente. Estos tres aspectos se pueden resumir en uno solo, porosidad, ya que este término contiene y completa a los otros dos. Las propiedades superficiales que presentan los adsorbentes vienen determinadas esencialmente, por su porosidad. Ello obliga a señalar, de forma general, zonas de porosidad característica, las cuales definen aspectos del sólido perfectamente diferenciados entre sí. Se han realizado muchos intentos de clasificación de dichas zonas, sobre todo atendiendo a los tamaños de los poros que se implican en cada una de ellas.

La clasificación de poros que actualmente se admite, como más general, es la sugerida por el IUPAC [26], que señala tres grupos:

- Microporos, con diámetros inferiores a 2 nm.
- Mesoporos, con diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm.
- Macroporos, con diámetros superiores a 50 nm.

Cada uno de este tipo de poros presenta algunas características que se exponen a continuación:

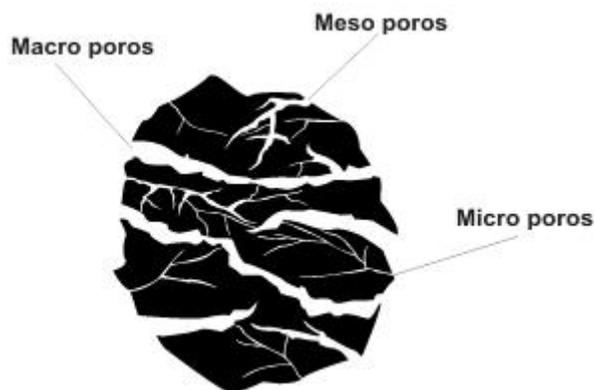
Microporos. Son los que definen la capacidad de adsorción de carbones activados. Se llenan a bajas presiones relativas (como máximo a 0,01) en un proceso de adsorción física de gases. Sus dimensiones son del orden de la molécula a adsorberse, lo que descarta la posibilidad de una condensación capilar, pues no es posible la formación de un menisco. El volumen ocupado por estos poros oscila generalmente entre 0,2 y 0,6 cm³/g de adsorbato líquido, y su superficie constituye, al menos, el 95% de la superficie total de, por ejemplo, un carbón activo [23]. En esta clasificación se incluyen los supermicroporos que se llenan a presiones relativas comprendidas entre 0,01 y 0,3 en un proceso de adsorción física de gases. Sus dimensiones son algo superiores a las de las moléculas a adsorber e inferiores a las de los mesoporos. El valor de la superficie y volumen de poros se ha asociado tradicionalmente a los microporos, por lo que no se señalarán valores para ninguno de los dos.

Mesoporos. Llamados también poros de transición, representan una unión entre los macroporos y los de tamaño más pequeño. Se llenan a presiones relativas por encima de 0,3, siendo posible la formación de menisco y de condensación capilar; por tanto, sus dimensiones corresponden a varios diámetros moleculares. En el caso de un carbón activo típico el volumen correspondiente a estos poros suele ser menor de 0,1 cm³/g de adsorbato líquido y su superficie es generalmente inferior al 5% de la superficie total del adsorbente, aunque a veces se ha llegado hasta 200 m²/g [23]. Se evalúan a partir de datos de condensación capilar, porosimetría de mercurio y empleando algunas ecuaciones teóricas propuestas para la adsorción en mesoporos.

- Macroporos. Su función principal es transportar el adsorbato hasta los poros situados en el interior de las partículas de carbón, no se llenan por razones cinéticas, mediante condensación capilar. Su volumen ocupado, en el caso de un carbón activado típico, es menor de 0,1 cm³/g de adsorbato líquido y su superficie oscila entre 0,5 y 2 m²/g [23].

En adsorbentes de naturaleza carbonosa la adsorción no tiene lugar en una superficie lisa sino en las paredes de poros más o menos estrechos, distribuidas en el interior de la partícula de carbón. En el esquema de una partícula de carbón activado (Figura 1-3), se puede distinguir entre los poros grandes (macroporos) que sirven de transporte y los poros pequeños que ramifican de los primeros. Así pues, los mesoporos y los macroporos permiten que el adsorbato pase rápidamente a los poros más pequeños, situados en el interior de las partículas. Dado que pocos microporos se conectan directamente con la superficie externa del carbón, el acceso a ellos se hace a través de los macroporos. En un carbón activado, la mayor parte de la superficie interna está constituida por los microporos y la mayor parte de la adsorción tiene lugar precisamente en ellos.

Figura 1–3: Partícula de carbón activo [23].



Desde un punto de vista práctico, el conocimiento del volumen de poros y la distribución de tamaño de los mismos, son los aspectos más importantes de la caracterización de un carbón activo, puesto que estos parámetros son los que van a permitir conocer directamente la cantidad de adsorbato que se puede retener según el diámetro de las moléculas en relación al tamaño de los poros.

El método de activación seguido, así como la clase de material del que se parte, condicionan el tipo de porosidad que se desarrolla y, por lo tanto, la capacidad adsorbente. En general, los carbones activados presentan un espectro muy amplio de porosidad, tanto en forma como en distribución de tamaños.

1.4 Determinación de la porosidad mediante adsorción de gases

La adsorción física de gases, vapores y líquidos en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo. En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son el área superficial (o superficie específica) y el volumen y la distribución de tamaño de poros.

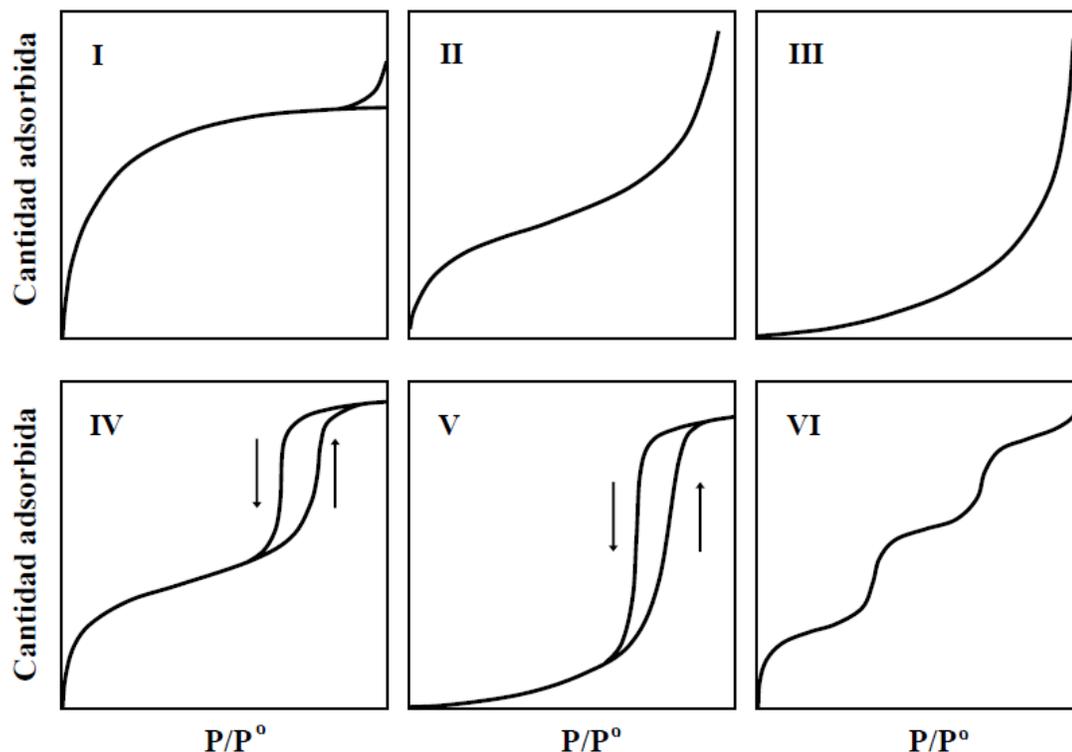
En la práctica, la evaluación directa de la totalidad de los poros resulta imposible. Por lo cual, se usan comúnmente medidas indirectas, entre las que la adsorción de gases es la más importante y la frecuentemente utilizada. Sin embargo, no es posible utilizar todos los gases por ese fin, ya que sólo se requiere adsorción física del gas. Se entiende por adsorción física de gases aquella interacción que siempre tiene lugar cuando la superficie limpia de un sólido (adsorbente) es expuesta a un gas (adsortivo), no presentando enlaces de tipo químico con éste (quimisorción), produciéndose interacciones sólo debidas a fuerzas de Van der Waals [22-26]. Esta adsorción física es función de la temperatura, presión e interacciones adsorbente-adsortivo y adsortivo-adsortivo [26]. Lo ideal es que el gas acceda a la totalidad de la superficie interna del carbón a caracterizar. Así, se evitan errores de subestimación de la porosidad. De hecho, en caso de inaccesibilidad a todos los poros por restricciones dimensionales, la porosidad real superaría la registrada. No obstante, la combinación de la adsorción de moléculas de diferentes tamaños conocidos posibilita la determinación de la distribución de tamaño de poros.

Por otro lado, la duración del proceso de adsorción de gases es un factor importante a tener en cuenta. Este factor depende de la cinética de adsorción, la cual debe de ser

razonable. De hecho, cuando la cinética de adsorción resulta lenta, se eleva la temperatura de adsorción.

Los gases más empleados para la caracterización de adsorbentes porosos son el nitrógeno adsorbido a su temperatura de ebullición 77 K y el dióxido de carbono a una temperatura de 273 K. La principal desventaja del uso del N₂ como adsorbtivo, radica en la existencia de problemas difusionales cuando la porosidad del adsorbente se estrecha (tamaños de poro < 0,7 nm) lo cual resulta de especial relevancia en el caso de sólidos microporosos. El uso de CO₂ a temperaturas de 273 ó 298 K, es una alternativa al uso de N₂ como adsorbtivo cuando se trata de caracterizar la microporosidad estrecha [22-26]. Los experimentos de adsorción se llevan a cabo, habitualmente, en régimen isotérmico en vez de isobárico. Lo que conduce a obtener isotermas de adsorción (cantidad adsorbida en función de presión de equilibrio o presión relativa).

Las isotermas presentan múltiples formas ya que existen apreciables diferencias en los calores de adsorción de distintos adsorbentes para un adsorbato dado, así mismo dicha forma es dependiente de la naturaleza del adsorbente. Se propusieron numerosas clasificaciones de las isotermas de adsorción, pero la más aceptada es la presentada por Brunauer, Deming, Deming y Teller. Esta clasificación, aceptada por la IUPAC, distingue seis tipos de isotermas (Figura 1-4).

Figura 1–4: Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC [26].

El tipo de isoterma obtenido permite, a priori, sacar conclusiones cualitativas sobre las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato [22-26].

- **Tipo I.** Este tipo de isothermas se llama también Tipo Langmuir. La forma de la isoterma es cóncava al eje de presiones relativas. El Tipo I es característico de adsorción en monocapa o corresponde al llenado de microporos con saturación cuando el volumen de poros disponible esté totalmente lleno. Es el caso típico de la mayoría de carbones microporosos y su interpretación se contempla fundamentalmente desde el punto de vista de la teoría potencial de Polanyi-Dubinin.
- **Tipo II.** Corresponde a la adsorción en mono-multicapa sobre superficies abiertas. Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos. En ciertos casos, una isoterma de este tipo puede resultar también de una suma de isothermas I + II (llenado de microporos seguido por una adsorción en multicapa en una superficie externa). Un ejemplo típico de este tipo lo constituyen los grafitos no porosos y los negros de carbón desprovistos de porosidad.

- **Tipo III.** Son características de procesos de adsorción que reflejan una falta de afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, e interacciones adsorbato- adsorbato relativamente fuertes. Es el caso de la adsorción del agua sobre superficies hidrófobas (por ejemplo sobre grafito o carbones activos con bajo contenido en oxígeno). El estudio de estos procesos es bastante difícil, debido a que prácticamente no existe una interacción superficial sólido- gas. Ejemplos típicos son muchos óxidos metálicos.
- **Tipo IV.** Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Esta última se relaciona con fenómenos de condensación capilar que tienen lugar en los mesoporos. La rama inicial de la isoterma es semejante a la del Tipo II. Por lo tanto, su parte inicial se atribuye a la adsorción en mono- multicapa. A partir de la rama de desorción de estas isotermas se puede determinar la distribución de tamaño de poro. Las sílices y alúminas son ejemplos representativos.
- **Tipo V.** Las isotermas que pertenecen a este tipo son poco comunes y su interpretación resulta más difícil. La afinidad del adsorbente por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros. Para este tipo de isotermas, la deducción de superficies específicas así como la determinación de la distribución de tamaño de poro son bastante difíciles. El Tipo V es característico de los procesos de adsorción de vapor de agua por carbones a temperatura cercana a la ambiente.
- **Tipo VI.** Es característico de la adsorción en multicapa de los gases nobles (argón, criptón, xenón) sobre superficies altamente homogéneas. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un intervalo determinado de presiones, correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 ó 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativos mediante interacciones laterales de las moléculas. Son poco comunes, entre otras razones, porque la mayoría de los adsorbentes utilizados suelen ser heterogéneos; la adsorción de criptón sobre grafito exfoliado constituye un ejemplo típico.

1.5 Preparación de materiales carbonosos

Para la preparación de materiales carbonosos se han empleado diferentes precursores y metodologías de obtención. Prácticamente cualquier material orgánico con proporciones relativamente altas de carbono es susceptible de ser transformado en carbón activado. Los carbones activados obtenidos industrialmente pueden provenir de madera y residuos forestales u otros tipos de biomasa, turba, lignito y otros carbones minerales, así como de diferentes polímeros y fibras naturales o sintéticas. Existen, no obstante, algunas limitaciones. Así, desde un punto de vista estructural los carbones activados son carbones muy desordenados e isotropos. Por tanto, no serán adecuados para preparar carbones activados aquellos materiales carbonosos que pasen por un estado fluido o pseudo-fluido durante su carbonización; dado que durante la resolidificación de esta fase suelen formarse estructuras ordenadas en los carbones resultantes [27]. No resultan adecuados, por tanto, los carbones coquizables, salvo que se eliminen sus propiedades coquizantes, mediante una oxidación previa, por ejemplo. Del mismo modo, tampoco resultan adecuados los residuos termoplásticos. Los factores que hay que tener en cuenta para elegir un precursor adecuado son: buena disponibilidad y bajo costo, bajo contenido en materia mineral y buenas propiedades mecánicas. Los residuos de madera, las cáscaras de coco y frutos secos, así como las semillas de algunas frutas junto con los carbones minerales y el coque de petróleo, son los precursores más usados [27].

A lo largo del tiempo se han empleado dos metodologías para la preparación de este tipo de materiales: la activación química y la física. En el primer tipo de activación el precursor se hace reaccionar con un agente químico activante y suele tener lugar en una única etapa a temperaturas que pueden variar entre 673 y 923 K. No obstante, es necesaria una etapa posterior de lavado del carbón activado para eliminar los restos del agente activante, que ocupa lugares en la matriz carbonosa y luego al ser retirado genera la porosidad. Existen numerosos compuestos que suelen ser usados como agentes activantes, sin embargo los que más se emplean son el cloruro de zinc (ZnCl_2), el ácido fosfórico (H_3PO_4), el hidróxido de potasio (KOH) y otras sales tales como el CaCl_2 , AlCl_3 , MgCl_2 entre otros, estos agentes activantes favorecen la deshidratación y luego una reordenación estructural a temperaturas relativamente bajas. Dependiendo del tipo de agente activante, se generan sólidos con diferente tamaño, distribución de poros y características texturales, ya que la función de dichos compuestos es actuar como

plantillas en el desarrollo de la porosidad. Así por ejemplo la activación con ZnCl₂, la cual es una molécula pequeña al igual que sus hidratos, genera materiales carbonos esencialmente microporosos con altas áreas superficiales y volúmenes de poro [24], mientras que la activación con H₃PO₄ da lugar a materiales con una mayor distribución de tamaño de poro ya que se generan una mezcla de moléculas de diferente tamaño H₄P₂O₅, H₁₃P₁₁O₃₄ que al retirarse de la matriz carbonosa conducen a la heterogeneidad en la microporosidad. Por su parte el uso de KOH como activante, produce sólidos con una distribución de microporosidad estrecha, ya que el potasio se intercala entre las capas de grafeno de la estructura dejando espacios pequeños en la estructura [24].

En términos generales para la obtención de carbones activados mediante activación química se llevan a cabo las siguientes etapas: (i) molienda y clasificación del material de partida, (ii) mezcla del precursor con el agente activante (temperatura ambiente o en caliente), (iii) tratamiento térmico en atmósfera inerte entre 673 – 923 K, manteniendo esta temperatura durante un periodo de tiempo determinado, (iv) lavado, secado y clasificación del carbón activado [22,23].

En el caso de la activación física, llamada también activación térmica, la activación se produce por la reacción del agente activante (un oxidante como el aire, vapor de agua, CO₂, etc.) con el carbono del material que está siendo activado. Inicialmente el precursor se somete a un proceso de molienda y clasificación, luego se somete a una etapa previa a la activación llamada carbonización, en la cual el precursor es sometido a elevadas temperaturas (del orden de los 1073K) en ausencia de aire, para eliminar las sustancias volátiles y dejar un residuo carbonoso que será el que se someta a la activación. Durante la desvolatilización, la salida de los gases y vapores del precursor produce una porosidad “incipiente” en el carbonizado, la cual se desarrolla aun más durante la etapa de activación [24]. La activación propiamente dicha puede ser un proceso totalmente independiente de la carbonización o llevarse a cabo a continuación de ésta. Consiste en hacer reaccionar al agente activante con los átomos de carbono del carbonizado que está siendo activado; de forma que se produzca un “quemado selectivo” que va horadando progresivamente al carbonizado, generando poros y aumentando la porosidad hasta transformarlo en un carbón activado. Los agentes activantes que se suelen usar son: oxígeno, aire, vapor de agua y CO₂. La gasificación del carbonizado con aire u

oxígeno es altamente exotérmica, produciendo un quemado externo excesivo, en tanto que la gasificación con vapor de agua o CO_2 es endotérmica y no genera estos inconvenientes. El desarrollo de porosidad depende del agente activante empleado; generalmente se acepta que la activación con vapor de agua genera una mayor cantidad de meso y macroporosidad, en tanto que la activación con CO_2 produce un mayor desarrollo de microporosidad.

1.6 Aplicación de la adsorción en Materiales carbonosos

La adsorción ha sido usada como proceso de purificación desde hace tiempo, sólo durante las dos últimas décadas ha comenzado a estar bien establecida como proceso y ha sido utilizada en diferentes industrias petroquímicas, bioquímicas y medioambientales, para la separación y purificación de mezclas de fluidos [28], demostrando una gran aplicabilidad. Dentro de las aplicaciones comerciales de esta tecnología se pueden mencionar:

Separación gas-gas

- Separación de CO_2 - CH_4
- Separación de CO - H_2
- Recuperación de vapores de disolventes
- Recuperación de CO_2 en corriente de CH_4 de reformado de vapor
- Producción de gas de síntesis de amonio
- Enriquecimiento de ozono

Separación líquido-líquido

- Separación de olefinas y parafinas
- Separación de isómeros xileno, cresol y cimeno
- Separación de fructosa y glucosa
- Ruptura de azeótropos

Separación medioambiental

- Tratamiento de agua
- Separación VOC

- Tratamiento de residuos industriales y municipales

Bioseparación

- Recuperación de antibióticos
- Purificación y recuperación de enzimas
- Purificación de proteínas
- Separación de micro-organismos
- Recuperación de vitaminas

Una de las principales razones que han permitido el desarrollo de sistemas de separación y adsorción de líquidos, gases y vapores ha sido la disponibilidad comercial de un gran número de adsorbentes microporosos como son: zeolitas, arcillas, carbones activados, sílices, alúminas, gel de sílice, adsorbentes poliméricos y más recientemente los MOF (Metal-Organic Framework), con variedad en la textura porosa y propiedades superficiales, que hace posible la adsorción selectiva de un componente específico [29].

El carbón activado es un adsorbente muy versátil por su alta superficie específica, distribución polimodal de tamaño de poros, estructura porosa en forma de rendija y por su capacidad de exhibir diferentes grupos funcionales que le confieren su naturaleza química. La producción mundial de carbón activado es de aproximadamente 500.000 toneladas al año, el mayor productor son los Estados Unidos de América con más de 40% de la producción total, seguido de Europa y Japón. La mayor parte de este carbón es granular o conformado, y las principales aplicaciones son: recuperación de disolventes, control de las emisiones de vapores de gasolina, control de gases industriales, separación de gases, eliminación de olores en depuradoras de aguas residuales, soporte de catalizadores, purificación de productos químicos, farmacéuticos y alimentarios, etc [29].

Las propiedades más importantes de los adsorbentes de carbón como son: selectividad, y capacidad de adsorción, pueden ser controladas por un número de factores que incluyen la naturaleza del precursor, condiciones de carbonización y activación de los precursores seleccionados bajo condiciones controladas, encogimiento del tamaño de los poros por tratamiento térmico de los carbones activados tras la activación y

modificaciones superficiales como la eliminación de grupos superficiales que bloquean la porosidad, o incorporación de grupos que aumenten la interacción del sólido con el adsorbato, así mismo se puede llevar a cabo un depósito de carbón en los poros para reducir el tamaño de estos realizado con breas, resinas o craqueo de hidrocarburos. Se han empleado diferentes precursores, métodos de carbonización y procesos de activación para producir una gran variedad de carbones activados para su aplicación en la separación de gases [22-24, 27,29].

El carbón activado puede presentarse como: polvo, granulo, tela, fibra, pellet, monolito etc, cada uno de estos se emplea dependiendo del proceso de separación o purificación que se desee realizar. De esta manera, cuando se estudian procesos de adsorción en fase gaseosa uno de los objetivos principales en esta área de investigación es aumentar al máximo la densidad del adsorbente, minimizando los espacios que no son útiles en el almacenamiento de ciertos gases y agentes contaminantes (meso- y macroporosidad y los espacios interpartícula), manteniendo el volumen de microporos elevado. La reducción de dichos espacios requiere un proceso de compactación adecuado. Esta compactación se puede llevar a cabo usando mezclas de granos de distinto tamaño, comprimiendo uniaxialmente los polvos (con o sin aditivos), o preparando monolitos compactos utilizando aglomerantes. Según se ha puesto de relieve en diversos estudios [41], esta última opción, la preparación de monolitos de carbón activado (MCAs), es una forma de reducir el espacio interpartícula, maximizando la densidad del material. Además, dichos monolitos son piezas cilíndricas que permiten ser empaquetadas uniformemente, con el consiguiente aprovechamiento del depósito. Otra ventaja de la producción de carbones activados en monolitos es que son piezas duras, resistentes a la fricción y que pueden ser fácilmente manipuladas. Como desventaja a destacar es que el uso de aglomerantes o agentes ligantes da lugar a un bloqueo parcial de la porosidad del material de partida, factor por el cual se hace necesario el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la preparación de monolitos en ausencia de agente aglomerante. El significado de la palabra monolito es “una sola piedra” hace referencia a estructuras compactas, estas estructuras, (Figura 1-5), presentan bajos valores de pérdida de carga al paso de los gases a tratar, excelentes propiedades mecánicas y reducen las limitaciones generadas por fenómenos de difusión interna. Los monolitos, en el campo de la catálisis, son utilizados principalmente en procesos de depuración de gases procedentes de automóviles y centrales térmicas [30].

Figura 1–5: Fotografías de los monolitos obtenidos en trabajos previos.



Para la obtención de estructuras monolíticas, se han utilizado a lo largo del tiempo sustancias aglomerantes las cuales permiten la unión de las partículas durante el prensado. Sin embargo, como ya ha sido mencionado anteriormente, dichos compuestos producen una obstrucción parcial de la porosidad del material. Por esta razón, en los últimos años se han realizado diversos estudios que permitan la síntesis de estas estructuras sin el uso de aglomerantes [31-33]. Uno de los procedimientos descubiertos para la síntesis de monolitos sin aglomerantes, es el uso de un agente activante, que interactuó con un precursor lignocelulósico, produciendo reacciones de deshidratación, degradación y condensación de los biopolímeros, y que estas sustancias actúen como aglomerantes, durante el prensado.

Bibliografía

- [1]. Plaza, M.G.; Pevida, C.; Martín, C.F.; Feroso, J.; Pis, J.J.; Rubiera, F. Developing almond shell-derived activated carbons as CO₂ adsorbents. *Sep Purif Technol.* 2012. **71**(1): 102-106.
- [2]. Cordero, R.; Roth, P.; Da Silva, L. Economic growth or environmental protection?. The false dilemma of the Latin-American countries. *Environ Sci & Pol.* 2005. **8**: 392–398.
- [3]. Mazzotti, M.; Pini, R.; Storti, G. Enhanced coalbed methane recovery. *J Supercrit Fluid.* 2009. **47**: 619–627.
- [4]. Armor, J. N. Addressing the CO₂ Dilemma. *Catal Lett.* 2007. **114**(3–4): 115-121.
- [5]. Zeman, F. Energy and Material Balance of CO₂ Capture from Ambient Air. *Environ. Sci. Technol.* 2007. **41**(21): 7558-7563

- [6]. Pellerano, M.; Pascaline, P.; Mariem, K.; Amaud, D. CO₂ capture by adsorption on activated carbons using pressure modulation. *Energ Proced.* 2009. **1**: 647-653.
- [7]. Drage, T.C.; Kozynchenko, O.; Pevida, C.; Plaza, M.G.; Rubiera, F.; Pis, J.J.; Snape, C.E.; Tennison, S. Developing activated carbon adsorbents for pre-combustion CO₂ capture. *Energ Proced.* 2009. **1**: 599–605.
- [8]. Wang, Zuo-tang.; Fu, Zhen-kun.; Zhang, Bang-an.; Wang, Guo-xiong.; Rudolph, V.; Huo, Li-wen. Adsorption and desorption on coals for CO₂ sequestration. *Min Sci Technol.* 2009. **19**(1): 8-13.
- [9]. González, J.C.; González, M.T.; Molina-Sabio, M; Rodríguez-Reinoso, F; Sepúlveda, A. Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulosic materials. *Carbon.* 1995. **33**(8): 1175-1177.
- [10]. Alcañiz-Monge, J.; Marco-Lozar, J.P.; Lillo-Ródenas, M.A. CO₂ separation by carbon molecular sieve monoliths prepared from nitrated coal tar pitch. *Fuel Process Technol.* 2011. **92**(5): 915-919.
- [11]. Mohan, D.; Singh, K.P.; Vinod, K. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts. *J. Hazard Mat.* 2008. **152**(3): 1045-1053.
- [12]. Yates, M.; Blanco, J.; Avila, P.; Martin, M.P. Honeycomb monoliths of activated carbons for effluent gas purification. *Micropor Mesopor Mat.* 2000. **37**(1-2): 201-208.
- [13]. Ramos-Fernández, J.M.; Martínez-Escandell, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Production of binderless activated carbon monoliths by KOH activation of carbon mesophase materials. *Carbon.* 2008. **46**(2): 384-386.
- [14]. László Krisztina.; Onyestyák György.; Rochas Cyrille.; Geissler Erik. Honeycomb carbon monoliths from *Pinus sylvestris*. *Carbon.* 2005. **43**(11): 2402-2405.
- [15]. Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Òrfão, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon.* 1999. **37**(9): 1379–1389.
- [16]. Pevida, C.; Plaza, M.G.; Arias, B.; Feroso J.; Rubiera, F.; Pis J.J. Surface modification of activated carbons for CO₂ capture. *Appl Surf Sci.* 2008. **254**(22): 7165-7172.
- [17]. Plaza, M.G.; Pevida, C.; Arias, B.; Feroso, J.; Rubiera, F.; Pis, J.J. A comparison of two methods for producing CO₂ capture adsorbents. *Energ Proced.* 2009. **1**(1): 1107-1113.
- [18]. Arenillas, A.; Rubiera, F.; Parra, J.B.; Ania, C.O.; Pis, J.J. Surface modification of low cost carbons for their application in the environmental protection. *Appl Surf Sci.* 2005. **252**(3): 619–624.

- [19]. Jayshri, A.T.; Iyer, K. S.; Chatti, R.; Labhsetwar, N. K.; Biniwale, R.B.; Rayalu, S. S. In situ nitrogen enriched carbon for carbon dioxide capture. *Carbon*. 2010. **48**(2): 396 – 402.
- [20]. Plaza, M.G.; Pevida, C.; Arias, B.; Feroso, J.; Rubiera, F.; Pis, J.J. CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel*. 2007. **86**(14): 2204–2212.
- [21]. Pirngruber, G.D.; Cassiano-Gaspar, S.; Louret, S.; Chaumonnot, A.; Delfort, B. Amines immobilized on a solid support for postcombustion CO₂ capture—A preliminary analysis of the performance in a VSA or TSA process based on the adsorption isotherms and kinetic data. *Energ Proced*. 2009.**1**(1):1335-1342.
- [22]. Bansal, R.C.; Goyal, M. Activated Carbon and Its Surface Structure. En: Activated Carbon Adsorption. Taylor & Francis Group, New York. U.S.A. 2005, Pp. 1-60.
- [23]. Martín, M.J. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante (Publicaciones), Alicante. España. 1988. Pp. 27-30.
- [24]. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. Activated Carbon (Origins). En: Activated carbon. Elsevier Science Ltd. Oxford. UK. 2005. Pp. 13-81.
- [25]. F. Stoeckli. Microporous carbons and their characterization: The present state of the art. *Carbon*. 1990. **28**(1): 1-6.
- [26] Sing, K. S. W.; Everett, D. H. .; Haul, R. A. W. .; Moscou, L. .; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem*. 1985. **57**(4): 603-619.
- [27] Gergova, K.; Petrov, N.; Eser, S. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis. *Carbon*. 1994. **32**(4): 693–702.
- [28] Garsside, J. Separation technology, the next ten years. United Kingdom: Institution of Chemical Engineers. Rugby. UK. 1996. P.p. 347-72
- [29] Bandoz, T. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Academic Press is an imprint of Elsevier. New York, USA. 2006.
- [30] Águeda, V. I.; Crittenden, B.D.; Delgado, J.A.; Tennison, S.R. Effect of channel geometry, degree of activation, relative humidity and temperature on the performance of binderless activated carbon monoliths in the removal of dichloromethane from air. *Sep Purif Techno*. 2011. **78**(2): 154–163.

- [31] Vargas, D.P.; Giraldo, L.; Silvestre-Albero, J.; Moreno-Piraján, J.C. CO₂ adsorption on binderless activated carbon monoliths. *Adsorption*. 2011. **17**(3): 497-504.
- [32] Rodríguez- Reinoso, F.; Almansa, C.; Molina-Sabio, M. Adsorption of methane into ZnCl₂ activated carbon derived disc. *Micropor Mesopor Mat*. 2004. **76**(1-3): 185-191.
- [33] Lozano-Castelló, D.; Cazorla- Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Quinn, D. F. Activated carbon monolith for methane storage influence of binder. *Carbon*. 2002. **40**(15): 2817–2825.

2. Capítulo 2. Estado del arte

En este capítulo se presenta una revisión bibliográfica sobre la preparación, funcionalización y uso de los materiales adsorbentes y de la adsorción de CO₂ sobre estos.

2.1 Preparación y caracterización de Materiales carbonosos

Existen numerosos estudios alrededor de la preparación del carbón activado y su posterior caracterización. Se han utilizado precursores de origen lignocelulósico, mineral, artificial, los cuales han sido sometidos a procesos de activación química con sustancias como H₃PO₄, ZnCl₂, CaCl₂, AlCl₃, KOH o procesos de activación física con CO₂ o vapor de agua. Este material se ha caracterizado por técnicas tales como: adsorción física de gases y vapores, DR-FTIR, DRX, Calorimetría de inmersión en varios líquidos de mojado, SEM, TEM, titulaciones Boehm, titulaciones potenciométricas, TPD, XPS entre otras. Se han obtenido carbones activados con áreas BET entre 150-3000 m²/g, volúmenes de poro entre 0,2-1,5 cm³/g y variadas aplicaciones en adsorción en fase gaseosa y líquida [1-37].

2.1.1 Activación con cloruro de zinc

La activación con cloruro de zinc fue el principal método de activación química hasta 1970, y todavía se utiliza en China. Se han desarrollado varios trabajos alrededor de la obtención de materiales carbonosos empleando como agente activante $ZnCl_2$. En este tipo de activación se han empleado precursores lignocelulosicos tales como hueso de durazno [1], maíz [2], fibra de papel [3], caña de azúcar [4], cáscara de coco, cuesco de palma [5], cáscara de almendra [6], hueso de cereza [7], hueso de aceituna [8], cascarilla de arroz [9], turba canadiense [10] entre otros. En la mayoría de estos trabajos se ha estudiado el efecto del radio de impregnación (X_{Zn}), sobre el rendimiento y las características texturales de los carbones activados.

Este tipo de activación, conduce a carbones activados con elevada porosidad y aunque la distribución del tamaño de los poros está determinada en gran medida por el precursor, la cantidad de cloruro de zinc que se utilice también tiene influencia en la porosidad del producto final. Así, cuanto mayor sea la cantidad de cloruro de zinc utilizada en la impregnación, mayor será el tamaño de los poros del carbón activado resultante. En el caso de materiales lignocelulósicos la activación con cloruro de zinc produce materiales con rendimientos entre 35 y 40 % y una porosidad bien desarrollada en una sola etapa. Las variables que tienen mayor incidencia en el desarrollo de la porosidad son la cantidad de cloruro de zinc y la temperatura del tratamiento térmico. Se ha demostrado que temperaturas alrededor de 773 K producen el máximo desarrollo de la porosidad, incluso aunque la carbonización del material pueda quedar incompleta [1-10].

El mecanismo sugerido para la activación mediante cloruro de zinc se puede resumir de la manera siguiente [11]. Durante la impregnación, el reactivo químico se introduce en el interior de las partículas del precursor y produce algunas reacciones de hidrólisis que se aprecian en una pérdida de peso, en la salida de material volátil, en el debilitamiento de la estructura y en el aumento de la elasticidad, y además el agente químico produce el hinchamiento de las partículas. Los dos procesos se hacen más marcados al aumentar la concentración de cloruro de zinc en la disolución. Durante el tratamiento térmico, el cloruro de zinc previene la formación de materia volátil aumentando así el rendimiento del proceso. Durante la impregnación y la carbonización a relaciones de impregnación bajas

ocurre una mínima pérdida de peso, ya que la cantidad de cloruro de zinc se puede distribuir de modo uniforme en el precursor con una gran dispersión en el interior de las partículas dando lugar a carbones activados, después de un exhaustivo lavado, con una microporosidad uniforme y poca macroporosidad. A relaciones de impregnación más elevadas, la hidrólisis y el hinchamiento se acentúan, el cloruro de zinc no se puede distribuir uniformemente en el interior de las partículas y, aunque el volumen de poros total aumenta, la distribución de tamaños de poros es más heterogénea, cobrando más importancia la meso- y macroporosidad [1].

Adicionalmente se ha demostrado que con el aumento en la relación de impregnación, X_{Zn} , se genera un incremento en la porosidad y área superficial de los materiales carbonosos. El aumento de la porosidad se debe a los espacios que deja el cloruro de zinc después del lavado, es decir actúa como plantilla. Además el desarrollo de microporosidad aumenta secuencialmente y decae con el inicio del desarrollo de mesoporosidad [1-11].

Las isotermas de adsorción de nitrógeno de diferentes materiales obtenidos mediante activación química de precursores lignocelulosicos con ZnCl₂, son tipo I características de materiales microporosos con porosidad uniforme.

2.1.2 Activación con ácido fosfórico

La activación con ácido fosfórico, H₃PO₄, ha desplazado el uso del cloruro de zinc como agente activante, debido a que su empleo genera problemas tales como: la baja eficiencia en la recuperación, corrosión, presencia de zinc residual en el carbón, y especialmente, problemas medioambientales asociados con los compuestos de zinc. No obstante, todavía se mantiene su uso en China para la preparación de carbón activado en polvo y en Occidente se siguen utilizando procesos de activación química de pequeñas cantidades de telas de carbón activado en los que se usa cloruro de zinc u otros ácidos de Lewis.

La bibliografía sobre activación con ácido fosfórico es extensa. Así, numerosos estudios [12-20] muestran que la relación de impregnación (la relación en peso del agente químico y el precursor) y la temperatura de carbonización gobiernan la estructura porosa

del carbón activado resultante. Se ha descrito que un aumento en la extensión de la impregnación produce un aumento en el área superficial del carbón activado final manteniendo un relativamente elevado rendimiento [21]. También se ha demostrado que temperaturas alrededor de 723 K se produce el máximo desarrollo de la porosidad, incluso aunque la carbonización del material pueda quedar incompleta.

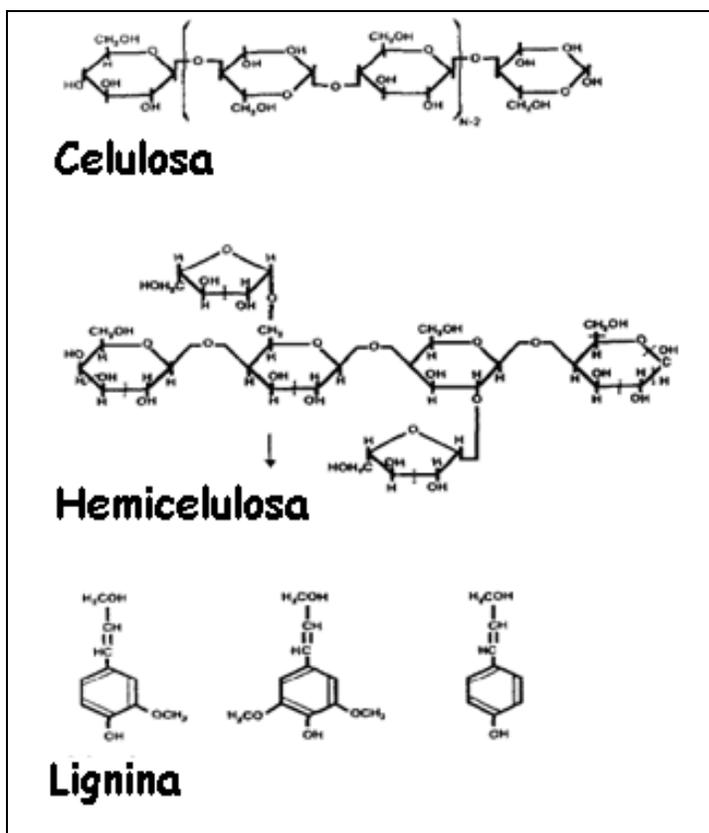
Se ha llevado a cabo la activación química con H_3PO_4 de diferentes materiales lignocelulósicos tales como: cascara de coco [11], pulpa de manzana [12], grano de sorgo [13], cuesco de palma [14], tallo de algodón [15], hueso de aceituna [16], residuo de café [17], *Cyperus alternifolius* [18], hueso de durazno [19,20], entre otros. Dichos trabajos se han encaminado al estudio de la influencia de la relación de impregnación sobre las características texturales de los materiales.

El volumen de microporos aumenta con la relación de impregnación (definida como la cantidad de fósforo retenida por el precursor (g/g)) hasta alcanzar un valor máximo luego del cual el aumento del contenido de fosforo provoca un ensanchamiento de la porosidad. Valores bajos de la relación de impregnación desarrollan casi exclusivamente microporosidad mientras que la mesoporosidad se desarrolla para valores más elevados de concentración de ácido fosfórico. Los resultados muestran que el desarrollo de la microporosidad y la distribución del tamaño de los poros en el carbón activado puede ser una consecuencia del reactivo químico incorporado en el interior de la partícula, independientemente de la interacción con la lignocelulosa. El agente químico que inhibe la contracción del material durante la carbonización es eliminado después por extracción. De hecho, se ha demostrado que el volumen de microporos y el volumen ocupado por el $P_2O_5 \cdot xH_2O$ en el interior de las partículas son casi idénticos [20]. Además en el caso del H_3PO_4 durante la activación hay una mezcla de moléculas de diferente tamaño $H_4P_2O_5$, $H_{13}P_{11}O_{34}$ que al retirarse de la matriz carbonosa conducen a la heterogeneidad en la porosidad de los carbones [21].

El mecanismo de acción del ácido fosfórico sobre el material precursor, se basa en una serie de reacciones. Durante el tratamiento térmico el H_3PO_4 se inserta en las cadenas de celulosa y de esta manera reemplaza los enlaces existentes de hidrógeno entre grupos-OH en el polímero de celulosa por enlaces de fosfato que generan un entrecruzamiento y dilatación de la estructura, la eliminación de los compuestos de

fosfato después de la activación genera materiales con estructura porosa desarrollada y alta área superficial. El ácido hidroliza enlaces glucosídicos en la hemicelulosa y celulosa, y enlaces aril-éter en la lignina (Figura 2-1), estas reacciones conducen a un fraccionamiento o reducción de los biopolímeros, un debilitamiento estructural y una redistribución de los materiales precursores, y se acompañan de otros procesos químicos, tales como la deshidratación, la degradación y la condensación de los pequeños biopolímeros producidos [22].

Figura 2–1: Estructura química de la celulosa, hemicelulosa y lignina [22]

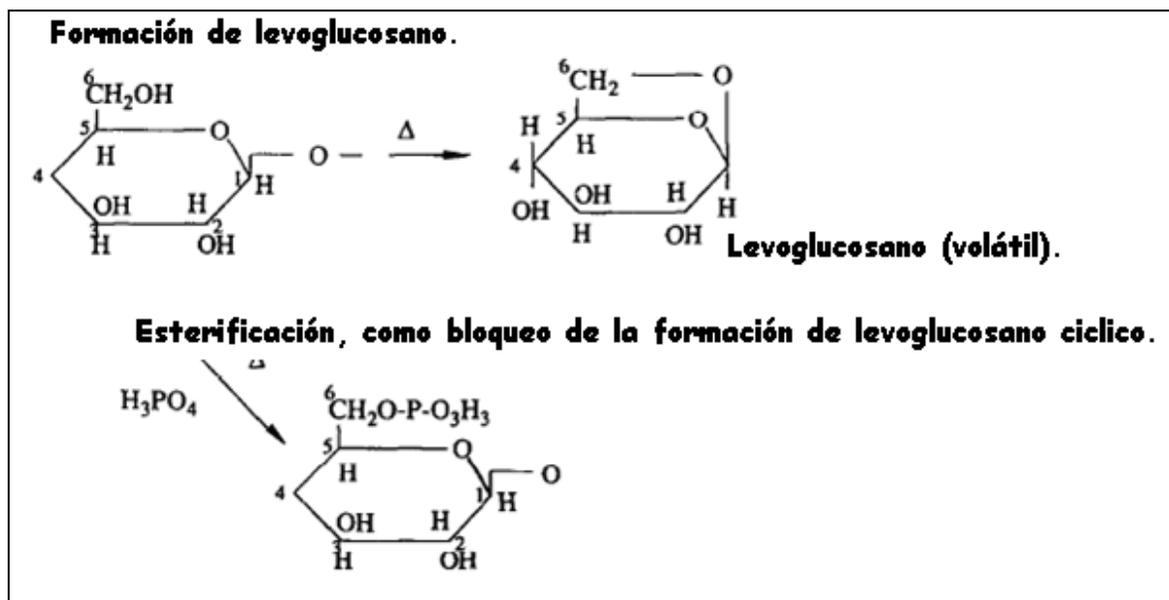


Al parecer el ácido primero ataca a la hemicelulosa y a la lignina, posiblemente a causa de que hay un acceso más fácil a estos biopolímeros amorfos que a la estructura cristalina de la celulosa. A partir de varios estudios se ha encontrado que la celulosa es de los polisacáridos más resistentes a hidrólisis ácida [22]. Los primeros efectos del ácido son la hidrólisis de enlaces glucosídicos en los polisacáridos (celulosa y hemicelulosa) y enlaces aril-éter en lignina. Las principales reacciones pueden llevar a una reducción de peso molecular, principalmente de la hemicelulosa y lignina, que es coherente con la

redistribución observada en los materiales lignocelulosicos y con la capacidad de formar mezclas extruibles, lo cual resulta beneficioso para la producción de monolitos sin la necesidad de sustancias aglomerantes [22,23].

La liberación de gases y productos volátiles durante la reacción, y la eliminación de lixiviados solubles en el agua que se forman por la despolimerización de cada uno de los componentes, contribuye a la aceleración de pérdida de peso y a la contracción volumétrica que se evidencia hasta unos 423 K. A temperaturas más altas, la velocidad de pérdida de peso frena sensiblemente, y la estructura comienza a dilatarse [22]. La reacción con ácido fosfórico también estabiliza la estructura de celulosa mediante la inhibición de la formación de levoglucosano que ofrece una ruta importante de degradación de la celulosa a través de su descomposición en productos volátiles, Figura 2-2.

Figura 2-2: Mecanismo de reacción de la celulosa con ácido fosfórico [22].



Así pues, el ácido fosfórico parece ser capaz de funcionar de dos maneras: como un catalizador ácido que promueve reacciones de fragmentación de enlaces y la formación de puentes a través de procesos como; la ciclación, y la condensación; y por ser capaces de combinarse con especies orgánicas para formar vínculos de fosfato, como los ésteres de fosfato (metafosfatos) y de polifosfato que se utilizan para conectar fragmentos de biopolímeros [22,23].

2.1.3 Activación con Hidróxidos

La activación química con KOH, y en algunos casos NaOH, para la producción de carbón activado es más reciente. En los años setenta investigadores de AMOCO, en los Estados Unidos de América, desarrollaron un proceso para producir carbones activados con una elevada área superficial de más de 3000 m²/g por activación con KOH [24-26]. El proceso es costoso y solo se producen cantidades limitadas de carbón activado para aplicaciones muy específicas.

Esta activación química se aplica a precursores tales como coque de petróleo, carbón mineral o algunos materiales lignocelulósicos mediante pulverización del precursor y mezcla de KOH pulverizado en una relación en peso típica de 4 partes de KOH por cada parte de precursor. El tratamiento térmico se lleva a cabo en atmósfera inerte, a temperaturas entre 973 y 1173 K, más elevadas que en la activación con ácido fosfórico o cloruro de zinc, y el producto se lava con agua para eliminar las sales solubles y después se seca y se clasifica. El carbón activado que se obtiene es esencialmente microporoso con un elevado volumen de poros por encima de 2,0 cm³/g y un área superficial cercana a los 3000 m²/g. El área superficial es función de la relación KOH/precursor disminuyendo cuando esta relación está por encima de 8 ya que entonces predomina el ensanchamiento de la porosidad.

Aunque hay controversia acerca de que reacciones que están implicadas en la activación con KOH se admite que las principales reacciones incluyen la descomposición del KOH para dar K₂O que se reduce con el carbón. Los átomos de K metálico pueden intercalarse entre las láminas de los microcristales grafiticos aumentando su espaciado y después de la eliminación del potasio y sus sales mediante lavado, el espacio entre las láminas produce la microporosidad interna. De hecho, el área superficial del carbón activado antes del lavado es muy baja y la estructura porosa se hace accesible después de la eliminación del potasio y sus sales. A pesar de sus extraordinarias propiedades, el elevado costo, la baja densidad aparente y las dificultades en su manejo son los principales obstáculos para su comercialización.

Para explicar el mecanismo de reacción en la activación con KOH se han propuesto las siguientes reacciones [24-26]:



donde el carbonato de potasio se descompone para formar K_2O y CO_2 . Esta reacción es termodinámicamente posible (en términos de la energía libre de Gibbs) por encima de 873 K, y concuerda con toda la evidencia experimental.

En general, cuanto mayor sea la proporción KOH/precursor, los cambios producidos en el material de partida son más fuertes y mayor es la capacidad de adsorción. La temperatura final del tratamiento puede tener cierta influencia sobre la capacidad de adsorción desarrollada, pero la proporción de KOH/precursor es el factor de mayor impacto.

La activación con NaOH desarrolla el mayor valor de porosidad y la de KOH genera materiales carbonos con una distribución de tamaño de poros estrecha. Las diferencias en el comportamiento entre las activaciones con NaOH y KOH pueden estar relacionadas con la forma en la que los átomos metálicos de sodio y potasio se intercalan y luego se extraen del material.

2.1.4 Activación con Cloruro de calcio

La activación con cloruro de calcio no ha sido ampliamente estudiada como la activación con ZnCl_2 , H_3PO_4 y KOH. Sin embargo se han realizado algunos trabajos en los que se ha empleado este agente para la producción de materiales carbonosos con desarrollo de mesoporosidad. Para diferentes aplicaciones se hace necesaria la preparación de materiales de carbono con una estructura porosa ordenada en la región de los mesoporos, y con cierto grado de microporosidad. Los microporos constituyen los sitios de adsorción para los adsorbatos, mientras que los mesoporos constituyen las vías de difusión para que dichas moléculas alcancen el interior de la porosidad. Así, el desarrollo de materiales de carbono con una proporción controlada de micro y mesoporosidad, es

de suma importancia para alcanzar una alta capacidad de adsorción junto con una rápida cinética de adsorción en diferentes procesos.

La obtención de materiales carbonosos empleando precursores lignocelulósicos (huesos de aceituna, cáscaras de coco, etc) y las técnicas convencionales de activación física con CO₂ o H₂O y química con H₃PO₄, KOH, es en realidad el enfoque más económico y fácil para producción de carbones a gran escala [27]. Desafortunadamente, los carbones activados preparados de esta manera exhiben una porosidad muy desarrollada la cual se encuentran principalmente en la región de los microporos, con un desarrollo relativamente pequeño de mesoporosidad. Por tal razón, se ha buscado alternativas de preparación que permitan incrementar el desarrollo de mesoporosidad en los carbones activados. Para ello se han estudiado los beneficios de añadir especies metálicas tales como el hierro y / o calcio para catalizar las reacciones de gasificación del carbono (C-CO₂ y C- H₂O), lo que conduce a materiales carbonosos con una distribución de tamaño de poro más amplio (desarrollo de meso y macroporosidad) [27-29].

Los carbones activados obtenidos mediante este tipo de activación poseen un desarrollo de mesoporosidad hasta de 1,12 cm³/g, lo que corresponde al 70-80% del volumen de poros total, el área superficial está en promedio en 670 m²/g [27]. El aumento del contenido de Ca puede dificultar su extracción en la etapa de lavado, lo que conduce a un posible colapso de la porosidad y a la disminución de las propiedades texturales del material carbonoso.

2.2 Antecedentes en el grupo de investigación

El grupo de investigación en Calorimetría, además de realizar aportes a la instrumentación calorimétrica se ha dedicado al estudio calorimétrico de las interacciones superficiales y ha desarrollado trabajos entorno a la preparación y caracterización calorimétrica de sólidos porosos y en particular de carbón activado, se han sintetizado carbones activados a partir de hueso de Palma Africana, cáscara de coco [30], cascarilla de café, semilla de Mucuna Mutisiana [31], cáscara de papa y de yuca, variando condiciones de preparación como: método de activación tipo de activante, concentración o flujo del agente activante, temperatura y tiempos de residencia tanto en la

carbonización como en la activación, adicionalmente se han realizado modificaciones de la química superficial de los materiales lo que ha llevado a la producción de sólidos con diferentes características texturales y químicas. A estos carbones se les ha determinado la entalpía de inmersión en líquidos de mojado como: benceno, CCl_4 , α -Pino, Piridina, agua, soluciones básicas, ácidas, y soluciones de la molécula a adsorber, se han establecido diversas correlaciones entre parámetros energéticos y características texturales de los sólidos. Adicionalmente se han hecho estudios de la capacidad de adsorción de agentes contaminantes tales como: fenol, 3-clorofenol, 4-nitrofenol, otros derivados hidroxilados de fenol, Cr, Cd, Ni, Zn a diferente pH para observar la influencia de este parámetro tanto en la capacidad de adsorción como en el calor de inmersión [32-36].

En los últimos años el grupo ha trabajado en la síntesis de formas relativamente nuevas de carbón activado: telas de textiles comerciales de algodón, fibras de materiales sintéticos [36], monolitos de carbón tipo disco y panal [30], además ha incursionado en la asociación de microorganismos degradadores de fenol a la superficie de carbones activados de origen lignocelulósico y mineral. Las técnicas calorimétricas se han empleado también en la determinación del calor de inmersión de sílices, zeolitas y de materiales arcillosos [37].

Con el propósito de utilizar la técnica calorimétrica para la caracterización de los carbones activados, en el grupo se construyó un calorímetro isoperibólico de inmersión, los resultados condujeron a la construcción y utilización de celdas metálicas y escudos de conducción; en los que se tiene por objetivo lograr la determinación de interacciones térmicas sólido-líquido menores. Dichas herramientas llevaron a la construcción de microcalorímetros de conducción de calor [38] que permiten la medida de efectos térmicos pequeños, tales como la inmersión de un sólido en un líquido. En la actualidad el grupo de calorimetría cuenta con calorímetros isoperibólicos y de conducción de calor para la realización de estudios de caracterización de sólidos porosos.

Los trabajos realizados han permitido la comparación de datos de adsorción y datos calorimétricos sobre muestras de carbón activado junto con la aplicación y comprobación de los modelos de Stoeckli - Bansal – Donet.

2.3 Captura de CO₂

La formación de dióxido de carbono, CO₂, y su acumulación en la atmósfera, constituyen una preocupación generalizada en la mayoría de los países industrializados, debido principalmente a la contribución de este gas al cambio climático global. Una gran variedad de gases contribuyen al llamado efecto invernadero. Pero entre ellos, el CO₂ ha sido identificado como el gas que de modo individual contribuye en mayor escala a este efecto. La explicación del incremento de la temperatura global causado por la acumulación de CO₂ en la atmósfera, es sencilla desde un punto de vista físico. Para ello es necesario tener en cuenta que la Tierra puede considerarse un cuerpo negro, es decir una superficie ideal que absorbe todas las longitudes de onda de la radiación electromagnética que inciden sobre ella y que a su vez, es el mejor emisor posible de radiación electromagnética a cualquier longitud de onda [39]. Así pues, el sol calienta la Tierra por radiación lumínica, la Tierra que a su vez es un cuerpo negro con una temperatura media de 255 K, emite radiación que presenta un máximo de intensidad para una longitud de onda de 15 μm, que coincide con el máximo de absorción de la molécula de CO₂. Estos dos hechos combinados simultáneamente, provocan que al aumentar la cantidad de CO₂ acumulada en la atmósfera, escape menor cantidad de radiación del planeta y por tanto, la temperatura global aumente dando lugar al llamado efecto invernadero.

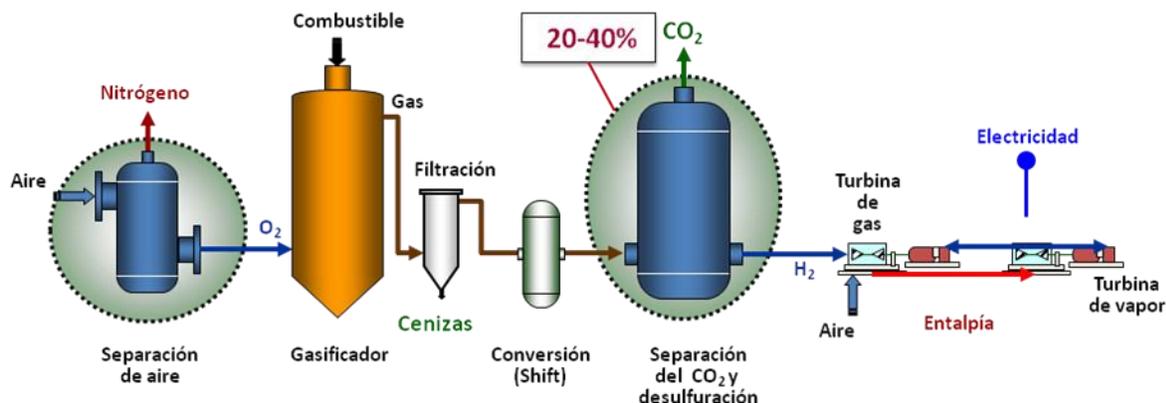
La generación de dióxido de carbono, CO₂, es inherente a la combustión cuando se emplean combustibles fósiles, la captura efectiva de las emisiones de CO₂ de las operaciones industriales y comerciales se ve como una estrategia importante que tiene el potencial para lograr una reducción significativa en los niveles atmosféricos de CO₂. Dicha captura consiste en la separación del CO₂ contenido en los gases de combustión producidos en centrales térmicas y procesos industriales. Las tecnologías que pueden ser empleadas para la captura de CO₂ precisan todas ellas del empleo de técnicas de separación que permitan transformar las corrientes en las que actualmente el CO₂ aparece como un gas diluido en otras corrientes altamente concentradas en CO₂, con las condiciones adecuadas para su transporte y almacenamiento. Las concentraciones de CO₂ en los gases procedentes de los diferentes procesos varían entre el 4% (ciclo combinado de gas natural) y algo más del 30% (fabricación de cemento), siendo habitual

una media de 12-15% en la combustión del carbón. En todos los casos será necesario someter esas corrientes a diversos tratamientos de separación para conseguir unas concentraciones mucho más elevadas, con la finalidad de reducir costes de compresión y transporte y para eliminar las impurezas. En la actualidad, hay tres métodos de captura básicos [40-46].

2.3.1 Pre-combustión

Los procesos de captura de CO_2 previos a la combustión se basan de forma muy resumida en la transformación del combustible primario en una corriente de gases cuyos principales componentes son CO_2 e H_2 , que pueden ser separados de forma relativamente sencilla por sus concentraciones y presiones disponibles. Las tecnologías de captura en pre-combustión pueden ser aplicadas a todos los recursos fósiles, tales como gas natural, fuel y carbón, haciéndose extensible también a la biomasa y residuos. Esta tecnología se emplea generalmente en combinación con procesos de gasificación de carbón. Al gasificar el combustible con oxígeno, aire o en algunos casos vapor, se produce un gas que contiene principalmente CO e H_2 , conocido como gas de síntesis. El CO se hace reaccionar a continuación con agua para generar más H_2 y más CO_2 (reacción de Shift). El hidrógeno se aprovecha energéticamente en una turbina para producir electricidad, o bien se almacena para su uso posterior en hornos, motores y pilas de combustible. Por otro lado, el CO_2 se separa para su transporte y almacenamiento. La ventaja principal de esta opción es que el CO_2 se encuentra relativamente concentrado antes de la separación y se halla además a elevada presión por lo que se pueden emplear métodos de separación más eficientes [40,41] (Figura 2-3).

Figura 2–3: Esquema del proceso de captura de CO₂ mediante Pre-Combustión.

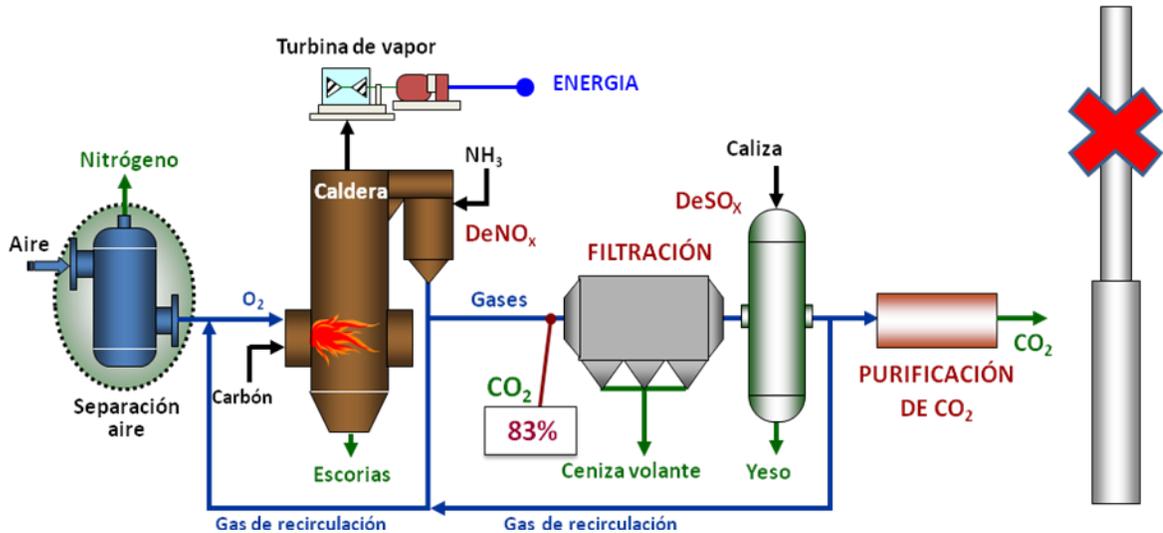


2.3.2 Oxi-combustión

La combustión convencional de los combustibles fósiles se lleva a cabo utilizando el aire ambiente como comburente. Ello conduce a que el nitrógeno presente en el aire en una proporción del 79% en volumen, constituya también el compuesto mayoritario de los gases de salida del proceso, reduciendo con ello la concentración del CO₂ presente en esos gases hasta valores que pueden variar entre el 4 y el 15%. Una opción para concentrar el CO₂ presente en los gases de combustión consiste en retirar todo o gran parte del N₂ del aire comburente antes de su introducción en el proceso. Esta es la idea que sustenta la alternativa de captura denominada oxicomcombustión, que se caracteriza porque la combustión tiene lugar empleando oxígeno de pureza variable como corriente de comburente fresco, en vez de aire. No obstante, ésta corriente no puede utilizarse de forma directa en la combustión, pues las temperaturas de llama así obtenidas estarían muy por encima de los límites tolerables por los materiales que conforman el recinto donde tiene lugar el proceso. Para evitar este problema se utiliza una corriente de atemperación consistente en gases recirculados de la propia combustión, que se mezcla con el comburente fresco para reducir la temperatura del lugar y facilitar la transferencia de calor. Con este procedimiento se consigue de forma directa una corriente que está constituida casi exclusivamente por CO₂ y H₂O a la salida de la instalación de combustión, de la que el H₂O puede ser fácilmente eliminado por condensación. En este caso el tratamiento de separación no se realiza directamente sobre los gases de combustión para capturar el CO₂, como ocurre en la postcombustión, sino que debe ser

efectuada previamente sobre la corriente de aire para obtener O_2 puro, normalmente mediante técnicas criogénicas [42,43] (Figura 2-4).

Figura 2-4: Esquema del proceso de captura de CO_2 mediante Oxi-Combustión.



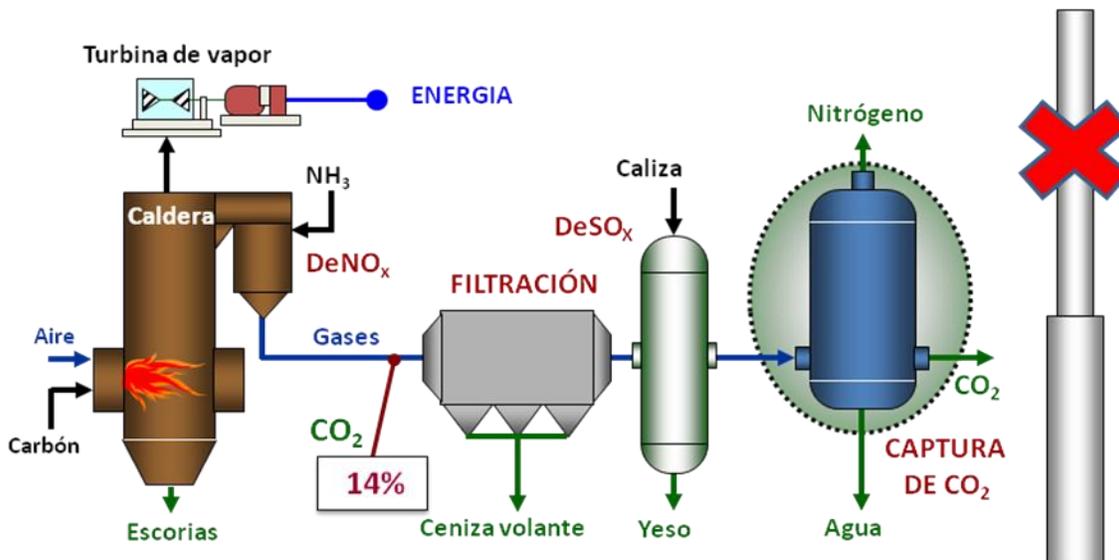
2.3.3 Post-combustión

La idea principal de esta tecnología es separar el CO_2 tal y como se encuentra en los gases de salida al quemar con aire un combustible fósil o biomasa, sin haber realizado ninguna operación previa a la combustión. Actualmente, la infraestructura energética mundial se basa en procesos mayoritariamente de combustión con aire (centrales térmicas, cementeras, refinerías, cerámicas, etc.), por lo tanto esta opción es de gran relevancia dado que se puede añadir a instalaciones existentes que son grandes focos emisores de CO_2 (retrofitting).

Tras la combustión de un combustible fósil con aire, el CO_2 se encuentra bastante diluido dado que los gases de salida son fundamentalmente nitrógeno y oxígeno. El CO_2 tiene que ser separado del gas de salida antes de ser emitido a la atmósfera, por lo tanto en este proceso los gases de salida pasan a través de un equipo de separación de CO_2 , instalado justo antes de la chimenea, que retenga el gas. En este punto el objetivo fundamental es la retención selectiva del CO_2 contenido en la mezcla de gases al entrar en contacto bien sea con un líquido absorbente o con un sólido y la posterior regeneración en la cual el CO_2 absorbido se libere para su posterior transporte y

almacenamiento. La captura de CO₂ por el método de post-combustión (PCC), elimina la necesidad de modificaciones sustanciales en los procesos de combustión e instalaciones existentes, por lo que proporciona un medio de captura de CO₂ a corto plazo [43-46] (Figura 2-5).

Figura 2-5: Esquema de los procesos de captura de CO₂ mediante Post- Combustión



2.3.4 Tecnologías de captura Post-Combustión

➤ Absorción

En este proceso el CO₂ reacciona con un líquido de absorción. Para ello se utilizan compuestos químicos con gran afinidad a moléculas ácidas como el CO₂. Este es un sistema bien establecido de captura de este gas, utilizado principalmente en las industrias químicas y petroleras. La absorción química del CO₂ en corrientes gaseosas, tales como los gases de combustión, depende de las reacciones de neutralización ácido-base que se dan, usando disolventes básicos. Algunos de los disolventes preferidos para la eliminación de CO₂ son las aminas (por ejemplo, monoetanolamina MEA) [47], soluciones de amoníaco [48], Selexol (dimetileteres de polietilenglicol) [49], Rectisol (metanol frío) [50], disolventes fluorados [51], etc. Inicialmente los gases de escape se enfrían, luego se tratan para eliminar partículas y otras impurezas, antes de ser

alimentados a la columna de absorción, donde el amino- solvente absorbe CO_2 mediante una reacción química. La solución rica en CO_2 se introduce en una columna de destilación donde se aumenta la temperatura (hasta aproximadamente 393 K) con el fin de liberar el CO_2 . El CO_2 liberado se comprime y la solución absorbente regenerada se recicla en la columna.

El proceso de captura de CO_2 con aminas, a pesar de ser la opción con más fuerza actualmente, presenta una serie de inconvenientes, como son: (i) problemas de difusión y, por lo tanto, de capacidad de absorción; (ii) eficacia de absorción, ya que el CO_2 se encuentra en alta concentración; (iii) la potenciación de la afinidad por el CO_2 puede traducirse en un costo elevado en la regeneración de la amina; (iv) problemas de corrosión en los equipos, ya que se trata de un gas ácido y una disolución tremendamente básica; (v) problemas de pérdidas de aminas durante el proceso; (vi) los absorbentes (tanto físicos como químicos) son fórmulas patentadas, con la consiguiente dificultad para hacer valoraciones previas a un proceso determinado y los costes adicionales debido al uso de licencias.

➤ **Criogenia**

Este proceso utiliza un principio de separación basada en la refrigeración y la condensación [52]. Esta tecnología se utiliza principalmente para separar las impurezas de una corriente de CO_2 de alta pureza y se aplica a la captura de CO_2 en corrientes de gas que contienen altas concentraciones de CO_2 . Actualmente no se emplea para la captura en corrientes gaseosas en las que el CO_2 está diluido, tales como las encontradas en las plantas típicas de generación de energía. Esta técnica consiste en la licuefacción de los gases para su posterior destilado. Como la temperatura de licuefacción del CO_2 es conocida, es posible filtrarlo del resto de gases. Sin embargo presenta dos inconvenientes, la excesiva presión que se necesita (más de 5,1 bar) y las reducidas temperaturas a las que hay que llevar el sistema (216,4 K), por lo que se trata de un proceso intensivo en el consumo de energía.

➤ **Membranas**

El funcionamiento de las membranas se basa en las diferencias de las interacciones físicas o químicas entre los gases y el material de la membrana, el cual se modifica para permitir que un componente pase a través de ella más rápido que el otro. Los módulos de la membrana pueden ser utilizados como unidades convencionales de separación o como una columna de absorción de gas [53]. En el primer caso, la eliminación de CO₂ se consigue debido a la selectividad intrínseca de la membrana entre el CO₂ y los otros gases involucrados, mientras que en el último caso, la eliminación de CO₂ se logra mediante la absorción del gas, donde las membranas, por lo general microporosa, hidrófoba y no selectiva, se emplea como una interfaz fija para la transferencia de CO₂. Este método de separación de gases utilizando membranas es relativamente nuevo y la selectividad es generalmente baja, mientras que el consumo de energía es alto. Según Corti et al. [54], la tecnología de membranas para la aplicación en gases de combustión, puede ser competitivo sólo si la concentración de CO₂ en estos es superior al 10%. La separación de CO₂ de los gases de combustión en el proceso de post-combustión generalmente usa membranas cerámicas inorgánicas o membrana de polímero orgánico. En general las membranas no tienen una elevada capacidad de separación, por este motivo se necesitan varias etapas o la recirculación de los humos para la adecuada separación de los gases, aumentando la complejidad del sistema, el consumo energético y los costes.

➤ **Microbiano / Algas**

Aparte de los métodos físicoquímicos de eliminación de CO₂, se han adoptado métodos biológicos a base de algas, bacterias y plantas [55]. La bio-fijación en micro algas del dióxido de carbono en foto-biorreactores, ha ganado recientemente un gran interés como técnica para la mitigación de emisiones de CO₂. Un grave problema en este proceso es la poca iluminación que limitaría el crecimiento de los microorganismos y reduciría la eliminación de CO₂. Sin embargo se ha probado con gran éxito el uso de microorganismos quimio-autótrofos que utilizan productos químicos inorgánicos en lugar de energía lumínica para la eliminación de CO₂.

Por ejemplo se han probado estrategias como el almacenamiento en reservorios geológicos bien sea bajo tierra o en el océano. Sin embargo, el secuestro de CO_2 en reservorios no es viable económicamente porque su captura requiere gran demanda energética. También se han utilizado reacciones del CO_2 con aminas en fase líquida, encontrando grandes problemas de corrosión. Otras alternativas que se han utilizado son la absorción, la separación criogénica, la separación con membranas, la bio-fijación en micro algas y la de adsorción [56].

➤ Ciclos de carbonatación-calcinación

Consistente en el aprovechamiento de la reacción de carbonatación del CaO para posteriormente recuperar el absorbente en un calcinador. El proceso se realiza a alta temperatura, utilizando CaO como absorbente regenerable. Las partículas de óxido pueden reaccionar con el CO_2 en la combustión a presión atmosférica y temperatura alrededor de 923 K para producir CaCO_3 . En el caso del proceso de producción de cemento, todo el proceso se realizaría por vía seca. Se estima que la pérdida de eficiencia sea menor que la aplicación de otros sistemas. Una fracción grande de energía que entra en el calcinador puede ser recuperada de los sólidos circulantes, como se hace en la actualidad en los combustibles de los lechos fluidos circulantes. Además, la pérdida de eficiencia irá asociada a la etapa de compresión del CO_2 , necesaria para su transporte, y a la calcinación del flujo de caliza requerido para mantener la actividad del absorbente [57].

➤ Adsorción

Los procesos de adsorción son una tecnología madura, estudiada y contrastada desde hace mucho tiempo. La fabricación de adsorbentes a escala industrial no supone ningún problema, y como se ha mencionado anteriormente algunos adsorbentes, como los carbones activos, presentan una gran versatilidad y bajo costo que los hace especialmente interesantes para múltiples aplicaciones, incluida la captura de CO_2 .

Actualmente los adsorbentes se usan a nivel industrial en distintos procesos de adsorción de gases (i.e., desulfuración, compuestos orgánicos volátiles, NO_x , aire acondicionado, aplicaciones médicas, etc.) cuando las concentraciones de los gases a adsorber son

relativamente bajas. El caso de la adsorción de CO₂ con sólidos también existe a nivel comercial, pero en pequeñas instalaciones, como por ejemplo la depuración de aire en garajes, invernaderos, etc.

Las ventajas que presenta la captura de CO₂ con sólidos respecto a métodos como la absorción física o química incluyen la minimización de los problemas de difusión con una textura porosa adecuada, la simplicidad del proceso al no tener que manejar un gran volumen de líquido de gran basicidad y mayor eficiencia energética, así como su facilidad de regeneración mediante ciclos de adsorción/desorción por cambio de presión o de temperatura.

Para que la captura de CO₂ mediante adsorción con sólidos sea realmente competitiva, los adsorbentes deben tener la estructura porosa y la química superficial adecuadas. Puesto que el CO₂ es un gas ácido, la modificación de la química superficial de los adsorbentes para la generación de centros activos básicos es fundamental y totalmente factible en el caso, por ejemplo, de los carbones activos.

Se han llevado a cabo diversos estudios acerca de la funcionalización de materiales para la adsorción de agentes contaminantes como el CO₂, entre ellos resinas, zeolitas, sílices, carbón activado, entre otros [44,58-60]. En el caso concreto del carbón, dicha inclusión de grupos nitrogenados se ha realizado utilizando diferentes metodologías: la primera consiste en la gasificación del material con amoníaco, de tal forma que los grupos C-H de la superficie del carbón llevan a la formación de pirroles, generando grupos N-H.

Otros autores aseguran que el amoníaco se descompone a altas temperaturas con la formación de radicales como: NH₂, NH, y H. Los radicales puede reaccionar con la superficie tratada de carbono para formar grupos funcionales, tales como-NH₂,-CN, piridinicos, pirrolicos y compuestos de nitrógeno cuaternario, este tipo de funcionalización no altera notablemente las propiedades texturales del carbón original. Una segunda opción consiste en la impregnación del carbón con compuesto nitrogenado tal como pentaetilenhexamina, dietilentriamina, polietilenimina, monoetanolamina, urea, carbazol, acridina entre otros, sin embargo estos compuestos pueden obstruir la porosidad y

disminuir el área superficial. Una tercera metodología incluye la adición de la fuente de nitrógeno al material crudo que se pretende carbonizar, dicho proceso produce materiales con centros básicos, pero presenta inconvenientes con la resistencia del carbón activado final [61,62].

En el grupo de investigación en Calorimetría se han realizado estudios del almacenamiento de gases en carbones activados, para ello se han hecho isotermas de adsorción a bajas y altas presiones a diferentes temperaturas, determinando la capacidad de retención de los sólidos y los calores isostéricos del proceso de adsorción, uno de estos trabajos ha sido la captura de CH_4 e H_2 en monolitos de carbón activado tipo disco encontrando que la capacidad de almacenamiento de estos gases es una función del volumen de microporos y el área superficial desarrollados en los sólidos.

2.3.5 Procesos de almacenamiento geológico

El almacenamiento geológico de CO_2 es una de las soluciones internacionalmente aceptadas para reducir las emisiones de este gas a la atmósfera. Consiste en inyectar en profundidad, superior a 800 metros, el dióxido de carbono, CO_2 , en formaciones geológicas adecuadas, como una roca muy porosa y permeable, denominada “roca almacén”, a su vez recubierta por una “roca sello” que impide su desplazamiento hacia la superficie (Figura 2-6). Todo ello para garantizar su aislamiento, ya que la roca absorbe el CO_2 líquido en sus poros. La razón por la cual el CO_2 se almacena a tales profundidades -incluso cercanas a 3.000 metros o más como en el caso de Lacq en Francia donde se hace a 4500 metros- se debe al comportamiento de su densidad frente a la presión.

Figura 2–6: Esquema del almacenamiento geológico de CO₂.



En condiciones atmosféricas, el CO₂ es un gas termodinámicamente estable y más denso que el aire. El punto crítico en el que el CO₂ pasa a fase supercrítica está definido en 304,1 K y 73,8 bar. Por debajo de este punto, el CO₂ se encuentra en forma de gas o líquido y, por encima, en estado supercrítico, estado en el que todavía se comporta como un gas en cuanto que tiende a ocupar todo el espacio disponible, pero con una densidad como la de un líquido, que varía en función de la temperatura y la presión desde 200 a 900 kg/m³ [63]. Para unas condiciones medias de gradiente geotérmico y presión hidrostática en cuencas sedimentarias, estos valores del punto crítico equivalen a una profundidad aproximada de 800 m, aunque depende en gran medida de la temperatura superficial.

Es decir, a presiones equivalentes a las que imperan a unos 800 metros de profundidad, sufre un brusco incremento en su densidad, lo que permite que la misma cantidad de CO₂ pueda almacenarse en volúmenes muchísimo menores en profundidad que los requeridos en superficie. Uno de los aspectos tecnológicos más importantes en el almacenamiento geológico del CO₂ es la inyección de éste en el seno de la roca almacén a grandes profundidades [64].

A pesar de que esta tecnología presenta grandes beneficios, a su vez tiene algunas desventajas. Las fugas de CO₂ desde el lugar de almacenamiento implican riesgos para el clima a nivel mundial, pero también de riesgos locales para poblaciones, ecosistemas y aguas subterráneas en el caso de un escape súbito y rápido de CO₂. Se prevé que

dichos riesgos sean bastante reducidos: la mayor parte del CO₂ debería permanecer bajo tierra durante siglos, y las fugas deberían poder controlarse adecuadamente antes de causar perjuicios a nivel local. La inyección de unas cuantas Gt de CO₂ produciría cambios perceptibles en la química de las aguas oceánicas próximas al lugar de inyección, mientras la inyección de centenares de Gt de CO₂ llegaría a producir cambios medibles en la totalidad del océano. A lo largo de los siglos, la mezcla de las aguas oceánicas podría provocar una emisión gradual de CO₂ en la atmósfera. Algunos estudios han demostrado que la agregación de CO₂ puede dañar a los organismos marinos que se sitúen cerca de los puntos de inyección o de los lagos de CO₂. Todavía no se han estudiado los efectos a largo plazo que podrían derivarse de la inyección directa de CO₂ en grandes áreas oceánicas. Sin embargo se espera que aumenten las consecuencias sobre los ecosistemas oceánicos al aumentar las concentraciones de CO₂ y al disminuir el pH. Además, no se sabe si las especies y ecosistemas marinos podrían adaptarse a estos cambios químicos [65].

Bibliografía

- [1]. Cartula, F.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂. *Carbon*. 1991. **29** (7): 999-1007.
- [2]. Tsai, W.T.; Chang, C.Y.; Lee, S.L. A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation. *Bioresour. Technol.* 1998. **64** (3): 211-217.
- [3]. Khalili, N.R.; Campell, M.; Sandi, G.; Golás, J. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation. *Carbon*. 2000. **38** (14): 1905-1915.
- [4]. Tsai, W.T.; Chang, C.Y.; Lin, M.C.; Chien, S.F.; Sun, H.F.; Hsieh, M.F. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation. *Chemosphere*. 2001. **45** (1): 51-58.
- [5]. Hu, Z.; Srinivasan, M.P. Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Micropor Mesopor Mat.* 2001. **43**(3): 267-275.
- [6]. Torregrosa, R.; Martín-Martínez, J.M. Activation of lignocellulosic materials: a comparison between chemical, physical and combined activation in terms of porous texture. *Fuel*. 1991. **70** (10): 1173-1180.

- [7]. Olivares-Marín, M.; Fernández-González, C.; Macías-García, A.; Gómez-Serrano, V. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂. *Appl Surf Sci.* 2006. **252**(17): 5967–5971.
- [8]. Uğurlu, M.; Gürses, A.; Açıkyıldız, M. Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Micropor Mesopor Mat.* 2008. **111**(1–3): 228–235.
- [9]. Chen, Y.; Zhu, Y.; Wang, Z.; Li, Y.; Wang, L.; Ding, L.; Gao, X.; Ma, Y.; Guo, Y. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process—A review. *Adv Colloid Interf.* 2011. **163**(1), 39-52.
- [10]. Donald, J.; Ohtsuka, Y.; Xu, C.C. Effects of activation agents and intrinsic minerals on pore development in activated carbons derived from a Canadian peat. *Materials Lett.* 2011. **65**(4): 744–747.
- [11]. Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon.* 1992. **30**(7): 1111-1118.
- [12]. Suárez-García, F.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid. *J. Anal Appl Pyrol.* 2002. **63**(2):283-301.
- [13]. Diao, Y.; Walawender, W.P.; Fan, L.T. Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. *Bioresour. Technol.* 2002. **81**, 45–52.
- [14]. Guo, J.; Chong, L.A. Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm shell by phosphoric acid activation. *Mater. Chem. Phys.* 2003. **80**, 114–119.
- [15]. Nahil, M.A.; Williams, P.T. Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. *Biomass and Bioenerg.* 2012. **37**, 142-149.
- [16]. Yavuz, R. Akyildiz, H.; Karatepe, N. Çetinkaya, E. Influence of preparation conditions on porous structures of olive stone activated by H₃PO₄. *Fuel Process Technol.* 2010. **91**(1): 80-87.
- [17]. Reffas, A.; Bernardet, V.; David, B.; Reinert, L.; Bencheikh Lehocine, M.; Dubois, M.; Batische, N.; Duclaux, L. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *J. Hazard Mater.* 2010. **175**(1–3): 779-788.
- [18]. Sun, Y.; Yue, Q.; Gao, B.; Huang, L.; Xu, X.; Li, Q. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H₃PO₄ and H₄P₂O₇

activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor. *Chem Eng J.* 2012. **181–182**, 790-797.

[19]. Attia, A.A.; Girgis, B.S.; Fathy, N.A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H_3PO_4 activation: Batch and column studies. *Dyes Pigments.* 2008. **76** (1) 282-289.

[20]. Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Caturla, F.; Sellés, M.J. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon.* 1995. **33** (8): 1105–1113.

[21]. Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids Surfaces A.* 2004. **241**: 5–25.

[22]. Jagtoyen M.; Derbyshire F. Activated carbons from Yellow Poplar and white oak by H_3PO_4 activation. *Carbon.* 1998. **36**(7-8); 1085-1097.

[23]. Molina Sabio M.; Rodríguez Reinoso, F.; Caturla, F.; Sellys, M. J. Development of porosity in combined Phosphoric acid- carbon dioxide activation. *Carbon.* 1996.**34**(4): 457-462.

[24]. Diaz-Teran, J.; Nevskaja, D.M.; Fierro, J.L.G.; Lopez-Peinado, A.J.; Jerez, A. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD *Micropor Mesopor Mater.* 2003. **60**, 173–181.

[25]. Raymundo-Piñeroa, E.; Azañs, P.; Cacciaguerra, T.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Béguin, F. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization. *Carbon.* 2005. **43**(4): 786–795.

[26]. Carrott, P.J.M.; Ribeiro, M.M.L., Carrott, S. Comparison of the Dubinin–Radushkevich and Quenched Solid Density Functional Theory approaches for the characterisation of narrow microporosity in activated carbons obtained by chemical activation with KOH or NaOH of Kraft and hydrolytic lignins. *Carbon.* 2010. **48**(14): 4162–4169.

[27]. Juárez-Galán, J.M.; Silvestre-Albero, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. Synthesis of activated carbon with highly developed “mesoporosity”. *Micropor Mesopor Mater.* 2009. **117**(1-2): 519–521.

[28]. Gryglewicz, G.; Lorenc-Grabowska, E. Mesoporous activated carbons from Ca and Fe exchanged sub-bituminous and bituminous coals. *Carbon.* 2004. **42**(3): 688–691.

[29]. Liu, Z.; Ling, L.; Qiao, W.; Wu, D.; Liu, L. Effects of various metals and their loading methods on the mesopore formation in pitch based spherical activated carbons. *Carbon.* 1999. **37**(8):1333–5.

- [30]. Vargas, D. P.; Giraldo, L.; Ladino, Y.; Moreno, J.C. Síntesis y caracterización de monolitos de carbón activado utilizando como precursor cáscara de coco. *Afinidad*. 2009. **66**(539): 38-43.
- [31]. Vargas, J.E. Preparación y Caracterización de Carbones activados obtenidos a partir de semillas de *Mucuna Sloéia* por activación Física con vapor de agua. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia, 2008. Pp 22-24.
- [32]. Navarrete, L.F.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Influencia de la química superficial en la entalpía de inmersión de carbones activados en soluciones acuosas de fenol y 4-nitro fenol. *Revista Colombiana de Química*. 2006. **35**(2): 215-224
- [33]. Giraldo, L.; Moreno, J.C. Caracterización del proceso de adsorción de 3-cloro fenol desde solución acuosa sobre carbón activado por calorimetría de inmersión. *Química Nova*. 2009. **32**(7): 1777-1781.
- [34]. Blanco, D.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Estudio de la entalpía de inmersión y de la adsorción de fenoles hidroxilados desde solución acuosa sobre carbón activado. *Afinidad*. 2009. **66**(542): 314-319.
- [35]. Blanco, D.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Effect of the pH in the adsorption and in the immersion enthalpy of monohydroxylated phenols from aqueous solutions on activated carbons. *J Hazard Mater*. 2009. **169** (1-3): 291-296.
- [36]. Rodríguez, G.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Preparación y caracterización de telas de carbón activado. Influencia del material precursor de algodón. *Revista Colombiana de Química*. 2007. **36**(1): 45-52.
- [37]. Vargas, D.P.; Giraldo, L.; Moreno, J.C.; Legnoverde, S.; Basaldella, E. Preparation and Characterization of Textural and Energetic Parameters of Common and Functionalized SBA-15 Mesoporous Silicas. *Adsorp Sci Technol*. 2010. **28**(5): 387-396.
- [38]. Moreno, J.C.; Giraldo, L. Determination of the immersion enthalpy of activated carbon by microcalorimetry of the heat conduction. *Ins Sci Technol*. 2000. **28**, 171-178.
- [39]. Sears, F. W.; Zemansky, M. W.; Young, H.D.; Freedman, R.A. "University Physics", 9th edition, Addison Wesley, New York. E.U. 1996.
- [40]. Padurean, A.M.; Cormos, C.C.; Agachi, P.S. Pre-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption for Integrated Gasification Combined Cycle power plants. *Int J Greenh Gas Con*. 2012. **7**, 1-11.

- [41]. García, S.; Gil, M.V.; Martín, C.F.; Pis, J.J.; Rubiera, F., Pevida, C. Breakthrough adsorption study of a commercial activated carbon for pre-combustion CO₂ capture. *Chem Eng J.* 2011. **171**(2), 549-556.
- [42]. Kluger, F.; Prodhomme, B.; Mönckert, P.; Levasseur, A., Leandri, J.F. CO₂ capture system—Confirmation of oxy-combustion promises through pilot operation. *Energy Proced.* 2011. **4**, 917-924.
- [43]. Damen, K.; Van Troost, M.; Faaij, A.; Turkenburg, W. A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: review and selection of promising conversion and capture technologies. *Prog Energy Combust Sci.* 2006. **32**(2):215–246.
- [44]. Thiruvenkatachari, R.; Su, S.; An, H., Yu, X. Post combustion CO₂ capture by carbon fibre monolithic adsorbents. *Prog Energy Combust.* 2009. **35**(5): 438–455.
- [45]. Wall, TF. Combustion process for carbon capture. *Proc Combust Inst.* 2007. **31**, 31–47.
- [46] Lee, Z.H.; Lee, K.T., Bhatia, S., Mohamed, A.R. Post-combustion carbon dioxide capture: Evolution towards utilization of nanomaterials. *Renew Sust Energy Rev.* 2012. **16**(5): 2599-2609.
- [47] Muraleedharan, R.; Mondal, A.; Mandal, B. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-amino-2-hydroxymethyl- 1,3-propanediol and monoethanolamine . *Sep Purif Technol.* 2012. **94**, 92-96
- [48] Zhao, B.; Su, Y., Tao, W., Li, L.; Peng, Y. Post-combustion CO₂ capture by aqueous ammonia: A state-of-the-art review. *Int J Greenh Gas Con.* 2012. **9**, 355-371.
- [49] Chen C. A technical and economic assessment of Selexol-based CO₂ capture technology for IGCC power plants, PhD Dissertation, Carnegie Mellon Electricity Industry Center; 2003.
- [50] Kaneco, S.; Liba, K.; Katsumata, H., Suzuki, T., Ohta, K. Electrochemical reduction of high pressure CO₂ at a Cu electrode in cold methanol. *Electrochim Acta.* 2006. **51**(23): 4880-4885.
- [51] Hasibur-Rahman, M.; Siaj, M.; Larachi, F. Ionic liquids for CO₂ capture—Development and progress. *Chem Eng Process.* 2010. **49**(4): 313-322.
- [52] Meratla, Z. Combining cryogenic flue gas emission remediation with a CO₂/O₂ combustion cycle. *Energy Convers Manage.* 1997. **38**(Suppl.): S147–52.
- [53] Merkel, T.C.; Xiaotong, H.L.; Baker, W.R. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. *J Membr Sci.* 2010. **359**(1–2): 126-139.

- [54] Corti, A, Fiaschi, D, Lombardi, L. Carbon dioxide removal in power generation using membrane technology. *Energy*. 2004. **29**, 2025–2043.
- [55] Chiang, C.L.; Lee, C.M.; Chen, P.C. Utilization of the Cyanobacteria *Anabaena* sp. CH1 in biological carbon dioxide mitigation processes. *Bioresource Technol.* 2011.**102**(9): 5400-5405.
- [56] Pires, J.C.M.; Alvim-Ferraz, M.C.M.; Martins, F.G.; Simões, M. Carbon dioxide capture from flue gases using microalgae: Engineering aspects and biorefinery concept. . *Renew Sust Energy Rev.* 2012. **16**(5): 3043-3053.
- [57] V. Nikulshina, C. Gebald, A. Steinfeld. CO₂ capture from atmospheric air via consecutive CaO-carbonation and CaCO₃-calcination cycles in a fluidized-bed solar reactor. *Chem Eng J.* 2009. **146**(2): 244-248.
- [58] Shih-Chieh, H.; Chungsyng, L.; Fengsheng, Z.; Wanting, Z.; Wenfa, C. Thermodynamics and regeneration studies of CO₂ adsorption on multiwalled carbon nanotubes. *Chem Eng Sci.* 2010. **65**(4):1354-1361.
- [59]. Belmabkhout, Y.; Serna-Guerrero, R.; Sayari A. Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 1: Pure CO₂ adsorption. *Chem Eng Sci.* 2009. **64**(17): 3721-3728.
- [60]. Liu Xiuwu.; Zhou Li.; Fu Xin.; Sun Yan.; Su Wei.; Zhou Yaping. Adsorption and regeneration study of the mesoporous adsorbent SBA-15 adapted to the capture/separation of CO₂ and CH₄. *Chem Eng Sci.* 2007. **62**(4): 1101-1110.
- [61]. Pevida, C.; Plaza, M.G.; Arias, B.; Feroso, J.; Rubiera, F.; Pis, J.J. Surface modification of activated carbons for CO₂ capture. *Appl Surf Sci.* 2008. **254** (22):7165-7172.
- [62]. Thote Jayshri, A.; Iyer Kartik, S.; Ravikrishna, C.; Labhsetwar Nitin, K.; Biniwale Rajesh, B.; Rayalu Sadhana, S. In situ nitrogen enriched carbon for carbon dioxide capture. 2010. *Carbon*. **48**, 396 –402.
- [63] Holloway, S.; Savage, D. The Potential for Aquifer Disposal of Carbon Dioxide in the UK, *Energ Convers Manage.* 1993. **34**(9-11): 925-932.
- [64]. Fang, Z.; Li, X. Preliminary assessment of CO₂ geological storage potential in Chongqing, China. *Proced Env Sci.* 2011.**11**(C): 1064-1071.
- [65]. Wang, Y.; Xu, Y.; Zhang, K. Investigation of CO₂ storage capacity in open saline aquifers with numerical models. *Proced Eng.* 2012. **31**, 886-892.

3. Capítulo 3. Materiales, tratamientos y técnicas de caracterización

En este capítulo se relacionan los materiales, equipos, procedimientos y técnicas utilizados para el desarrollo de la Tesis.

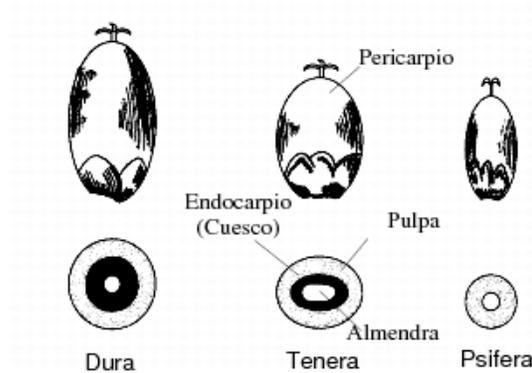
El procedimiento comprende la activación química del material lignocelulósico Cuesco de Palma Africana (*Elaeis Guineensis*), con una disolución de un agente activante (disolución de H_3PO_4 , $ZnCl_2$, de 32%-36%-40%-48% y $CaCl_2$ de 2%, 3%, 5%, 7% peso/volumen). Para la preparación de los monolitos se realizó un paso adicional de conformado por prensado en caliente de las partículas impregnadas antes de la carbonización. Los monolitos así preparados tienen alta proporción de microporos, bajo volumen de espacio entre partículas y alta capacidad de retención de gases [1-7].

3.1 Preparación de los carbones activados

3.1.1 Material de partida

Para la preparación de los materiales carbonosos se seleccionó como material precursor lignocelulósico Cuesco de Palma Africana, el cual es el cascarrón o endocarpio que recubre el fruto de la palma de aceite (Figura 3-1). Está es una planta tropical propia de climas cálidos que crece en tierras por debajo de los 500 metros sobre el nivel del mar. Su origen se ubica en el golfo de Guinea en el África occidental. De ahí su nombre científico, *Elaeis Guineensis Jacq.*, y su denominación popular: palma africana de aceite [8].

Figura 3–1: Partes del fruto de palma de aceite [8].



Colombia es el cuarto productor de palma de aceite en el mundo después de Malasia, Indonesia y Nigeria. Actualmente hay sembradas en el mundo cinco millones de hectáreas de Palma Africana que representan 18 millones de toneladas de producción anuales, equivalente a un consumo de un 1,7 kilo per cápita [8].

El cultivo de palma de aceite en el país ha tenido un importante desarrollo. Actualmente se cuenta con unas 150.000 hectáreas cultivadas y la producción de aceite de palma crudo asciende a 460.000 toneladas anuales. Las principales zonas cultivadoras en el Norte son Magdalena y Cesar; en el Centro, Santander y Norte de Santander; en el occidente, Nariño y Valle del Cauca y en el Oriente, Meta, Casanare, Cundinamarca y Caquetá. En el proceso de producción de aceite de palma se generan varios subproductos de los cuales algunos de ellos son empleados en la industria cosmética (jabones y cremas), la industria química (barniz, pintura, resina), la fabricación de detergentes y también la industria agroalimentaria [8]. En la tabla 3-1 se muestran dichos subproductos y la cantidad en la que se generan:

Tabla 3-1. Productos y subproductos generados en el proceso de extracción de aceite de la palma aceite [8]

Productos y Subproductos	Cantidad
Aceite crudo	35%
Torta de Palmiste	7%
Ráquis	25%
Fibra	9%

Cuesco	14%
Cachaza fibrosa	10%

En el país se producen aproximadamente 3 millones de toneladas/año de fibra y cuesco de palma, estos son materiales denominados como desechos, que actualmente son causales de contaminación ambiental debido a la falta de alternativas que conlleven al aprovechamiento en procesos industriales. Bajo esta perspectiva se eligió como material precursor el Cuesco de Palma, el cual se sometió a un proceso de lavado, trituración, y tamizado. Para la obtención de los carbones granulares se eligió un tamaño de partícula de 2-4 mm y para la fabricación de los monolitos se seleccionó un tamaño de partícula de 38 μm .

3.1.2 Análisis Termogravimétrico TG-DTA

Con el análisis TG-DTA se evaluó el contenido de volátiles ligeros del material de partida, la temperatura a la cual se produce el craqueo y la descomposición de las moléculas más inestables [9]. Para el análisis termogravimétrico del precursor, se tomaron 20 mg de cuesco, que se sometieron a un flujo de nitrógeno de 100 mL/min, con una velocidad lineal de calentamiento de 5 K/min y se llevó hasta una temperatura final de 1273 K, el análisis se realizó en un equipo TG-DSC Netzsch STA 409 PC que se presenta en la Figura 3-2.

Figura 3–2: Equipo TG-DSC Netzsch STA 409 PC



3.1.3 Impregnación y carbonización

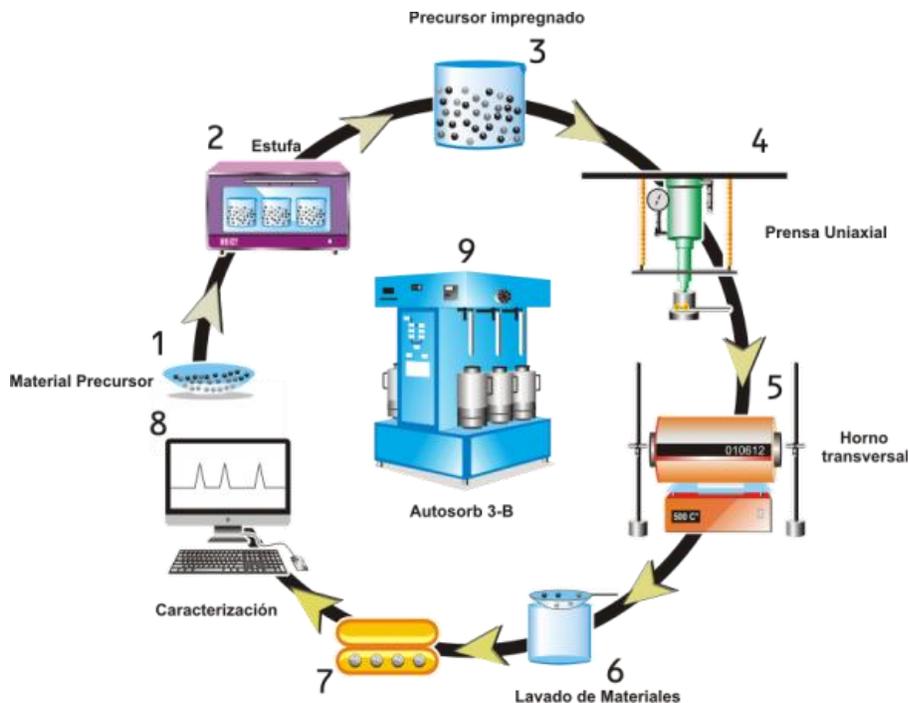
En todas las series preparadas la impregnación del Cuesco de Palma Africana se realizó en relación 2 mL de solución/1g precursor. El material se mezcló con soluciones de H₃PO₄ (Series CAGP y MP) a diferentes concentraciones (de 32%-36%-40%-48% p/p), a una temperatura de 358 K durante 2 horas con un posterior secado a 393 K por 10 horas. Para el caso del ZnCl₂ (Series CAGZn y MZn) se utilizaron soluciones de 32%-36%-40%-48% p/p, la impregnación se realizó a 358 K durante 7 horas y luego la temperatura se incrementó hasta 393 K por aproximadamente 10 horas. Finalmente para las muestras activadas con CaCl₂ (Series CAGCa y MCa) se utilizaron soluciones de 2%,3%,5%.7% p/p cada una mezclada con una solución de H₃PO₄ al 32% (para facilitar la compactación de los monolitos), la impregnación se realizó a 358 K durante 6 horas, luego la temperatura se incrementó hasta 393 K por aproximadamente 8 horas. Dichas condiciones se seleccionaron de acuerdo a trabajos anteriores [3-6]. Para la obtención de los monolitos tipo panal se realizó un proceso de compactación, en el que los precursores impregnados se llevaron a una prensa uniaxial en donde se sometieron a una presión de 310 bar y una temperatura de 423 K, durante 30 segundos.

La carbonización se efectuó en un horno horizontal Carbolite®, los precursores impregnados con H₃PO₄, ZnCl₂, se soportaron en una navicilla de cuarzo, bajo un flujo de N₂ de 80 mL/min, a una velocidad de calentamiento de 1 K/min hasta 723 y 773 K respectivamente realizando una detención isotérmica en esta temperatura durante 2 horas. Los materiales activados con CaCl₂ se sometieron a un flujo de CO₂ de 100 mL/min, a una velocidad de calentamiento de 3 K/min hasta 1073 K realizando una detención isotérmica en esta temperatura durante 6 horas, posteriormente se realizó un calentamiento a 873 K durante 2 horas en atmosfera de N₂ para retirar el exceso de CO₂ de los materiales [4].

Posteriormente, los sólidos que se activaron con H₃PO₄ fueron lavados con agua destilada caliente para retirar los residuos del impregnante hasta pH neutro y conductividades entre a 5 y 10 μS/cm; los carbonizados con ZnCl₂ y CaCl₂ se lavaron inicialmente con HCl 1N caliente y luego con agua destilada caliente. Finalmente los materiales carbonosos se secaron en una estufa a 383 K por 12 horas y se almacenaron en recipientes de plástico de

cierre hermético y en atmósfera de nitrógeno. El procedimiento total se esquematiza en la Figura 3-3.

Figura 3–3: Esquema de obtención de los materiales carbonosos.



Para facilitar la identificación de cada muestra, se emplean a lo largo del escrito las siguientes convenciones en cada serie: **CAG** (para los carbones granulares) y **M** (para los monolitos), seguidas por las letras **P, Zn, Ca** (según el reactivo empleado en la activación) y finalmente un número que representa la concentración del agente activante empleada en cada caso.

Mediante la metodología descrita se obtuvo en cada serie 4 muestras de carbón activado granular y 4 de monolitos, por agente activante (H_3PO_4 , ZnCl_2 y CaCl_2). Es decir se preparó un total de 24 muestras.

3.1.4 Funcionalización de los materiales carbonosos.

Con el objetivo de incrementar la afinidad de los carbones activados por la molécula de CO_2 , se funcionalizaron algunos de los materiales carbonosos preparados. Para ello se

eligió en cada serie, la muestra de carbón activado granular y de monolito con mayor capacidad de adsorción de este gas y se sometieron a los procesos descritos a continuación.

➤ **Método de impregnación**

Se tomaron 3g de las muestras de carbón activado seleccionadas, las cuales se secaron previamente a 373 K durante toda la noche, y se impregnaron con 80 mL de hidróxido de amonio (NH₄OH) concentrado (28-30%) a una temperatura de 353 K en reflujo durante 24 horas (Figura 3-4). Luego de este tiempo la solución se filtro y los materiales carbonosos se lavaron con agua destilada para retirar el exceso superficial de hidróxido de amonio. Finalmente los carbones se secaron a 373 K durante 6 horas [10-14].

Figura 3–4: Montaje empleado para la funcionalización por el método de impregnación.



➤ **Método de gasificación:**

Para la funcionalización de los materiales carbonosos mediante gasificación, se realizó un tratamiento con amoníaco gaseoso en un horno horizontal. Alrededor de 3 g de carbón se secaron durante toda la noche a 373 K, luego se soportaron en una navicilla y se introdujo en el reactor (Figura 3-5), se inició el calentamiento mantenido un flujo de 50 mL/min de N₂ durante 30 min. Cuando el horno alcanza una temperatura de 1073 K el flujo de N₂ se cambia a NH₃ (50 mL/ min) y se mantiene durante 5 horas. La muestra se enfría hasta 373 K bajo un flujo de amoníaco. Y finalmente el flujo es cambiado de nuevo a N₂ hasta alcanzar la temperatura ambiente [15-20].

Figura 3–5: Equipo empleado para la funcionalización por el método de gasificación.



Se funcionalizaron 3 carbones granulares y 3 monolitos usando los dos métodos expuestos anteriormente, obteniendo un total de 12 muestras funcionalizadas, las cuales se identificarán a lo largo del escrito mediante las mismas convenciones descritas en el apartado 3.1.3, seguidas de las siglas: **FAL** (Funcionalización con hidróxido de amonio), y **FAG** (Funcionalización con amoníaco gaseoso) según el caso.

➤ **Oxidación previa del material carbonoso M_{Ca2}**

El monolito de carbón activado se somete a un proceso de oxidación de la superficie con HNO_3 , para incrementar la acidez de los materiales. Para ello se tomó 1g del material y se sumergió en 30 mL de HNO_3 6M por 6 h a temperatura de ebullición.

3.2 Caracterización de los carbones obtenidos

A continuación se describen las técnicas de caracterización que se emplearon para el desarrollo de este trabajo.

3.2.1 Análisis proximal

El análisis proximal de las muestras se llevó a cabo a partir de las normas ASTM, estipuladas para cada proceso. De esta forma la determinación de humedad se realizó de acuerdo con la norma ASTM 2867 revisión 2004 (Figura 3-6) [21]. El contenido total de cenizas se determina de acuerdo con la norma ASTM 2866 revisión 2004 (Figura 3-7) [22]. La determinación del contenido de materia volátil de las muestras se hizo de

acuerdo con la norma ASTM 5832 revisión 2003 (Figura 3-8) [23]. El contenido de carbono fijo se calculó por diferencia respecto a los demás ensayos del análisis próximo.

Figura 3–6: Determinación de Humedad. ASTM 2867 [21].

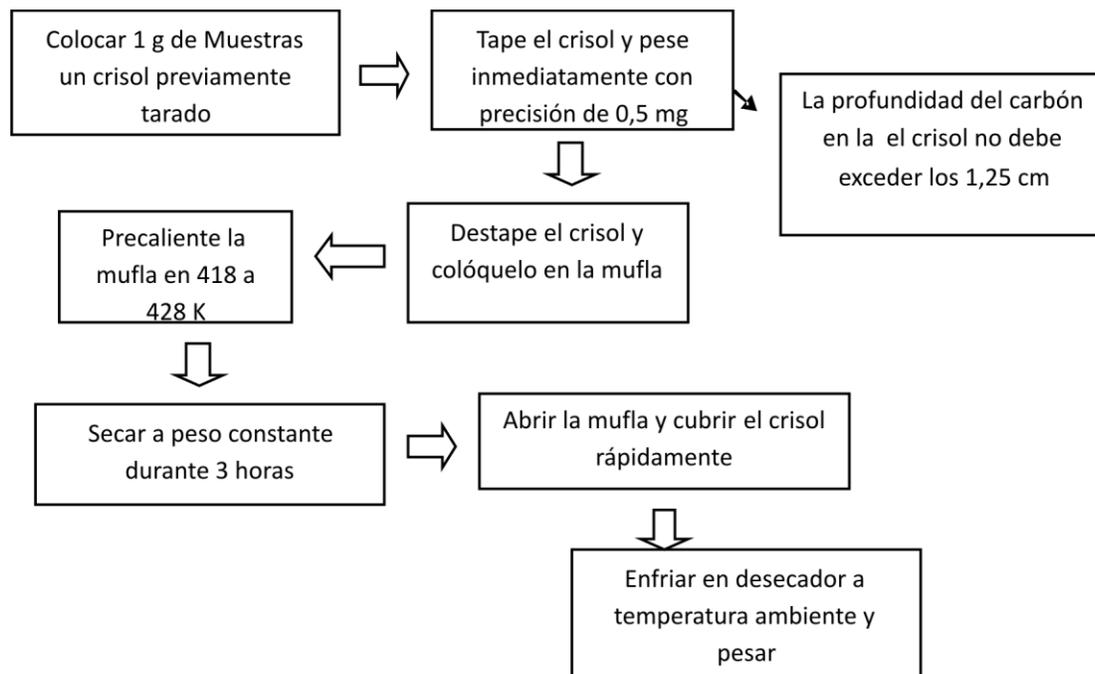


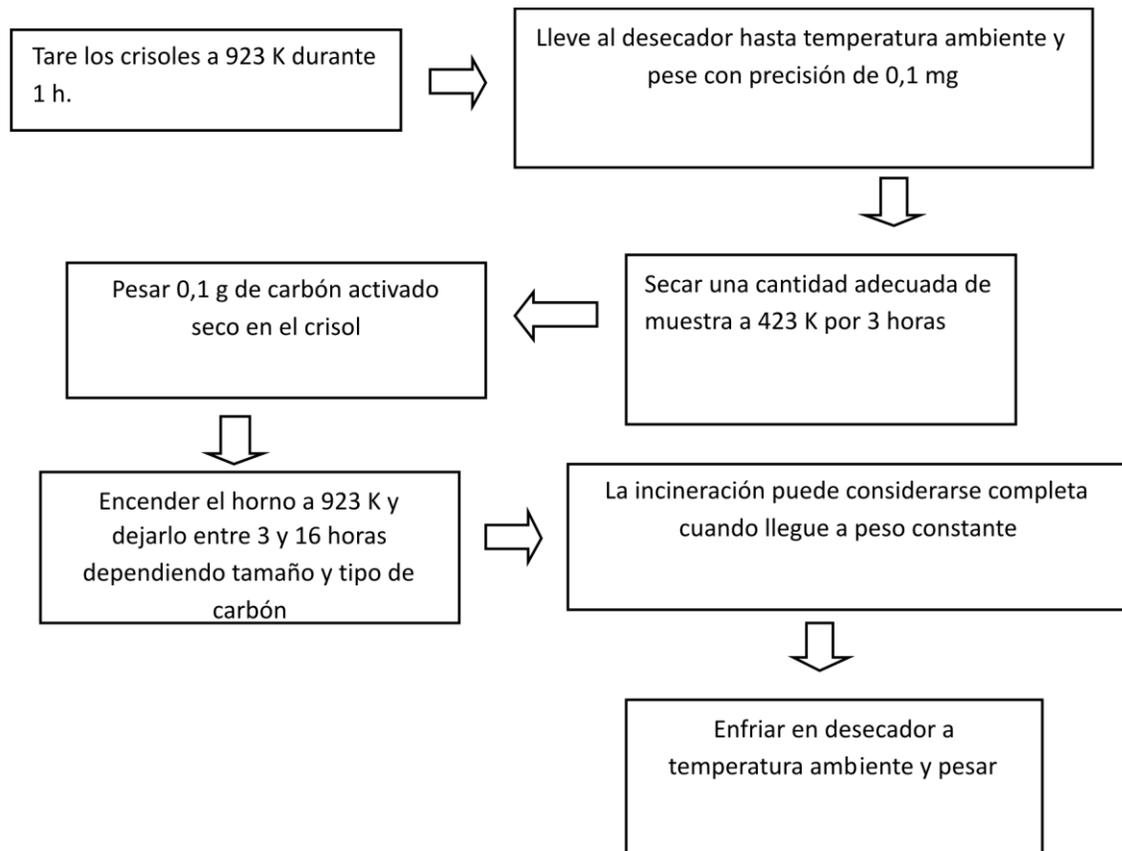
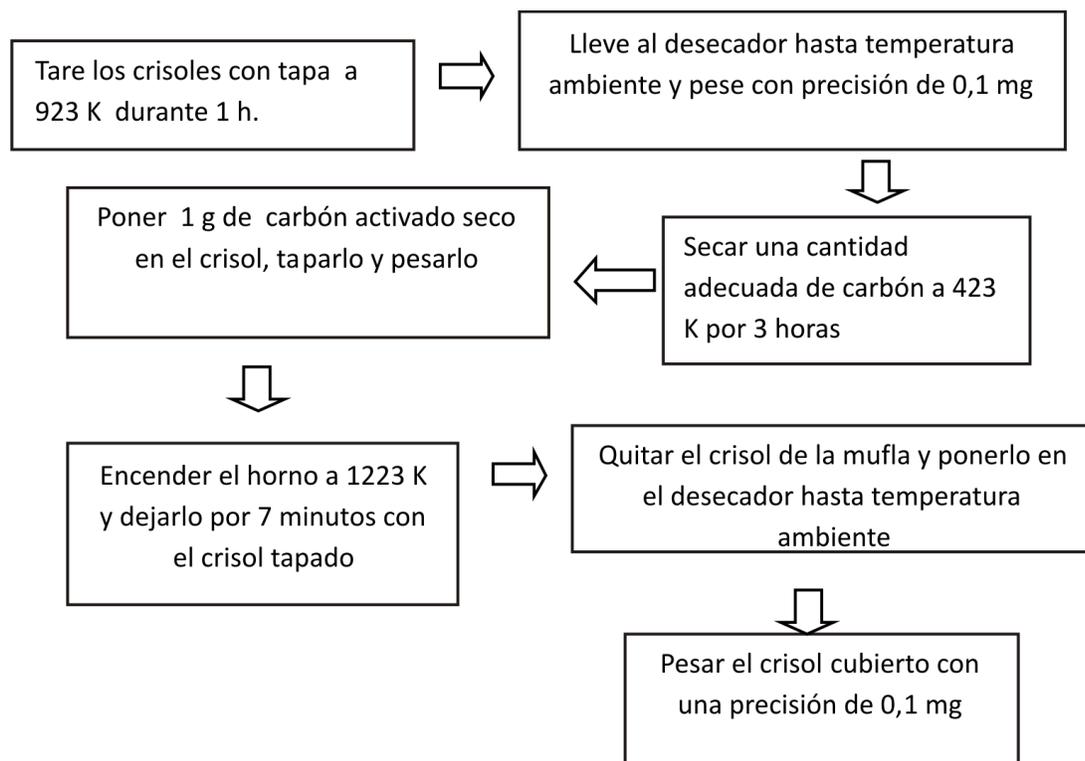
Figura 3–7: Determinación de Cenizas. ASTM 2866 [22]

Figura 3–8: Determinación de materia volátil. ASTM 5832 [23]



3.3.2 Isotermas de Adsorción a bajas presiones N₂ a 77 K y CO₂ a 273K

La caracterización textural de los materiales carbonosos se realizó mediante adsorción física de N₂ a 77 K, y CO₂ a 273K. Para realizar estos análisis, las muestras fueron previamente desgasificadas a dos temperaturas: para los materiales de partida a 523 K y para las muestras funcionalizadas a 423 K durante 24 horas. Las áreas superficiales aparentes se calcularon a partir de la ecuación BET, el volumen de microporo V_o (N₂) y el volumen de microporosidad estrecha V_n(CO₂) (Poros <0,7 nm), fueron obtenidos mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a los datos de la adsorción de nitrógeno (Densidad del N₂ líquido = 0,808 g/cm) y a los datos de adsorción de dióxido de carbono (Densidad del CO₂ líquido = 1,023 g/cm), respectivamente. A temperatura muy por debajo de la temperatura crítica, por ejemplo, cerca del punto de ebullición, la densidad del adsorbtivo se puede tomar como la densidad del compuesto en fase líquida [24-26]. El volumen total de poros V_t, se calculó a partir del volumen

adsorbido a la presión relativa de 0,99, y el volumen de mesoporo por diferencia [24-26]. Para estas determinaciones se empleó un sortómetro semiautomático Autosorb 3B de Quantachrome Instruments.

En la Tabla 3-2 se muestran algunas de las propiedades físicas más importantes del N₂ y del CO₂ que se usaron para la interpretación de los datos obtenidos a partir de las isothermas de adsorción.

Tabla 3-2. Propiedades físicas de los adsortivos.

Adsortivo	T [K]	M [g/mol]	P ⁰ [mmHg]	ρ [g/cm ³]	A _m [nm ²]
N ₂	77	28,01	760	0,808	0,162
CO ₂	273	44,01	26142	1,023	0,184

T: Temperatura a la que se realiza la isoterma de adsorción

M: Peso molecular

P⁰: Presión de saturación

ρ: Densidad

A_m: Área ocupada por la molécula adsorbida

A continuación se exponen algunas características y consideraciones generales de los modelos empleados para la interpretación de los datos de la caracterización mediante adsorción de gases:

➤ **Ecuación BET:**

Con el fin de generalizar el modelo de Langmuir, los investigadores Brunauer, Emmet y Teller desarrollaron un modelo en 1939, nombrado modelo de BET [26]. Este modelo se basa en la consideración de las fuerzas de atracción de Van Der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción, y amplía el concepto desarrollado por Langmuir sobre el mecanismo de condensación- evaporación a la segunda y restantes capas adsorbidas (multicapa).

De acuerdo con el modelo de Langmuir, los autores admiten una superficie energéticamente uniforme, en la que todos los centros activos son equivalentes, al mismo tiempo que suponen que los calores de adsorción en todas las capas, por encima de la primera, son iguales entre sí y coincidentes con el calor latente de condensación. De este modo, la primera capa adsorbida se comportará como una serie de centros activos sobre los que se puede formar la segunda capa, sobre ésta la tercera y así sucesivamente. Admiten también que, a presión similar a la de saturación, el vapor condensa como si fuera un líquido en el que el número de capas adsorbidas es infinito.

La ecuación de BET (Brunauer, Emmett y Teller), se utiliza en la caracterización de materiales porosos, aunque no sea del todo aplicable a sólidos microporosos sirve para la determinación de la superficie aparente o equivalente, tiene la forma:

$$\frac{P}{V \cdot (P^0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P^0} \quad (3.1)$$

En esta ecuación **P** es igual a la presión de vapor del equilibrio, **P⁰** es la presión de vapor de saturación del gas que se adsorbe, **C** es una constante que involucra el calor de adsorción de la primera capa, con el calor liberado al formarse una segunda y subsecuentes capas, **V** equivale a la cantidad adsorbida en volumen y **V_m** es la capacidad en monocapa a a condiciones normales.

La representación de $P/V (P^0 - P)$ frente a en función de P/P^0 debería ser una línea recta a partir de la cual (pendiente y ordenada en el origen) se deducirán los correspondientes valores de V_m y C . En el caso de los carbones activados el, intervalo de linealidad de la representación de esta ecuación está limitado a las presiones relativas entre 0,05-0,35 [25-26], sin embargo se sabe que hay una fuerte discusión al respecto, ya que la cuestión sigue siendo cómo encontrar el rango lineal de la gráfica de BET para materiales microporosos de una manera que se reduzca cualquier subjetividad en la evaluación de la capacidad de monocapa. De esta manera, en la presente investigación para la determinación del rango de presiones relativas, empleamos el procedimiento propuesto por Rouquerol et. al [27] basado en los siguientes criterios: (1) El parametro C debe ser siempre positivo (es decir, cualquier intersección negativa en la ordenada de la trama BET es una indicación de que se está trabajando fuera del rango válido de la ecuación

BET) y (2) la aplicación de la ecuación BET está limitada al rango de presión donde el término $n(P^0 - P)$ ó, alternativamente, $n(1 - P/P^0)$ aumenta continuamente con P/P^0 (n es la cantidad adsorbida). Este procedimiento se ha sugerido en la norma ISO / FDIS 9277:2010.

El área superficial (S_{BET}), expresada por unidad de masa de la muestra, se calcula a partir del volumen correspondiente a la monocapa V_m conociendo el valor del área media ocupada por cada molécula de adsorbato (ecuación 3.2).

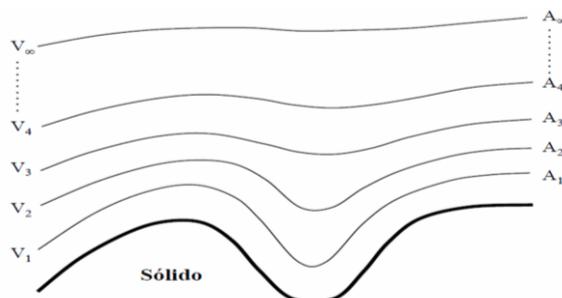
$$S_{BET} = \frac{V_m}{M} * N_{AV} * A_m * 10^{-20} \quad (3.2)$$

Donde S_{BET} es la superficie del sólido, V_m es la medida de la capacidad de la monocapa, A_m , es el área que ocupa cada molécula, M el peso molecular del adsorbato y N_{AV} el número de Avogadro.

➤ Ecuación de Dubinin Radushkevich (DR)

La ecuación de Dubinin se utiliza para determinar la microporosidad de materiales adsorbentes, está basada en la teoría del potencial de Polanyi, dicha teoría considera que existen superficies equipotenciales que delimitan diversos espacios (o volúmenes) de adsorción. Cuando se llenan estos espacios con el adsorbato, a una presión P y a una temperatura T , el potencial de adsorción A , parámetro característico del campo de fuerzas de atracción del adsorbato, se define como el trabajo necesario para transferir una molécula del adsorbato desde la superficie hasta una distancia dada de ella (Figura 3-9). Este potencial de adsorción corresponderá, por lo tanto, a un aumento de la energía libre experimentado por el adsorbato (tomando como estado patrón el valor de la energía libre del adsorbato en estado líquido) a la temperatura T de adsorción, en equilibrio con su vapor saturado a una presión P^0 [27].

Figura 3–9: Potencial de adsorción en la superficie de un sólido. A, Potencial de adsorción; V, Volumen de adsorbato [28]



La ecuación de Dubinin- Radushkevich está formulada como:

$$V = V_o \cdot \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \cdot \log^2 \left(\frac{P^0}{P} \right) \right] \quad (3.3)$$

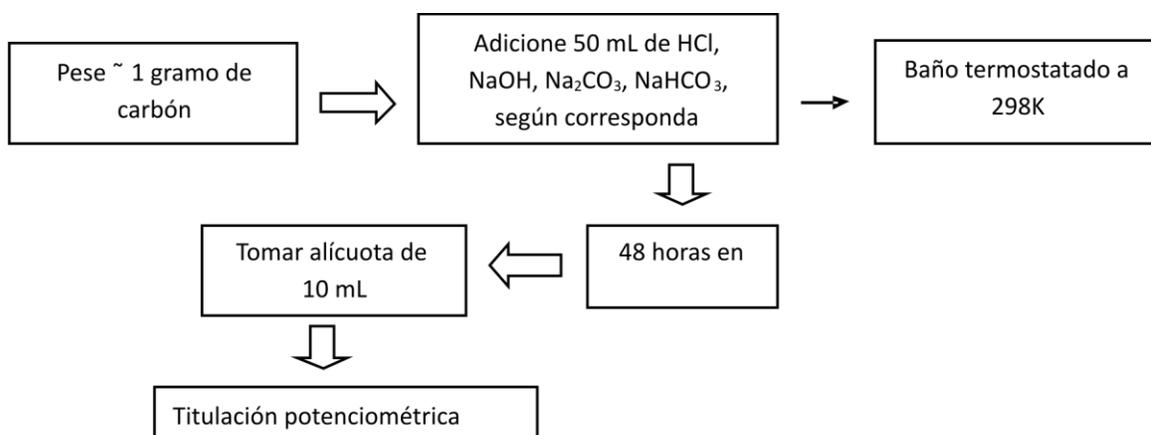
Donde, **V** es el volumen de gas adsorbido (como líquido) a la presión **P**, **Vo** es el volumen de microporos, **B** es una constante dependiente de la distribución de tamaño de poros y **β** es el coeficiente de afinidad que es característico del adsorbtivo. Una representación de **Log V** frente a **Log² (P⁰/P)** permite deducir el valor de **Vo** [26-28]. Los valores de **Eo** y **Vo** pueden obtenerse de la pendiente y el intercepto de la gráfica, respectivamente. Como la adsorción en los microporos ocurre a presiones relativas bajas, la linealidad de la ecuación sólo se cumple a presiones relativas inferiores a 0,1 – 0,2.

3.2.2 Grupos Funcionales

Con el objeto de determinar la cantidad y tipos de grupos oxigenados localizados sobre la superficie de los materiales carbonosos preparados, muestras de estos se sumergieron en soluciones de NaOH, Na₂CO₃, y NaHCO₃ 0.1 M. Las bases más utilizadas son NaHCO₃ (pKa=6,37), Na₂CO₃ (pKa=10,25), NaOH (pKa=15,74). De acuerdo con Boehm, los grupos carboxílicos, sólo son valorados por NaHCO₃, la diferencia entre la acidez valorada por NaHCO₃ y Na₂CO₃ corresponde con el contenido en lactonas, y los grupos fenólicos y los grupos carbonilos se obtienen de la diferencia entre la acidez registrada con NaOH y Na₂CO₃. Finalmente el ácido clorhídrico da una estimación de la basicidad total del material [29,30].

En la metodología propuesta, aproximadamente 100 mg del adsorbente se sumergieron en 25 mL de la solución, en recipientes plásticos de 50 mL; las soluciones se dejaron a 298 K, se agitaron de manera manual dos veces al día durante 48 horas; ocasionalmente se burbujeó N_2 sobre las soluciones con el objetivo de retirar el CO_2 atmosférico, finalmente se titularon alícuotas de 10 mL de las soluciones con ácido o base previamente estandarizados y se determinaron los miliequivalentes gramo por diferencia [29,30] (Figura 3-10).

Figura 3–10: Titulaciones de BOEHM



3.2.3 Determinación del Punto de Carga Cero-PCC

- Método de Titulación de Masas Noh y Schwarz [31]

Se pesaron cantidades de los materiales en un rango de 0,050 a 0,300 g, cada uno de los cuales se colocó en un frasco de vidrio de 50 mL y se le agregó 10 mL de solución de cloruro de sodio, $NaCl$ 0,1 N. Los frascos se taparon y se dejaron en agitación a temperatura constante de 298 K durante 48 horas, posteriormente se midió el pH de cada una de las disoluciones. El punto de carga cero se determinó como el pH al cual tiende la curva de pH en función de la masa de la muestra en la suspensión.

3.2.4 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva, que permite obtener información estructural de los materiales. Esta técnica fue importante para esclarecer la estructura del carbón, gracias a los trabajos de Hirsh, Diamond y Franklin [32-34].

Yoshizawa y colaboradores [34], han contribuido al estudio del proceso de activación de carbones. Ellos emplearon la metodología ideada por Hirsch y Diamond, de aplicar un análisis de Fourier a los difractogramas de los carbones. Mediante esta técnica del análisis de Fourier, se pueden estudiar parámetros estructurales del carbón, como el número de capas que componen los apilamientos de planos aromáticos y la fracción de estructura apilada, que es equivalente a la fracción de estructura cristalina. Yoshizawa y colaboradores denominaron a esta técnica mediante las siglas STAC-XRD, del inglés Análisis Generalizado de carbón por DRX (Standard analysis of coal by XRD) y la aplicaron al estudio de la activación física de residuos lignocelulósicos, de carbones minerales y a la activación química de carbones de diferentes rangos [34].

Como se mencionó en el capítulo 1, los carbones activados están compuestos por láminas aromáticas de un tamaño cercano a 1 nm, así como átomos de carbono desordenados. Estas láminas aromáticas se agrupan formando pilares de 2-3 capas que estructuran unos pequeños cristales dentro de la disposición carbonosa de la matriz, formando el componente cristalino de la microtextura de los carbones activados [32,33].

En esta metodología, los cálculos se realizaron sobre la banda debida a la difracción del plano 002 el grafito, calculando en primera instancia la intensidad teórica, definida como [34]

$$S = \frac{2S \sin \theta}{\lambda} \quad (3.4)$$

donde:

$$I_{002} = \frac{S}{F^2} (I_{\text{cor}} - I_{\text{b}}) \quad (3.5)$$

Es definido como distancia recíproca, I_{cor} son los datos de intensidad obtenidos experimentalmente, I_b es la intensidad de la línea base y F es el factor atómico de difusión [34].

Al calcular I_{002} se tienen datos de la intensidad corregidos con respecto a la línea base y el factor de difusión.

Posteriormente, a partir de los datos de I_{002} se calcula la distribución del número de capas aromáticas por apilamiento (N) y la fracción de estructura apilada (Ps).

El análisis para estimar la distribución de capas aromáticas (N) se realiza por medio de la transformada de Fourier:

$$P(u) = 2 \int_0^{\infty} \frac{I_{002} \cos 2 \pi u s ds}{f^2} \quad (3.6)$$

donde $P(u)$ llamada "Función de Patterson" describe la probabilidad de encontrar una capa a una distancia u a lo largo de una línea perpendicular al plano de las capas aromáticas. La ecuación 15 permite obtener la distribución de apilamiento al calcular la segunda derivada de los pesos de cada pico en la transformada (la función de Patterson). Luego, si $p(n)$ es el peso del n -ésimo pico en la transformada, la probabilidad $f(n)$, de encontrar un apilamiento dado con N capas ($N \geq 2$) se estima así:

$$f(n) = \frac{p(n) - 2p(n+1) + p(n+2)}{p(1) - p(2)} \quad (3.7)$$

La distribución de N , se obtiene y el valor promedio de N (\bar{N}) se calcula con la ecuación 28:

$$\bar{N} = \frac{\sum f(n)}{\sum \frac{f(n)}{n}} \quad (3.8)$$

La fracción de estructura apilada (Ps) está definida como la relación de átomos de carbono en las capas aromáticas apiladas con respecto a todos los átomos de carbono en la estructura de una muestra, y se calcula así:

$$P_{\text{S}}(\text{S}) = \frac{\text{SI}}{\text{SI}(1 - I_{\text{SP}}) + I_{\text{SP}}} \quad (3.9)$$

donde **SI** denota la razón de la intensidad en el máximo del pico 002 por encima de la línea base, con respecto a la intensidad total:

$$\text{SI} = \frac{I_{\text{m}} - I_{\text{a}}}{I_{\text{m}}} \quad (3.10)$$

donde I_{m} es la intensidad en el pico 002, y I_{a} es la intensidad por debajo de la línea base. I_{sp} se refiere a la intensidad debida a la componente cristalina de la difracción, es introducida al multiplicar por el valor de N la ecuación sugerida por Franklin para el máximo del pico de intensidad [34].

La difracción de rayos X de los materiales de carbón activado preparados se tomaron en un difractómetro de Rayos X usando radiación CuK α a 40 kV y 14 mA. Los carbones activados fueron macerados hasta obtener un polvo fino antes de realizar las mediciones con esta técnica. El polvo se colocó en un soporte para medir el espectro de rayos X, los datos se toman de $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ a una velocidad de $0,1^\circ (2\theta)$ por minuto.

3.2.5 Espectroscopia Infrarroja (DR-FTIR)

A las muestras se les realizó un análisis de espectroscopia infrarroja, para ello 0,1g de los carbones activados se trituraron y se mezclaron con bromuro de potasio (para remover efectos dispersores de los cristales grandes). Esta mezcla en polvo se comprime en una prensa de troquel mecánica para formar una pastilla translúcida a través de la cual puede pasar el rayo de luz del espectrómetro. Luego se lee en un equipo Thermo-Nicolet 6700 FT-IR [35].

3.2.6 Determinación de Ca, Zn y P presentes en los materiales carbonosos.

La cuantificación de Ca, Zn y P, se realizó para las muestras seleccionadas en cada serie.

➤ **Cuantificación de Calcio y zinc (Absorción atómica)**

Para la determinación del contenido de Calcio y Zinc presente en las estructuras carbonosas, se realizó un análisis por absorción atómica con la lámpara correspondiente. Para ello en un vaso de precipitados de 50 mL, se agregaron 0,05 g de la muestra a un tamaño de partícula (malla 400), y luego se añadieron 5 mL de HCl concentrado. Se dejó en calentamiento por aproximadamente una hora a una temperatura de 383 K. En ese momento se agregaron 2 mL de H₂SO₄ concentrado. Luego esta solución se llevó a un balón y se aforó a 100 mL. Se realizó una curva de calibración que se obtiene al utilizar estándares multielementales de concentraciones diferentes de calcio (1 ppm, 2 ppm, 3 ppm y 4 ppm) a partir del carbonato de calcio (CaCO₃) y zinc (0,09 ppm, 0,1 ppm, 0,3 ppm y 0,4 ppm) a partir de zinc metálico. Para las lecturas de las absorbancias se empleó un equipo de absorción atómica Analyst 300 – Perking Elmer. Norma ASTM D 3682-78 [36].

➤ **Cuantificación de Fósforo (método espectrofotométrico)**

El método se basa en la medición espectrofotométrica de la absorbancia o porcentaje de transmitancia del color amarillo, obtenido por la formación de un complejo de fósforo y vanadomolibdato. El color es proporcional a la cantidad de fósforo presente en la muestra. Para ello 0,3 g de carbón activado se sometieron a una digestión con 7,5 mL de HNO₃, y 5 mL de HCl, posteriormente se aforó a 50 mL. Se tomaron 10 mL de la mezcla de digestión, se adicionaron 20 mL del reactivo (vanadomolibdato) y se aforó a 100 mL, se agita y se deja en reposo a temperatura ambiente durante 10 minutos. La concentración de fosforo en las soluciones, se determinó con un equipo espectrofotométrico UV-VIS Milton Roy Co. Spectronic Genesys SN a 400 nm [36].

3.2.7 Calores Isostéricos de adsorción

El calor isostérico de adsorción es una propiedad termodinámica valiosa que proporciona información útil sobre la interacción entre el adsorbente y adsorbato, así como de la heterogeneidad energética de la superficie del adsorbente [36-38]. Sobre la base de la ecuación de Clausius-Clapeyron, el calor isostérico de adsorción ha sido determinado por Balathanigaimani et al [37] como:

$$\frac{q_{st}}{RT^2} = \left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right] * n_{ads} \quad (3-11)$$

donde q_{st} es el calor isostérico de adsorción, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, P es la presión y n_{ads} es la cantidad adsorbida. El calor isostérico corresponde a la energía liberada en un proceso de adsorción y depende de la temperatura y la cobertura de la superficie. En este trabajo, se emplearon las isotermas a diferentes temperaturas, para la determinación de la dependencia del calor isostérico con la concentración de adsorbato.

Para la determinación de los calores isostéricos de adsorción de CO₂, se realizaron isotermas de este gas a tres temperaturas: 263, 273 y 278K, sobre las dos muestras con mayor capacidad de adsorción de CO₂. Los análisis se hicieron en un sortómetro semiautomático Autosorb 3 B de Quantachome Instruments, con previa desgasificación a 573 K durante 3 horas.

3.2.8 Calorimetría de inmersión

La calorimetría de inmersión, es una técnica en la que se miden los efectos térmicos resultantes de sumergir un sólido en un solvente generalmente de tipo no-polar con el cual el sólido no presenta interacciones químicas. [39-43].

Cuando un sólido es sumergido en un líquido con el que no reacciona, una cantidad dada de calor se desarrolla. Este calor de inmersión se relaciona con la formación de una capa adsorbida de las moléculas de líquido sobre la superficie del sólido, acompañado con el mojado de la capa adsorbida. Los calores de inmersión de un sólido específico en

diferentes líquidos son usualmente diferentes; así, estarán relacionadas no solo el área superficial disponible al líquido sino también las interacciones específicas entre la superficie del sólido y el líquido de inmersión. Para sólidos con una química superficial similar, como el caso de los carbones activados, la medida de los calores de inmersión en líquidos con diferentes tamaños moleculares permite la valoración de la distribución del tamaño de los poros. [39-43].

La entalpía de inmersión ΔH_{imm} se define como el cambio de entalpía, a temperatura constante que se da cuando un sólido es sumergido en un líquido en el que no se disuelve ni reacciona. La entalpía de inmersión será proporcional a:

- La magnitud de la superficie sólida. Para un sistema sólido-líquido dado, la entalpía de inmersión se incrementa con el área superficial disponible.
- La naturaleza química del líquido y de la superficie del sólido. Las interacciones específicas entre la superficie del sólido y el líquido incrementan la entalpía de inmersión.
- La textura porosa del sólido. Cuando el líquido tiene un tamaño molecular muy cercano a las dimensiones de los poros, la interacción forzada puede aumentar la entalpía de inmersión; además, moléculas más grandes que algunos poros no podrán acceder determinadas superficies. [39-43].

Diversos métodos han sido usados, tanto físicos como químicos, para caracterizar los carbones activados. Uno de ellos es la microcalorimetría de inmersión. Dubinin demostró que, en un sólido microporoso, sin superficie externa, la entalpía de inmersión está dada por la siguiente expresión:

$$\Delta H_{imm} (T) = \int_0^1 q_{net} (T; \theta) d\theta \quad (3-12)$$

Donde q_{net} es el calor de adsorción.

Stoeckli y colaboradores, establecieron una relación entre la entalpía de diferentes tipos de carbones activados en diversos líquidos orgánicos y los parámetros obtenidos por la

adsorción de vapores de los mismos líquidos sobre el mismo sólido. En la ecuación de Stoeckli y Krahenbuehl [39]:

$$-\Delta H_{Imm} = \frac{\beta E_0 W_0 \sqrt{\pi(1 + \alpha T)}}{2V_m} \quad (3-13)$$

Donde β es el coeficiente de afinidad del adsorbato, E_0 , es la energía libre característica de la adsorción del vapor de referencia, W_0 , es el volumen total de microporos del sólido, α es el coeficiente de expansión térmica a temperatura T, y V_m es el volumen molar.

Cuando la ecuación anterior se aplica directamente a carbones que tienen una pequeña superficie externa, la entalpía experimental (ΔH_{exp}) también contiene una contribución debida a la superficie externa (S_{ext}), como lo explican Stoeckli – Bansal en la siguiente relación:

$$-\Delta H_{Exp} = -\Delta H_{Imm} + h_i S_{ext} \quad (3-14)$$

Donde h_i , es entalpía de inmersión específica de una superficie abierta no porosa. De la ecuación anterior, el área total puede ser calculada de esta forma [40-43]:

$$S_{Ext} = A_{Total} - A_{Microporos} \quad (3-15)$$

Stoeckli y colaboradores utilizan esta técnica para la caracterización de la estructura porosa de una amplia variedad de materiales carbonosos, como fibras de carbón activado y carbones activados; estudios relacionados evalúan el área superficial y la distribución de tamaños de poros, de los carbones activados tomando como referencia un negro de carbón no poroso asumiendo que la entalpía de inmersión por área superficial es proporcional a la superficie disponible al líquido de inmersión [39].

A todas las muestras se les realizó calorimetría de inmersión en agua y benceno para cuantificar el carácter hidrófobo/hidrófilo. Adicionalmente a dos muestras de partida que presentaron la mayor capacidad de adsorción de CO₂ se les realizó una distribución de tamaño de poro con los siguientes líquidos de mojado: diclorometano (0,33 nm), benceno (0,37 nm), hexano (0,43 nm) y α -pineno (0,70 nm). Adicionalmente a las muestras elegidas para funcionalización y a las modificadas se les realizó calorimetría de inmersión en

soluciones de HCl y NaOH 0,1 N. En la Tabla 3-3 se muestran algunas de las propiedades físicas de los líquidos de inmersión.

Tabla 3-3. Propiedades físicas de los líquidos de inmersión empleados.

Líquido de inmersión	L [nm]	M [g/mol]	P ₀ [mmHg]	ρ [g/cm ³]
Diclorometano	0,33	84,94	521	1,324
Benceno	0,37	78,11	117	0,879
Hexano	0,43	86,18	120	0,650
α-pineno	0,70	136,23	5.81	0,858

L: Dimensión molecular mínima

M: Peso molecular

P₀: Presión de saturación a 30 °C

ρ: Densidad

Para la determinación de las entalpías de inmersión, se pesaron alrededor de 100 mg de muestra y se colocaron en una ampolleta con pico frágil, la cual se acopló a un sistema de vidrio en el que se sometió el carbón activado a un vacío de 10^{-5} bar durante 4 h a dos temperaturas: para los materiales de partida a 523 K y para las muestras funcionalizadas a 423 K, tras el enfriamiento de la muestra, bajo vacío, se selló el bulbo con un soplete, posteriormente la muestra desgasificada se ensambló al calorímetro, se adicionaron entonces 8 mL de los solventes mencionados en una celda de acero inoxidable, y esta se colocó en el depósito principal de calor; a continuación se dejó estabilizar la temperatura del conjunto calorimétrico durante aproximadamente 1 hora, o el tiempo necesario para la estabilización del calorímetro, luego se realizó la inmersión de la muestra en la solución y se registraron los cambios térmicos resultantes hasta que se estabilizó nuevamente la línea de base, finalmente se registró un post-período durante 20 minutos. Se terminó con la experiencia de calibración eléctrica [39-43] (Figura 3-11 y 3-12).

Figura 3–11: Esquema del montaje de la muestra y la medida calorimétrica.

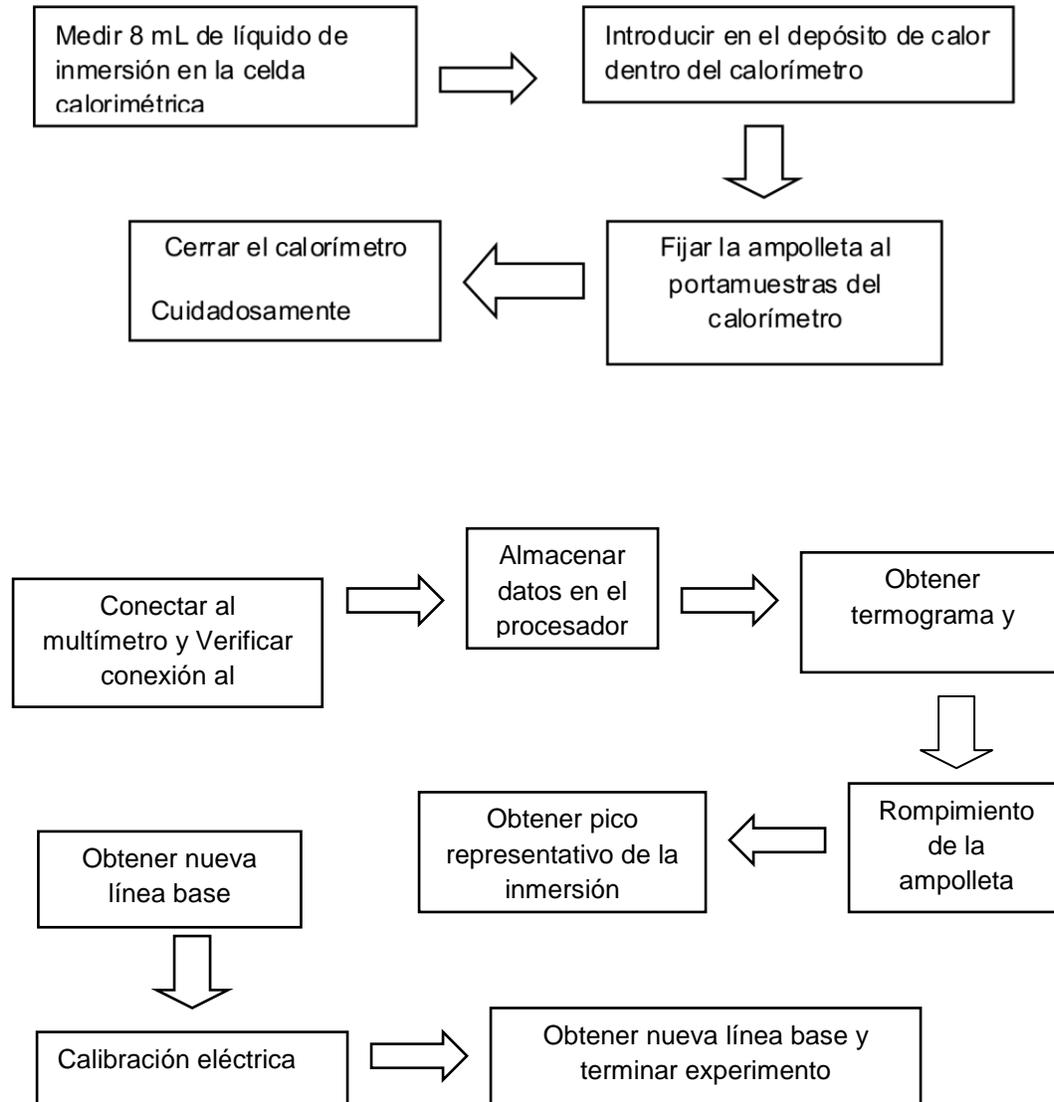


Figura 3–12: Calorímetro de Conducción de Calor Tipo Calvet.



3.2.9 Calorimetría de Adsorción

La calorimetría de adsorción es una técnica que permite determinar el calor generado cuando el sólido adsorbe la molécula de interés, este dato es de gran utilidad para el estudio del proceso de adsorción. Para ello se utiliza un microcalorímetro que permite medir simultáneamente la isoterma de adsorción, y el calor desarrollado en cada punto de la isoterma. Ya se ha visto anteriormente la manera como se obtiene la respuesta de calor, para obtener las isotermas de adsorción, es necesario conocer los volúmenes de inyección a través del procedimiento que se describe a continuación [44]:

Estos pasos permiten determinar la cantidad adsorbida por el método de disminución de la presión.

1. Se introduce un número de moléculas del adsorbato (puede ser nitrógeno, dióxido de carbono, etc.) dentro de la celda de reacción.
2. El adsorbato es distribuido en tres partes, fase gas, adsorción en las paredes, del sistema y adsorción en la muestra.
3. La presión de equilibrio con la muestra es comparada con la presión de equilibrio sin la muestra, a igual número de moléculas de adsorbato en la celda.
4. A través de la diferencia de presión, se puede calcular el número de moléculas adsorbidas.

5. Una vez determinada la cantidad adsorbida, se divide por la cantidad de sólido (adsorbente), para construir la isoterma de adsorción.

Para conocer el número de moléculas del adsorbato que debe ser introducido en el paso 1 descrito anteriormente:

Se introduce un número conocido de moléculas de adsorbato dentro de la celda de la muestra. Si se conoce el volumen, temperatura y presión, se puede calcular el número de moléculas de gas, asumiendo comportamiento ideal del gas.

Teniendo en cuenta la distribución del adsorbato en el sistema, como se describió en el paso 2, debe establecerse un volumen de calibración y uno de dosificación, con los cuales se pueda conocer la cantidad adsorbida.

Para conocer el volumen de calibración, un volumen desconocido puede ser determinado a través de la expansión de un gas desde un volumen, a otro, y midiendo la presión antes y después del equilibrio.

Para conocer el volumen de dosificación (V_{Dos}), debe llenarse los volúmenes de calibración (V_{Cal}) y dosificación, a la misma presión, teniendo entonces:

$$nRT = P_{\text{Cal}} V_{\text{Cal}} + P_{\text{Dos}} V_{\text{Dos}} \quad (3-16)$$

A través de una válvula que separa estos dos volúmenes, se ajusta la presión en el volumen de dosificación separado del volumen de calibración y por el uso de la válvula, se unen nuevamente los dos volúmenes hasta equilibrarlos. Donde,

$$nRT = P_{\text{fin}} (V_{\text{Cal}} + V_{\text{Dos}}) \quad (3-17)$$

Como n y T son constantes,

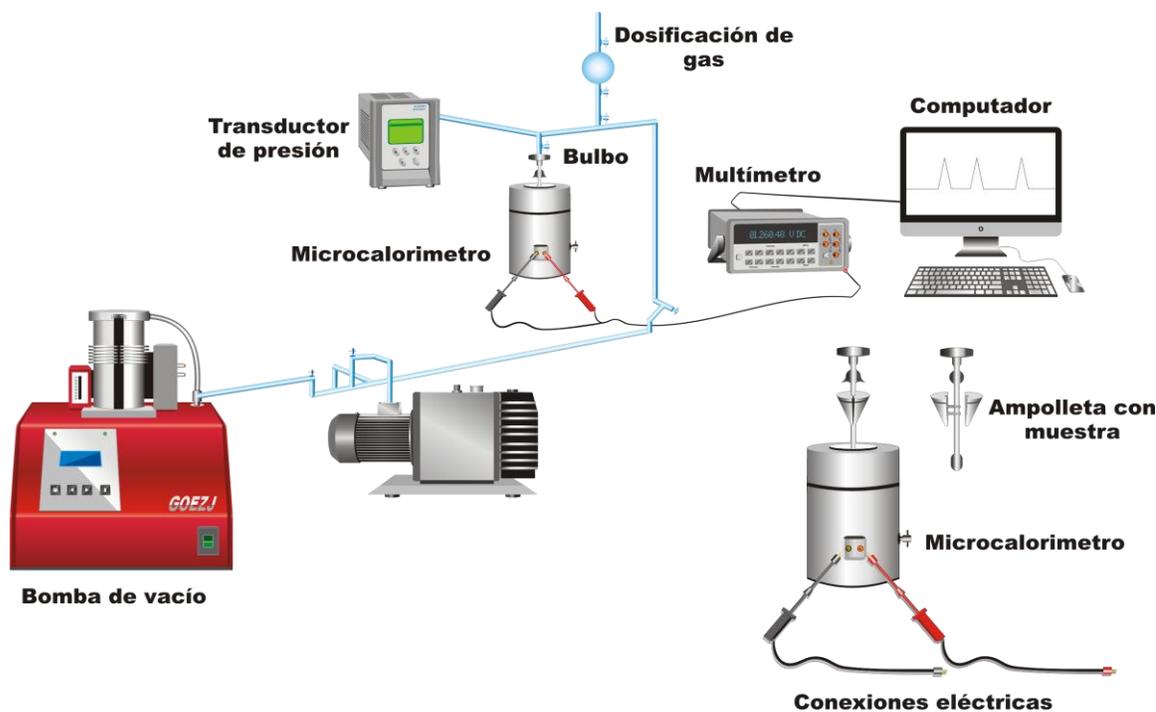
$$V_{\text{Dos}} = \frac{P_{\text{Cal}}}{P_{\text{fin}}} \frac{P_{\text{fin}}}{P_{\text{Dos}}} V_{\text{Cal}} \quad (3-18)$$

Entonces puede conocerse la cantidad adsorbida así:

$$n_{\text{ads}} = \frac{(P_{\text{Dos, antes}} - P_{\text{Dos, después}}) V_{\text{Dos}}}{RT} \quad (3-19)$$

Para la determinación de la entalpía de adsorción de las muestras en CO₂, se tomó en la celda una masa superior a 50 mg de carbón activado. Posteriormente las muestras se desgasificaron a dos temperaturas: para los materiales de partida a 523 K y para las muestras funcionalizadas a 423 K durante 24 horas, hasta que el sistema alcanzó una presión entre 10⁻⁵ -10⁻⁶ bar. Simultáneamente se dejó estabilizar la señal calorimétrica y se procedió a realizar inyecciones del adsorbato, para ello las válvulas conectadas a los cilindros de CO₂ se abrieron, permitiendo que el gas se inyectara en pequeñas cantidades en la celda. La presión en el sistema se mide a través de manómetros. Después de esto, la válvula que separa el compartimiento de la celda de la muestra, se abre y se mide la presión cuando se establece el equilibrio [45], se registró el cambio en la presión y el potencial (Figura 3-13).

Figura 3–13: Equipo para la determinación de la calorimetría de adsorción.



3.2.10 Estudios de adsorción de CO₂

➤ **Isotermas de Adsorción a baja presión a 263, 273, 278K**

Los estudios de adsorción de dióxido de carbono a baja presión se realizaron en un instrumento volumétrico de adsorción a tres temperaturas: 263, 273, 278 K hasta una presión de 1 bar. Se empleó un sortómetro semiautomático Autosorb 3B de Quantachrome Instruments. Inicialmente las muestras fueron desgasificadas, a dos temperaturas: para los materiales de partida a 523 K y para las muestras funcionalizadas a 423 K, durante 24 horas alcanzando una presión de $1,31 \times 10^{-6}$ bar en el sistema.

➤ **Isotermas de Adsorción de CO₂ a altas presiones y a 298K**

Los estudios de adsorción de dióxido de carbono a alta presión se realizaron, para las muestras con mayor capacidad de adsorción de CO₂, en un instrumento volumétrico de adsorción a una temperatura de 298K, hasta una presión de 45 bar. Estos ensayos se realizaron en un equipo de construcción local (Figura 3-14) en el Laboratorio de Materiales Avanzados de la Universidad de Alicante en España. Inicialmente se realizó alto vacío en el equipo incluyendo la ampolleta que contiene la muestra, mediante el uso de un sistema de bombas, durante toda la noche. De esta manera, se alcanzó una presión de $1,31 \times 10^{-9}$ bar en el sistema, permitiendo que los materiales carbonosos sean evacuados antes de los experimentos de adsorción, posteriormente, las válvulas conectadas con los cilindros de CO₂ se abren, permitiendo que el gas sea inyectado en pequeñas cantidades en el compartimiento de introducción. La presión en el sistema se mide a través de tres manómetros (manómetro 1: rango 0-121,31x10⁻³ bar, Manómetro 2: rango de 1-60 bar). Después de esto, la válvula que separa el compartimiento de la celda de la muestra, se abre y se mide la presión cuando se establece el equilibrio [46].

Figura 3–14: Equipo de adsorción a alta presión.

3.2.11 Cinética de adsorción

Para la determinación de las cinéticas de adsorción, de las muestras seleccionadas, se usó el equipo Autosorb 3B Quantachrome Instruments. El procedimiento que se siguió con las muestras fue el mismo que se describió en el apartado 3.2.10. Se registró el tiempo de equilibrio en cada punto de la isoterma y se usaron las cantidades adsorbidas para los cálculos cinéticos.

3.2.12 Análisis de resultados

Como se prepararon muestras con cuatro concentraciones de ácido fosfórico, cloruro de zinc y cloruro de calcio para materiales carbonosos de tipo granular y monolítico se obtuvieron un total de 24 muestras, se hizo triplicado de aquellas de menor y mayor concentración en cada serie, sobre las cuales se llevó a cabo las caracterizaciones propuestas. Una vez se tuvieron los resultados se aplicó el método de análisis de varianza, para conocer si los factores que intervienen en la preparación de los materiales carbonosos producen resultados significativamente diferentes en la variable de ensayo [47]. El diseño más simple para comparar los resultados promedios de varias réplicas es el de bloque, que usado en el laboratorio, para muestras pequeñas, se convierte en la replicación de los tratamientos; la diferencia entre éstos es independiente por completo de cualquier diferencia en bloques.

Bibliografía

1. Nakagawa, Y.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez Reinoso, F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H₃PO₄ and ZnCl₂. *Micropor Mesopor Mat.* 2007. **103**(1-3): 29-34.
2. Thiruvengkatachari, R.; Su, S.; An, H.; Xiang Yu, X.). Post combustion CO₂ capture by carbon fibre monolithic adsorbents. *Prog Energ Combust.* 2009. **35**(5): 438–455.
3. Vargas, D.P.; Giraldo, L.; Ladino, Y.; Moreno, J.C. Síntesis y caracterización de monolitos de carbón activado utilizando como precursor cáscara de coco. *Afinidad.* 2009. **66**(539): 38-43.
4. Juárez-Galán, J.M.; Silvestre-Albero, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. Synthesis of activated carbon with highly developed “mesoporosity”. *Micropor Mesopor Mat.* 2009. **117**(1-2): 519–521.
5. Rodríguez-Reinoso, F.; Almansa, C.; Molina-Sabio, M. Patente: 2,165,784. 2004.
6. Rodríguez-Reinoso, F.; Almansa, C.; Molina-Sabio, M. Adsorption of methane into ZnCl₂ activated carbon derived disc. *Micropor Mesopor Mat.* 2004. **76**(1-3): 185-191.
7. Ubago-Pérez, R.; Carrasco-Marín, F.; Fairén- Jiménez, D.; Moreno-Castilla, C. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Micropor Mesopor Mat.* 2006. **92**(1-3): 64-70.
8. Fedepalma. “La palma de aceite”. {En línea}. {6 julio de 2012} disponible en: <http://portal.fedepalma.org/palma.htm>.
9. Álvarez, P.; Santamaría, R.; Blanco, C.; Granda, M. Thermal degradation of lignocellulosic materials treated with several acids. *J. Anal Appl Pyrol.* 2005. **74**(1-2):337-343.
10. Gray, M.L.; Soong, Y.; Champagnea, K.J.; Baltrus, John.; Stevens, R.W.; Toochinda, P.; Chuangb, S.S.C. CO₂ capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents. *Sep Purif Technol.* 2004. **35**: 31–36.
11. Zhu, J.; Yang, J.; Deng, B. Enhanced mercury ion adsorption by amine-modified activated carbon. *J. Hazard Mat.* 2009. **166**(2-3): 866–872.
12. Thote, J.A.; Iyer, K.S.; Chatti, R.; Labhsetwar. N.K.; Biniwale, R.B.; Rayalu, S.S. In situ nitrogen enriched carbon for carbon dioxide capture. *Carbon.* 2010. **48**(2): 396 –402.

13. Plaza, M.G.; Pevida, C.; Arias, B.; Feroso, J.; Rubiera, F.; Pis, J.J. CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel*. 2007. **86**(14): 2204–2212.
14. Pirngrube, G.D.; Cassiano-Gaspar, S.; Louret, S.; Chaumonnot, A.; Delfort, B. Amines immobilized on a solid support for postcombustion CO₂ capture—A preliminary analysis of the performance in a VSA or TSA process based on the adsorption isotherms and kinetic data. *Energ Proced*. 2009. **1**(1): 1335-1342.
15. Plaza, M.G.; García, S.; Rubiera, F.; Pis, J.J.; Pevida, C. Evaluation of ammonia modified and conventionally activated biomass based carbons as CO₂ adsorbents in postcombustion conditions. 2011. *Sep Purif Technol*. 2011. **80**(1): 96–104.
16. Przepiórski, J.; Skrodzewicz, M.; Morawski, A.W. High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO₂ adsorption. *Appl Surf Sci*. 2004. **225**(1-4): 235–242.
17. Boudoua, J.P.; Chehimib, M.; Broniekc, E.; Siemieniewskac, T.; Bimerd, J. Adsorption of H₂S or SO₂ on an activated carbon cloth modified by ammonia treatment. *Carbon*. 2003. **41**(10): 1999–2007.
18. Plaza, M.G.; Pevida, C.; Arias, B.; Feroso, J.; Rubiera, F.; Pis, J.J. A comparison of two methods for producing CO₂ capture adsorbents. *Energ Proced*. 2009. **1**(1): 1107-1113.
19. Arenillas, A.; Rubiera, F.; Parra, J.B.; Ania, C.O.; Pis, J.J. Surface modification of low cost carbons for their application in the environmental protection. *Appl Surf Sci*. 2005. **252**(3): 619–624.
20. Pevida, C.; Plaza, M.G.; Arias, B.; Feroso, J.; Rubiera, F., Pis, J.J. Surface modification of activated carbons for CO₂ capture. *Appl Surf Sci*. 2008. **254**(22): 7165–7172
21. ASTM-D 2867-04, Test Methods for Moisture in Activated Carbon. 2004.
22. ASTM D 2866 Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. 2004.
23. ASTM D 5832. Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activate Carbon. 2003.
24. Condon J.B. Measuring the Phisorption Isotherm. En: Surface Area and porosity. Determination by Phisorption. Elsevier, 2006, Pp 29-44.
25. Garrido, J.; Linares-Solano, A.; Martín-Martinez, J. M.; Molina-Sabio, M.; Rodriguez-Reinoso, F.; Torregrosa, R. Use of N₂ vs. CO₂ in the Characterization of Activated Carbons. *Langmuir*. 1987. **3**(1): 76-81

26. Brunauer, S.; Emmet, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938. **60**: 309–319.
27. Martín, M.J. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante (Publicaciones), Alicante. España. 1988. Pp. 27-30.
28. Yoshiteru Nakagawa. Adsorción de metano en carbones activados con ácido fosfórico y cloruro de zinc. Tesis Doctoral. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante- Alicante, 2008. España.
29. I. Salome.; Bandosz T. J. Surface chemistry of activated carbons combining the results of TDP, Boehm and Potenciometric Titrations. *J Colloid Interf Sci.* 2001. **240**: 252-288.
30. Boehm, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon.* 2002. **40**(2):145-149.
31. Noh, J.S.; Schwarz, J.A. Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons. *Carbon.* 1990. **28**(5): 675-682.
32. Diamond. R. X-Ray studies of some carbonized coals. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 1960. **252**(1008): 193-223.
33. Hirsch, P.B. X-Ray scattering from coals. *Math Phys Sci.* 1954. **226**(1165): 143-169 1954.
34. Yoshizawa, N.; Maruyama, K.; Yamada, Y.; Zielinska, B. M. XRD evaluation of CO₂ activation process of coal and coconut shell based carbons. *Fuel.* 2000. **79**(12): 1461-1466.
35. Kohl, S.; Drochner, A.; Vogel, H. Quantification of oxygen surface groups on carbon materials via diffuse reflectance FT-IR spectroscopy and temperature programmed desorption. *Catal Today.* 2010. **150**(1-2): 67-70.
36. Balathanigaimani, M.S.; Lee, M.J.; Shim, W.G.; Lee, J.W.; Moon, H. Charge and discharge of methane on phenol-based carbon monolith. *Adsorption.* 2008a. **14**(4-5): 525-532.
37. Balathanigaimani, M.S.; Shim, W.G.; Lee, J.W.; Park, K.H.; Moon, H. Effects of structural and surface energetic heterogeneity properties of novel corn grain-based activated carbons on dye adsorption. *Micropor Mesopor Mat.* 2009b. **118**(1-3): 232-238.
38. Hernández-Huesca, R.; Aguilar-Armenta, G. Calores isostéricos de adsorción de CO₂ en zeolitas naturales mexicanas. *Rev Sociedad Química de México.* 2002. **46**(2): 109-114.

39. Stoeckli, F.; Centeno, T.A.; Donnet, J.B.; Pusset, N.; Papirer, E. (1995). Characterization of industrial activated carbons by adsorption and immersion techniques and by STM. *Fuel*. 1995. **74**(11): 1582-1588.
40. Menendez, J. A. On the use of calorimetric techniques for the characterization of carbons: A brief review. *Thermochim Acta*. 1998. **312**(1): 79-86.
41. Giraldo, L.; Moreno, J.C. Determination of the Immersion Enthalpy of activated carbon by Microcalorimetry of the Heat Conduction. *Instrum Sci Technol*. 2000. **28**(2): 171-178.
42. Stoeckli, F.; Centeno, T.A. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon*. 1997. **35**(8): 1097-1100.
43. Silvestre-Albeiro, J.; Gómez, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Characterization of microporous solids by Immersion calorimetry. *Colloid Surface A*. 2001. **187-188**: 151-165.
44. García, V. Diseño, construcción y puesta a punto de un micro calorímetro de adsorción. Universidad de San Luis. Argentina. Tesis de Maestría. 2009.
45. Wahby, A.; Ramos-Fernández, J.M.; Martínez-Escandell, M.; Sepúlveda-Escribano, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. High-Surface-Area Carbon Molecular Sieves for Selective CO₂ Adsorption. *ChemSusChem*. 2010. **3**(8): 974–981.
46. Giraldo, L.; Moreno, J.C. Synthesis of Activated Carbon Honeycomb Monoliths under Different Conditions of the Adsorption of Methane. *Adsorpt Sci Technol*. 2009. **27**(3): 254-265.
47. Bauer, E. L. Manual de estadística para químicos. Capítulo 3: Diseño experimental y análisis de varianza. Ed. Alhambra. Madrid. 1974. P.p 30-34.

4. Capítulo 4. Características texturales de los materiales carbonosos

En este capítulo se presentan y se discuten las características de los materiales carbonosos de partida, que se obtienen mediante las técnicas de: análisis proximal, adsorción de gases y Rayos X. El objetivo de este capítulo es analizar los cambios producidos en los parámetros texturales de los materiales con respecto al agente activante empleado en cada caso. Finalmente se muestran las correlaciones entre los datos obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización mencionadas.

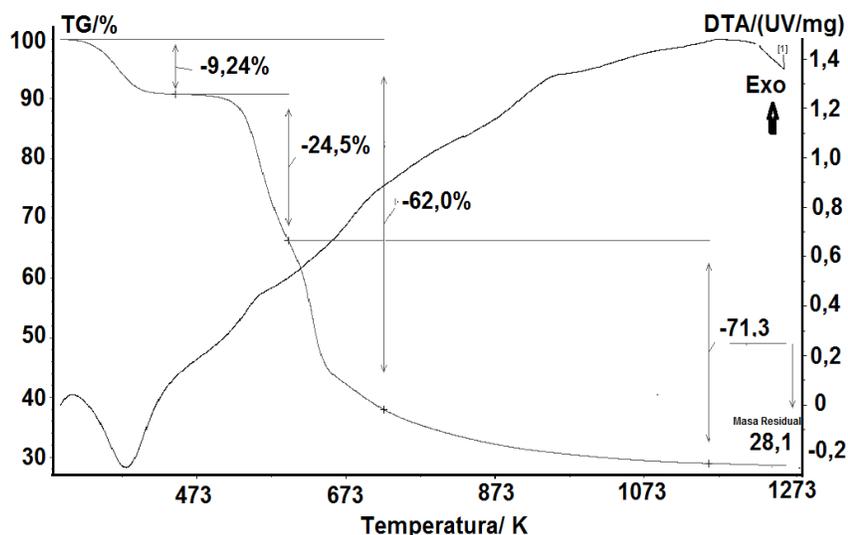
4.1 Análisis termogravimétrico (TGA) material precursor

La Figura 4-1 presenta el análisis termogravimétrico, TGA, obtenido para el precursor Cuesco de Palma que se empleó en este estudio. Se puede ver que hay una pérdida de masa inicial del 9,24%, que se relaciona con la eliminación de la humedad contenida en la muestra, en este intervalo de temperatura además de la humedad también se remueven compuestos volátiles, los cuales son arrastrados por el flujo de vapor de agua que sale de la biomasa durante el proceso de evaporación [1-3].

A temperaturas superiores a 473 K la pendiente del registro termogravimétrico cambia de forma significativa, indicando el comienzo del proceso de carbonización provocado por el desprendimiento de los compuestos volátiles, en 578 K se ha perdido un 24,5 % en masa. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 473-673 K se establece una pérdida creciente de los constituyentes del material que se desprenden de la estructura

amorfa, con mayor facilidad por los efectos de la temperatura. Entre 603-723 K se producen los valores máximos de pérdida de masa, obteniéndose un residuo sólido prácticamente sin volátiles, pero aún con un grado incompleto de carbonización en el interior de las muestras, en este rango de temperatura se produce la pérdida de masa principal del 62,0% que puede ser consecuencia del proceso de degradación térmica de la celulosa la cual ocurre en dos etapas: en la primera se observa una reducción del tamaño de cadena debido a la ruptura de enlaces con la generación de radicales libres, grupos carboxílicos y carbonilos, así como la formación de carbón, mientras que la segunda incluye la depolimerización de la celulosa por ruptura de las unidades glucosídicas y la formación de levoglucosano, la descomposición por encima de 683 K se atribuye a la degradación de la celulosa y la lignina, principales componentes de los materiales lignocelulósicos [1,2] y que coincide con la zona de flujo máximo de calor; la pérdida de peso con respecto a la masa inicial continúa, pero esta vez de forma muy suave hasta altas temperaturas. En un posterior intervalo de temperatura superior a los 723 K ocurre otro cambio en la pendiente del registro termogravimétrico. Entre 723 y 1153 K hay una pérdida de masa del 71,3% y en el intervalo de 1153 a 1273 K la masa restante es del 28,1%. El contenido de carbono fijo en el producto residual carbonizado se incrementa con el aumento de la temperatura, obteniéndose un sólido poroso. La observación del registro termogravimétrico correspondiente (Figura 4-1) permite afirmar que a temperaturas de pirolisis entre 723-773 K se originarán carbonizados de condiciones adecuadas para la posterior síntesis de adsorbentes [3-6], es recomendable el empleo de bajas velocidades de calentamiento para evitar daños morfológicos drásticos durante el proceso de pirolisis y posterior activación. El termograma obtenido en este estudio es similar al reportado en el trabajo de Wan et. al [7] en el que usó este precursor para la obtención de carbón activado

Figura 4–1: Termograma Cuesco de Palma Africana empleado en este trabajo.



4.2 Análisis proximal

En la Tabla 4-1 se presentan los resultados obtenidos para el análisis proximal del material crudo y de las muestras originales.

El análisis proximal que se realizó para el Cuesco de Palma Africana indica que este material comparado con otros residuos lignocelulósicos presenta un contenido de carbono fijo adecuado y un bajo contenido de cenizas, evidenciando que es un material precursor apropiado para la producción de carbón activado [8]. Los valores obtenidos para los parámetros de análisis próximo son similares a los reportados por Guo and Lua [9] para este precursor. Adicionalmente esta materia prima presenta gran abundancia en nuestro país y una dureza conveniente para el proceso de carbonización.

De manera general se observa que los materiales carbonosos preparados presentan un porcentaje de humedad entre 7,7-10,6%, los contenidos de humedad están relacionados con la capacidad que tienen los carbones para establecer interacciones con la molécula de agua, este parámetro está relacionado con los grupos superficiales presentes y se debe principalmente a las condiciones ambientales y de almacenamiento de los carbones activados, cabe resaltar que estos valores se utilizan para reportar los resultados del

resto del análisis próximo en base seca. Por su parte los contenidos de materia volátil para las muestras oscilan entre 15,5-39,1%, en todas las series preparadas se observa que con el aumento de este parámetro disminuye el rendimiento del proceso ya que hay menos masa residual disponible para la carbonización. Estos materiales tienen un contenido de carbono fijo entre 50,1-69,6%, el cual presenta una relación con el porcentaje de rendimiento (el porcentaje de rendimiento se refiere a la diferencia en peso obtenida del material activado después del carbonizado y del lavado, con respecto al peso inicial), es evidente que entre mayor es el contenido de carbono fijo en las muestras el rendimiento del proceso se favorece en cada serie. El porcentaje de cenizas está entre 1,0-4,6%, es importante resaltar que estos valores no son altos, con respecto a otros estudios de materiales lignocelulósicos, en los que se reporta un contenido de cenizas entre 7-26% [10-12]. Es recomendable que los materiales carbonosos presenten bajos contenidos de compuestos inorgánicos ya que estos afectan considerablemente el proceso de adsorción y por lo tanto la efectividad del carbón en aplicaciones específicas.

El comportamiento de los diferentes parámetros del análisis proximal, para los carbones activados que se prepararon, es coherente con los reportados en otros estudios de producción de carbón activado a partir de materiales lignocelulósicos [5,8].

Tabla 4-1. Análisis proximal de las muestras obtenidas.

a) Precursor y Muestras H₃PO₄

Muestra	Análisis proximal % en peso				
	%Humedad	%Materia volátil ^(a)	%Cenizas ^(a)	%Carbono fijo ^(b)	Rendimiento
Cuesco de palma	11,0	72,0	1,0	16,0	---0---
CAGP32	9,1	23,5	3,5	63,9	45,3
CAGP36	9,4	22,2	3,8	64,6	46,6
CAGP40	9,8	21,2	3,6	65,4	47,8
CAGP48	10,1	17,1	3,2	69,6	51,2
MP32	8,3	26,2	4,1	61,4	43,3
MP36	8,3	25,7	4,6	61,2	44,4
MP40	8,5	25,2	4,5	61,8	45,1
MP48	9,0	23,6	4,2	63,2	49,7

(a) Base seca, (b) calculado por diferencia.

b) Muestras ZnCl₂

Muestra	Análisis proximal % en peso				
	Humedad	Materia volátil ^(a)	Cenizas ^(a)	Carbono fijo ^(b)	Rendimiento
CAGZn32	8,3	24,9	1,8	65,0	40,9
CAGZn36	8,8	26,4	1,6	63,2	39,5
CAGZn40	9,0	25,7	1,5	63,8	38,3
CAGZn48	7,7	36,3	1,7	54,3	37,9
MZn32	8,1	34,9	1,4	55,6	38,5
MZn36	8,4	32,6	1,3	57,6	40,2
MZn40	8,8	32,4	1,3	57,5	41,7
MZn48	9,1	29,4	1,0	60,5	42,1

(a) Base seca, (b) calculado por diferencia.

c) Muestras CaCl₂

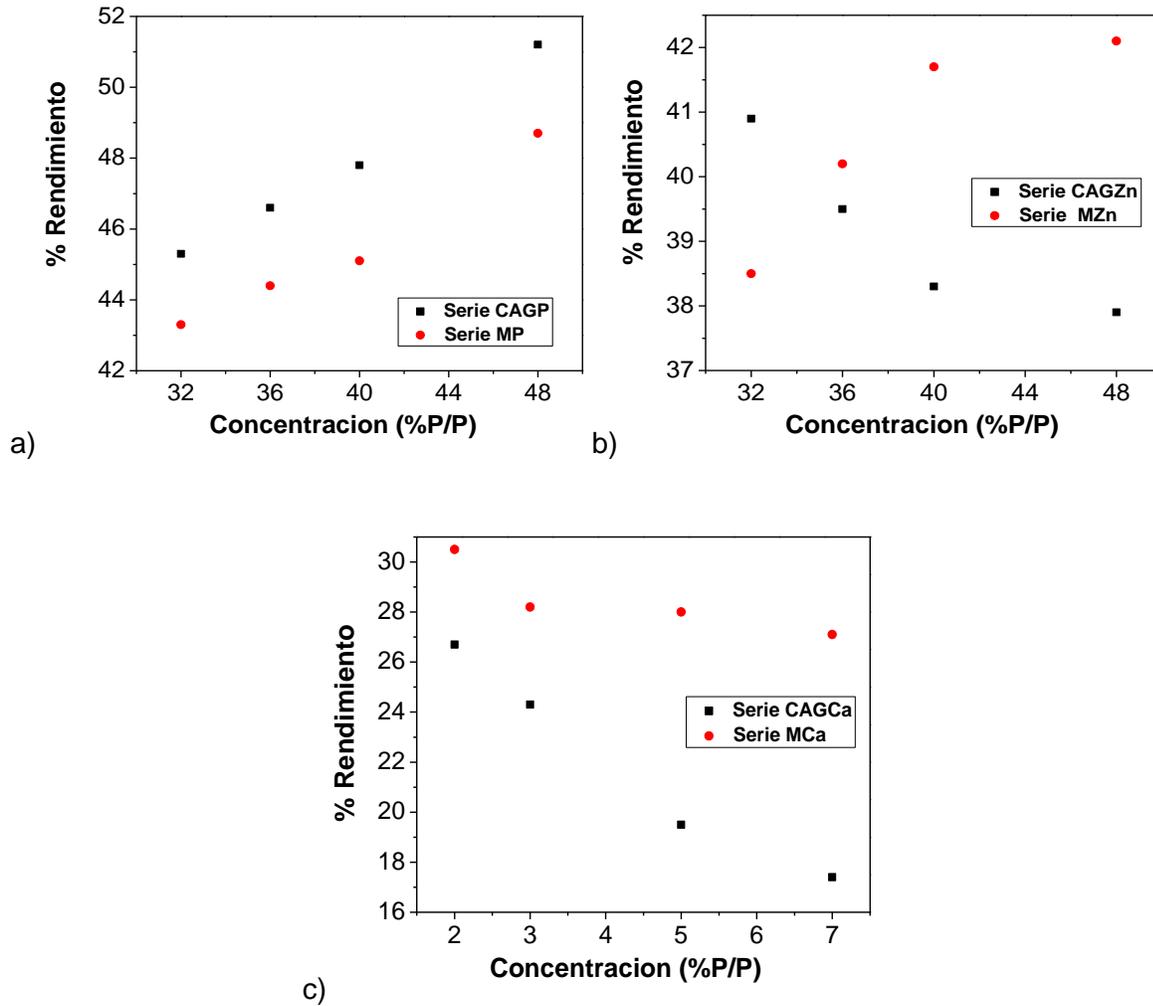
Muestra	Análisis proximal % en peso				
	Humedad	Materia volátil ^(a)	Cenizas ^(a)	Carbono fijo ^(b)	Rendimiento
CAGCa2	8,5	34,6	2,6	54,3	26,7
CAGCa3	8,7	35,6	2,8	52,9	24,3
CAGCa5	8,6	38,0	3,3	50,1	19,5
CAGCa7	8,5	39,1	2,2	50,2	17,4
MCa2	10,6	15,5	3,6	70,3	30,5
MCa3	9,8	22,7	3,4	64,1	28,2
MCa5	9,7	23,6	3,3	63,4	28,0
MCa7	8,8	26,6	3,8	60,8	27,1

(a) Base seca, (b) calculado por diferencia.

Los rendimientos obtenidos en esta investigación se encuentran entre 17,4-51,2% y son semejantes a los alcanzados en trabajos similares en los que este parámetro fluctúa entre 23%-50% [9,13,14]. En la Figura 4-2 se observa que dichos rendimientos están relacionados con el tipo de agente activante empleado, organizándose de la siguiente manera: H₃PO₄>ZnCl₂>CaCl₂. En las muestras granulares y monolíticas preparadas empleando como activante H₃PO₄ (Figura 4-2a), el rendimiento del proceso aumenta con la concentración del agente este comportamiento es comparable con el reportado por otros autores que afirman que gracias a la naturaleza deshidratante del H₃PO₄ este logra inhibir en mayor proporción la pérdida de material volátil, que los otros activantes, debido a que los productos de las reacciones de deshidratación, degradación y condensación de los biopolímeros fraccionados no escapan a bajas temperaturas sino que se retienen y se incorporan a la estructura sólida final mediante reacciones de entrecruzamiento y de

combinación con especies orgánicas para formar uniones fosfato o polifosfato que conectan los fragmentos de biopolímeros, lo que explica el elevado rendimiento del proceso y su aumento con la concentración del ácido. En la Figura 4-2b se observan dos comportamientos en los materiales carbonosos preparados usando $ZnCl_2$, en esta serie para los carbones granulares, el rendimiento del proceso disminuye con el aumento en la concentración del activante, dicha tendencia probablemente puede atribuirse a que durante la activación con $ZnCl_2$, la mínima pérdida de peso producida durante la impregnación y la carbonización ocurre a concentraciones bajas ya que la pequeña cantidad de cloruro de Zinc se puede distribuir de modo uniforme en el precursor con una gran dispersión en el interior de las partículas dando lugar a carbones activados, después de un exhaustivo lavado con ácido, con una microporosidad uniforme y poca macroporosidad. Pero a concentraciones más elevadas, la hidrólisis y el hinchamiento se acentúan, el cloruro de Zinc no se puede distribuir uniformemente en el interior de las partículas, y aumenta la liberación de material volátil. Por el contrario en los monolitos se presenta un incremento del rendimiento, que puede estar asociado al proceso de prensado y a la reducción del espacio inter-partícula el cual se facilita con el incremento en la concentración del activante, generando alquitranes que actúan como aglomerantes disminuyendo la salida de materia volátil y aumentando así el rendimiento del proceso [9,13]. En el caso de las muestras carbonosas preparadas empleando $CaCl_2$, el rendimiento disminuye con el aumento del activante debido a que la acción catalítica de este aumenta con la concentración y por lo tanto una mayor cantidad de material se remueve de la matriz de los carbones finales.

Figura 4–2: Rendimiento del proceso de obtención en función de la concentración de los agentes activantes empleados. a). Series CAGP y MP, b) Series CAGZn y MZn y c) CAGCa y MCa.

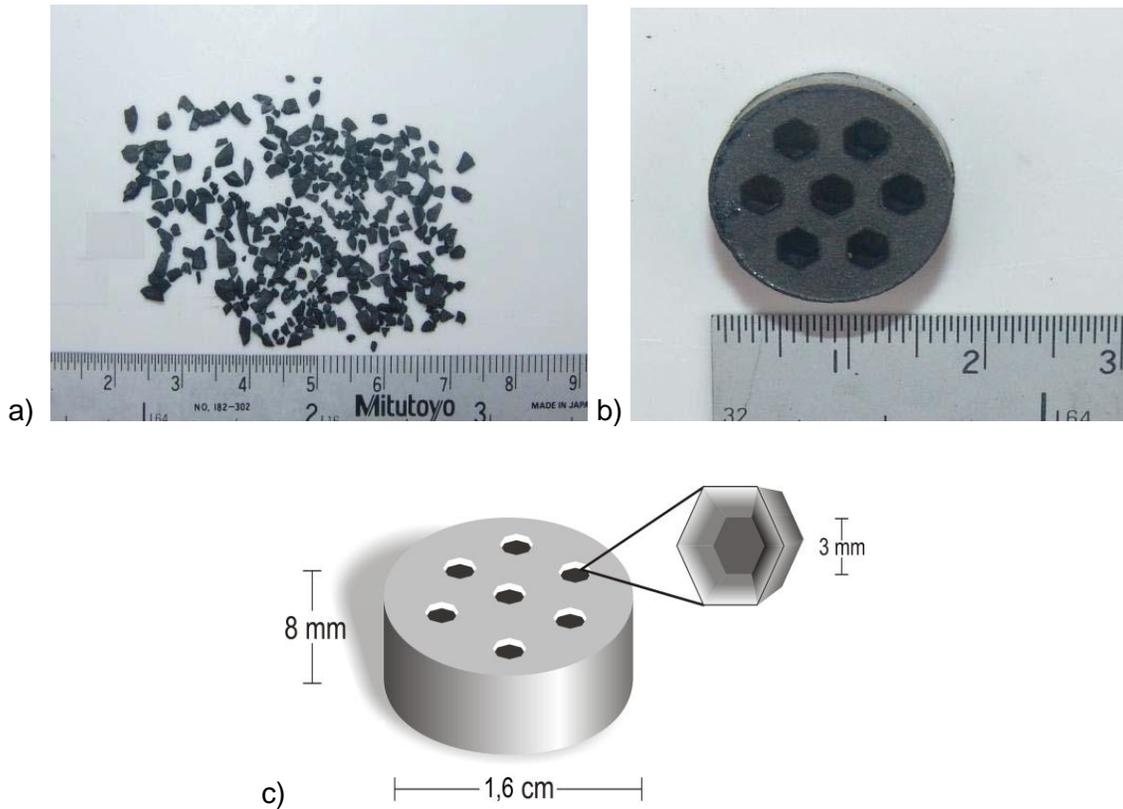


4.3 Apariencia de los materiales carbonosos

En la Figura 4-3 se muestran los materiales obtenidos en el estudio, los carbones activados de tipo granular tienen un tamaño entre 3-4 mm, los monolitos tipo honeycomb (panel) tienen un diámetro externo de alrededor de 1,6 cm, una altura de 8 mm y están atravesados longitudinalmente por seis canales hexagonales paralelos de 3 mm cada

uno. Se eligió la morfología hexagonal para los canales transversales, debido a que se ha determinado que los monolitos con canales hexagonales presentan mayores coeficientes de transferencia de masa interna y externa, junto con una menor caída de presión al paso de los gases, con respecto a los canales cuadrados, lo cual facilita el proceso de difusión del gas dentro del sólido [15].

Figura 4–3: Materiales carbonosos obtenidos: (a) Carbón activado granular y (b, c) Monolitos de carbón activado.



4.4 Adsorción de gases

4.4.1 Características texturales

Las características texturales de los diferentes materiales carbonosos se determinaron mediante fisiadsorción de N_2 a 77 K y de CO_2 a 273K.

En la Figura 4-4 se muestran las isotermas de adsorción para todos los materiales carbonosos originales. Como se observa en las Figuras 4-4a y 4-4b los materiales

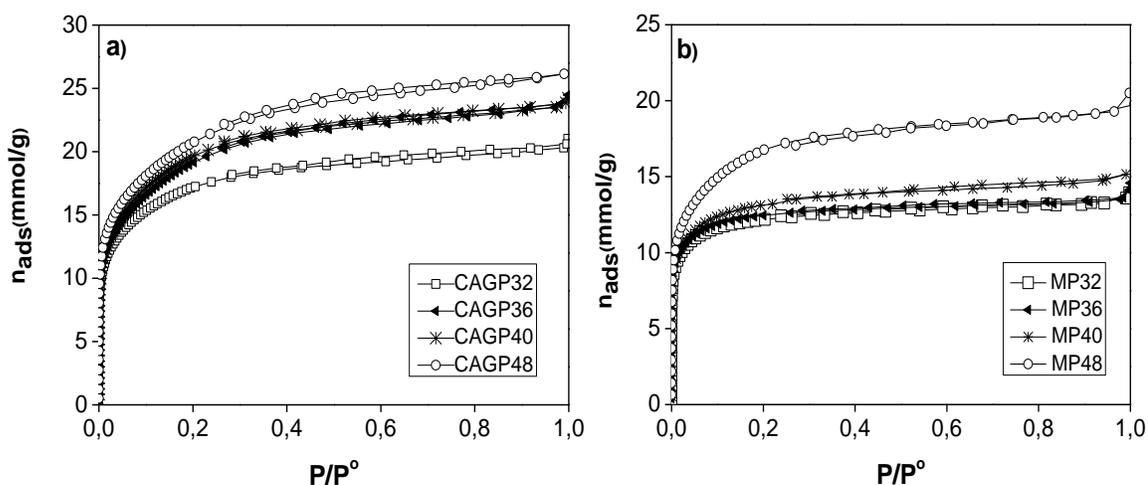
preparados usando como agente activante ácido fosfórico son microporosos con un moderado desarrollo de mesoporosidad, las isothermas obtenidas son tipo I según la clasificación de la IUPAC [16], la serie CAGP presenta un codo abierto a bajas presiones relativas ($P/P^0 < 0,1$), indicando una amplia distribución de tamaño de poro en las muestras, mientras que la serie MP presenta un codo cerrado característico de materiales con porosidad estrecha, exceptuando la muestra MP48 en la que se observa un ensanchamiento de los poros. Para las series CAGP y MP, el incremento en la concentración ácido fosfórico genera un aumento en la capacidad de adsorción de nitrógeno y a la vez un ensanchamiento en el codo de las isothermas que indica el desarrollo de microporos junto con el desarrollo de mesoporos en la matriz carbonosa [17] evidenciado por la presencia de una pendiente importante en las isothermas de adsorción de nitrógeno por encima de $P/P^0 \sim 0,2$.

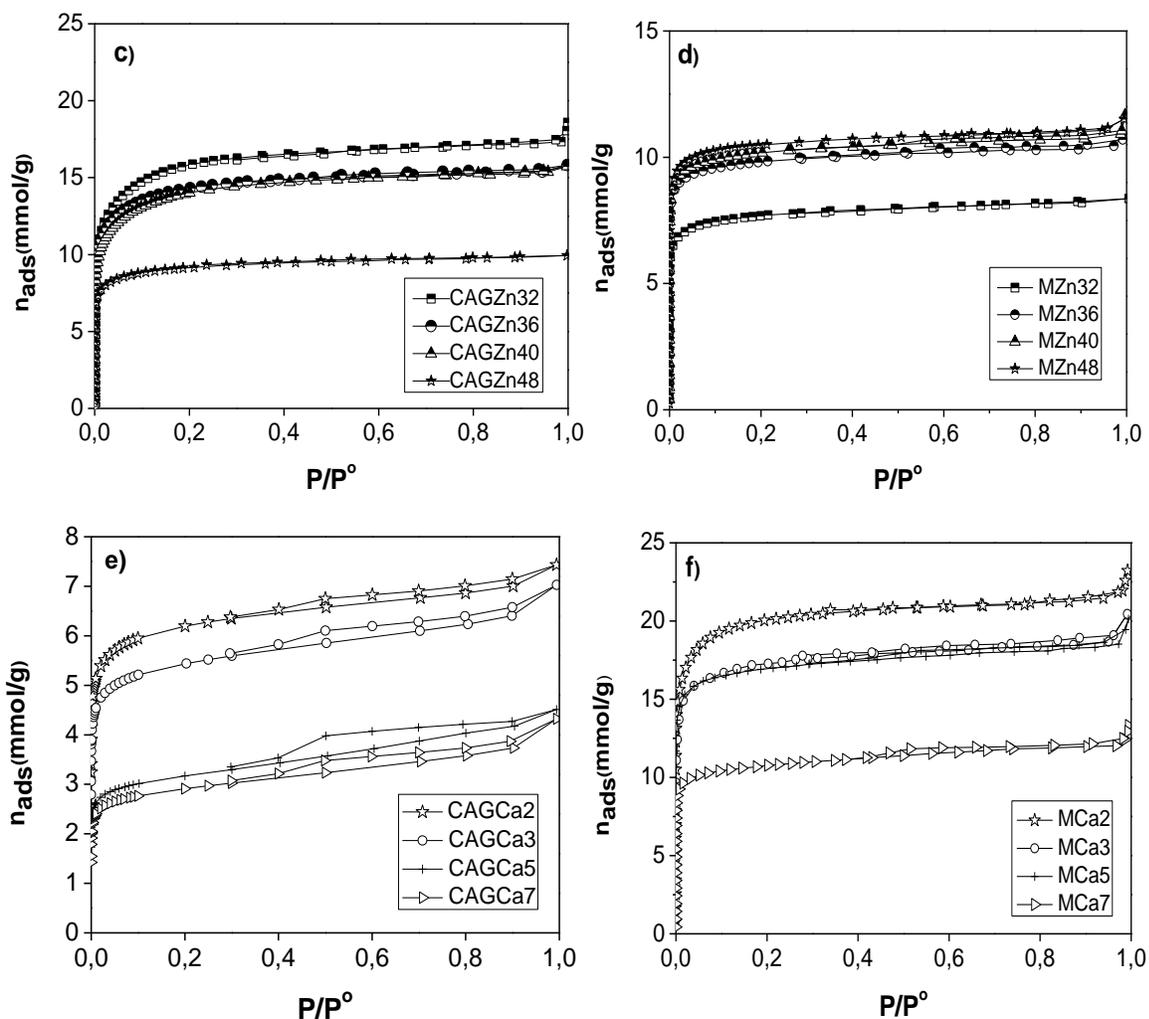
Por su parte los materiales preparados usando como agente activante ZnCl₂ (Figura 4-4c y 4-4d) son principalmente microporosos, las isothermas son tipo Ib indicando la existencia de microporosidad estrecha, además no se observa una pendiente por encima de $P/P^0 \sim 0,2$ que muestre el desarrollo de mesoporos. Sin embargo se observa una diferencia en el codo de las isothermas entre las muestras granulares y monolíticas de esta serie, que indica que estas últimas poseen una porosidad más estrecha que los materiales granulares. Con el incremento en la concentración de ZnCl₂ se observan dos comportamientos, para la serie CAGZn dicho incremento produce una disminución en la capacidad de adsorción de nitrógeno, esta tendencia es contraria a la esperada y a la reportada en estudios similares en los que el área superficial y la porosidad aumentan con la concentración del agente activante, el comportamiento obtenido en este trabajo se puede atribuir a que el proceso de activación no fue uniforme y completo (faltó tiempo de activación o una mayor temperatura en la impregnación), por lo que el activante quedó en la superficie de las partículas del precursor y por ende el aumento de la cantidad de ZnCl₂ obstaculizó la porosidad produciendo una disminución de los parámetros texturales, atribuida a la retracción parcial / destrucción de la estructura porosa por un exceso de agente activante. [18-20], por el contrario en la serie MZn se observa un aumento en la capacidad de adsorción de los sólidos conforme aumenta la concentración del agente activante, en este caso la compactación del precursor que se hace durante el prensado disminuye el espacio interpartícula y minimiza los espacios que no son útiles

para la adsorción del nitrógeno, adicionalmente el paso de prensado en caliente facilitó el proceso de activación que quedó incompleto en las muestras granulares, lo que condujo a un mayor grado de activación en los monolitos y al aumento en los parámetros texturales de estos sólidos con la concentración del ZnCl_2 .

En la Figura 4-4e se presentan las isothermas de adsorción de N_2 para las muestras de la serie CAGCa, que se prepararon con Ca como agente imprégnante. Las condiciones experimentales de impregnación y carbonización empleadas permiten la obtención de sólidos micro-mesoporosos, representados por isothermas tipo IV con ciclos de histéresis H4, que se caracterizan por no presentar una pendiente pronunciada en la rama de adsorción a presiones altas, lo cual genera un bucle pequeño y ramas de adsorción-desorción casi horizontales, este tipo de ciclo de histéresis se puede asociar a sólidos cuya distribución de tamaño de poro va al rango de los microporos, con poros de forma ranura, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC y lo expuesto por otros autores [16, 21-23], en la Figura 4-4f se evidencia que la serie MCa tiene isothermas tipo I con codo cerrado propio de materiales con porosidad estrecha, en estas dos series el aumento de la concentración de CaCl_2 produce una disminución en la capacidad de adsorción de nitrógeno en los materiales y en sus características texturales que se discutirán más adelante.

Figura 4-4: Isothermas de adsorción de Nitrógeno para las seis series de materiales carbonosos, (a) CAGP, (b) MP, (c) CAGZn, (d) MZn, (e) CAGCa, y (f) MCa.





En la Tabla 4-2 se observan las características texturales de los materiales carbonosos, el área BET para las series CAGP y MP está entre 1020-1685 m²/g, para las series CAGZn y MZn entre 516-1314 m²/g y para las series CAGCa y MCa entre 245-1700 m²/g. El volumen de microporo para estas mismas series se encuentra entre 0,40-0,58 cm³/g, 0,24-0,50 cm³/g y 0,09-0,64 cm³/g, respectivamente. Los datos de los parámetros texturales son comparables con los reportados para carbones activados obtenidos a partir de residuos lignocelulósicos, en los que se obtienen áreas entre 228-2410 m²/g, volúmenes de poro entre 0,033-1,4 cm³/g [8,11-14]. Las diferencias en las características texturales encontradas entre los materiales carbonosos, muestra que los agentes activantes empleados presentan un efecto diferente sobre las propiedades de los carbones activados en función de su naturaleza, adicionalmente es notable que a pesar de que los materiales granulares y monolíticos en cada serie fueron preparados bajo las

mismas condiciones experimentales se originan sólidos porosos con diferentes características.

Tabla 4-2. Parámetros texturales para los materiales carbonosos, obtenidos de la isoterma de adsorción de N₂ a 77 K y de la isoterma de adsorción de CO₂ a 273 K.

a) Muestras H₃PO₄

Adsorción de N ₂ 77 K						Adsorción de CO ₂ 273 K
Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _o (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{0,99} (cm ³ /g)	%V _o vs V _{0,99}	V _n (cm ³ /g)
CAGP32	1407	0,50	0,23	0,73	68,5	0,34
CAGP36	1562	0,53	0,32	0,85	62,4	0,39
CAGP40	1611	0,54	0,31	0,85	63,5	0,40
CAGP48	1685	0,58	0,33	0,91	63,7	0,42
MP32	1020	0,40	0,09	0,49	83,3	0,25
MP36	1057	0,40	0,10	0,50	80,0	0,27
MP40	1078	0,41	0,11	0,52	78,8	0,28
MP48	1368	0,48	0,18	0,66	72,7	0,32

b) Muestras ZnCl₂

Adsorción de N ₂ 77 K						Adsorción de CO ₂ 273 K
Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _o (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{0,99} (cm ³ /g)	%V _o vs V _{0,99}	V _n (cm ³ /g)
CAGZn32	1314	0,50	0,10	0,60	84,3	0,30
CAGZn36	1191	0,46	0,07	0,53	86,8	0,29
CAGZn40	1153	0,44	0,09	0,53	88,1	0,28
CAGZn48	516	0,24	0,02	0,26	92,3	0,23
MZn32	660	0,26	0,03	0,29	89,7	0,23
MZn36	845	0,34	0,02	0,36	94,4	0,34
MZn40	884	0,35	0,03	0,38	95,1	0,34
MZn48	924	0,37	0,01	0,38	97,3	0,36

c) Muestras CaCl₂

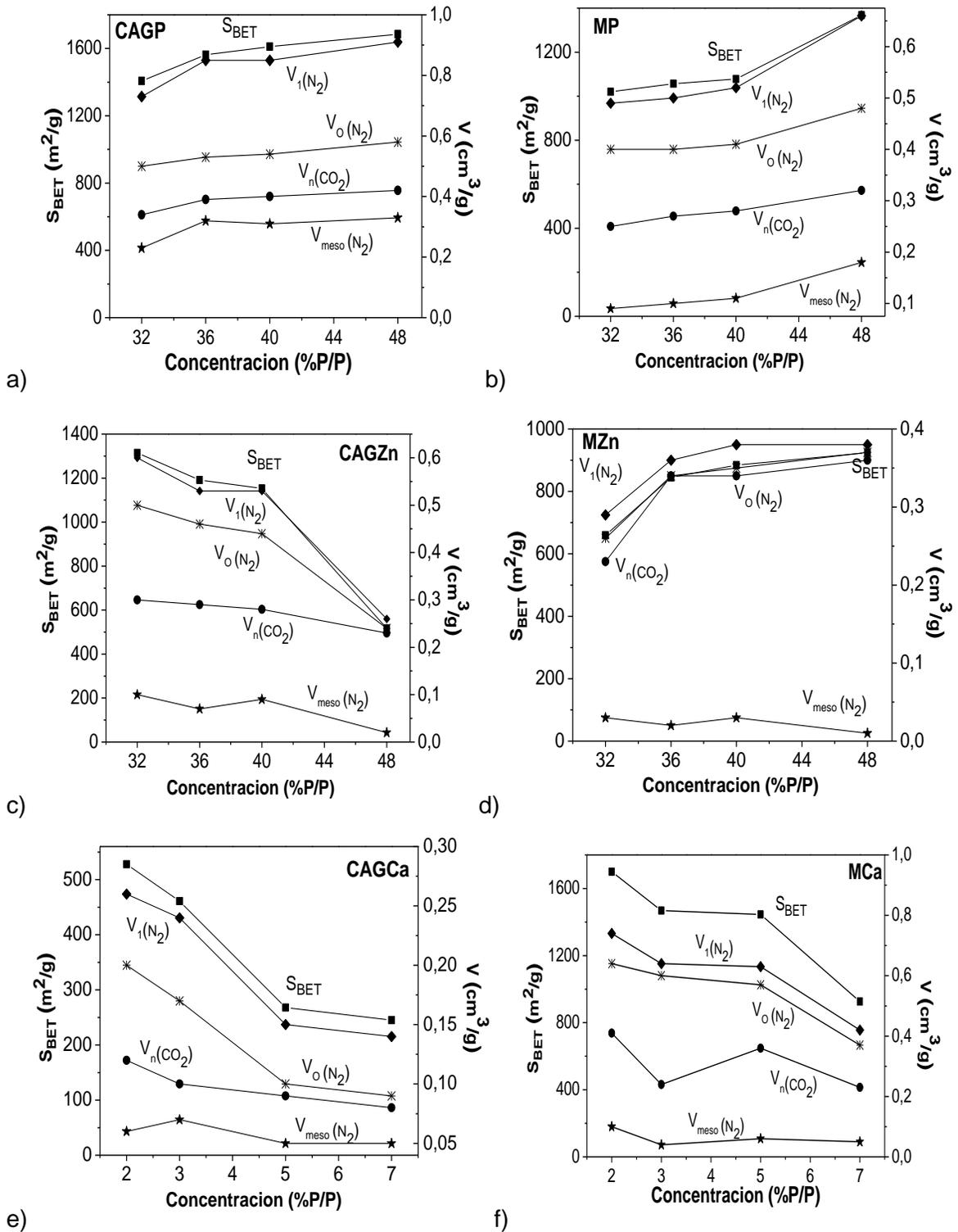
Adsorción de N ₂ 77 K						Adsorción de CO ₂ 273 K
Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V ₀ (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{0,99} (cm ³ /g)	%V ₀ vs V _{0,99}	V _n (cm ³ /g)
CAGCa2	528	0,20	0,06	0,26	76,9	0,12
CAGCa3	461	0,17	0,07	0,24	70,8	0,10
CAGCa5	268	0,10	0,05	0,15	66,6	0,09
CAGCa7	245	0,09	0,05	0,14	64,2	0,08
MCa2	1700	0,64	0,10	0,74	86,5	0,43
MCa3	1469	0,60	0,04	0,64	93,7	0,34
MCa5	1445	0,57	0,06	0,63	90,5	0,36
MCa7	926	0,37	0,05	0,42	88,1	0,23

Adicionalmente la Tabla 4-2 muestra el volumen de microporos estrechos (V_n) obtenidos de la isoterma de adsorción de CO₂ a 273K que corresponde al volumen de poros por debajo de 0,7 nm [24], como se puede ver para todas las muestras este valor es menor que el volumen total de microporos (V_0) determinado por adsorción de N₂ que mide todos los poros por debajo de 2 nm, este comportamiento refleja la ausencia de restricciones cinéticas para que el N₂ acceda a la microporosidad estrecha. Algunas muestras de las series preparadas presentan cercanía entre estos dos valores ($V_n \approx V_0$), reflejando una distribución de tamaño de poro estrecha.

4.4.2 Efecto de los agentes activantes sobre los parámetros texturales.

El efecto de los agentes activantes en el desarrollo de la porosidad para el precursor utilizado, se puede entender más claramente al graficar la evolución de los diferentes parámetros texturales como una función del grado de activación. En la Figura 4-5 se presentan los comportamientos para todas las series de materiales preparados en este trabajo.

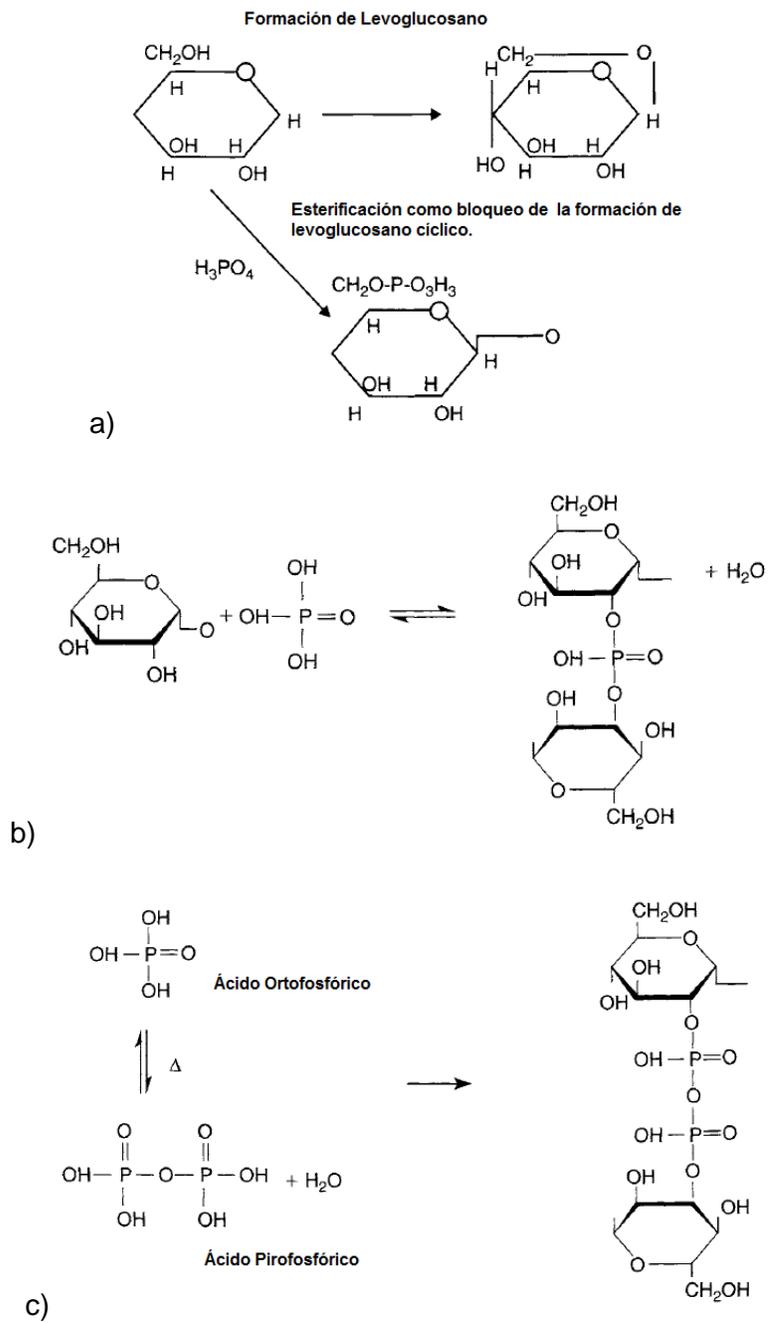
Figura 4–5: Evolución de los diferentes volúmenes de poro y área superficial con la concentración de agente activante para todas las series.



En la Figura 4-5a se observa que en los materiales granulares (Serie GACP) con el aumento de la concentración de H₃PO₄ el S_{BET}, V₀, V_{meso}, V_{0.99} y V_n aumentan moderadamente, en el caso de los materiales monolíticos (Serie MP), la Figura 4-5b indica que estos parámetros presentan similitud hasta una concentración de H₃PO₄ de 40%, luego de la cual se observa un incremento en las características texturales de los monolitos. El comportamiento de las series preparadas usando H₃PO₄ se explica con base en que a medida que aumenta su concentración, este activante ataca con mayor fuerza el precursor lignocelulósico, degenerando su estructura para obtener materiales carbonosos con áreas superficiales altas y una estructura porosa desarrollada.

Así mismo es evidente que los monolitos presentan menores S_{BET}, V₀, V_{meso}, V_{0.99} y V_n con respecto a los materiales granulares preparados bajo las mismas condiciones. Dicho comportamiento entonces se puede atribuir al proceso de prensado al que se somete el material impregnado para conformar los monolitos. Otros autores han demostrado [25] que el efecto de la presión de conformado en el desarrollo de la porosidad, en los monolitos, se debe principalmente a los cambios que la impregnación produce en las propiedades fisicoquímicas del precursor. El ácido separa las fibras de celulosa y produce una depolimerización parcial de la hemicelulosa y la lignina (los principales componentes del precursor) lo que conduce a una disminución de la resistencia mecánica. Ambos factores conducen a la hinchazón de la partícula. Con la impregnación también se inicia la conversión del material a carbono ya que se observa una cantidad significativa de alquitrán en la superficie de las partículas. Los alquitranes son el resultado de la depolimerización de la celulosa, catalizada por el ácido fosfórico, seguida de la deshidratación y condensación (también catalizada por el ácido), que conduce a productos más aromáticos, reactivos y al inicio del entrecruzamiento y dilatación de la estructura [26]. Durante el tratamiento térmico el H₃PO₄ se inserta en las cadenas de celulosa y de esta manera reemplaza los enlaces existentes de hidrógeno entre grupos-OH en el polímero de celulosa, por enlaces de fosfato que dan origen a un entrecruzamiento y dilatación adicional (Figura 4-6) [27].

Figura 4-6: a) Mecanismo de reacción de la celulosa con ácido fosfórico, b) Formación de ésteres de fosfato de celulosa en las cadenas laterales y entrecruzamiento, c) Los ésteres pueden ser derivados de los ácidos orto-, piro- y meta-fosfórico [26].



Cuando la solución se evapora por completo las partículas del precursor tienen una estructura relativamente débil, con la totalidad del agente químico en su interior y su

exterior rodeado de alquitranes, al aplicar una presión en el precursor impregnado a una temperatura de 423 K se produce una pérdida adicional de agua y de alquitranes desde el interior de la partícula que conduce a una disminución del espacio en la estructura y por lo tanto el desarrollo de mesoporosidad producido en la serie granular (Figura 4-5a) se reduce drásticamente por la presión.

En el caso de las muestras preparadas empleando ZnCl₂ las Figuras 4-5c y 4-5d evidencian diferentes comportamientos. En los carbones granulares (Serie CAGZn) con el aumento en la concentración del activante los parámetros: S_{BET} , V_0 , V_{meso} , $V_{0.99}$ y V_n disminuyen moderadamente, entre las concentraciones de 36-40% estas características no sufren un cambio significativo, pero a concentraciones superiores disminuyen drásticamente. Al comparar este comportamiento con el reportado por otros autores [27,28] se observa que normalmente con el aumento en la concentración de ZnCl₂ se produce un incremento de los parámetros texturales hasta alcanzar un valor máximo a altas concentraciones, sin embargo en este estudio tal y como se discutió anteriormente la activación fue incompleta y por ende el activante quedó en la superficie del precursor generando la retracción parcial / destrucción de la estructura porosa y la disminución de las características texturales de los sólidos.

Para la serie MZn representada en la Figura 4-5d se observa un aumento inicial del S_{BET} , V_0 , $V_{0.99}$ y V_n con la concentración del activante hasta el 36%, entre 36%-40% los parámetros son similares y finalmente a concentraciones mayores de 40% aumentan moderadamente. En esta serie los volúmenes de mesoporos (V_{meso}) permanecen casi constantes con el cambio en el grado de activación. Es evidente que el prensado del precursor, en este caso, al acercar las partículas compensa en cierta medida la destrucción de la red porosa producida por el contenido de Zn y por ende se obtienen un aumento en los parámetros texturales con la concentración del activante, mientras que en la forma granular prevalece la función del ZnCl₂. Al igual que en las series preparadas empleando H₃PO₄, los monolitos (MZn) presentan menores S_{BET} , V_0 , V_{meso} , $V_{0.99}$ y V_n con respecto a los materiales granulares (CAGZn) preparados bajo las mismas condiciones, hecho que nuevamente se atribuye al efecto de la presión y la temperatura de conformado y al mecanismo del activante en la impregnación como se discutió anteriormente.

La impregnación con ZnCl_2 conduce a la fragmentación de los componentes de los materiales lignocelulósicos, en este caso cuando la degradación de la lignina y la celulosa es catalizada por protones, (Cloruro de Zinc -que a altas concentraciones produce acidez Brønsted a la solución y disuelve la celulosa) actúa de manera similar como lo hace el H_3PO_4 durante la impregnación. Sin embargo, los cambios visuales se observan sólo a concentraciones elevadas, debido a que su acidez es más baja en comparación con el ácido fosfórico y no forma fosfatos. Los cambios que sufre el precursor son similares a los descritos anteriormente para el ácido fosfórico, incluyendo el hinchamiento de las partículas, la disminución de la resistencia mecánica y la presencia de alquitranes en la superficie [27].

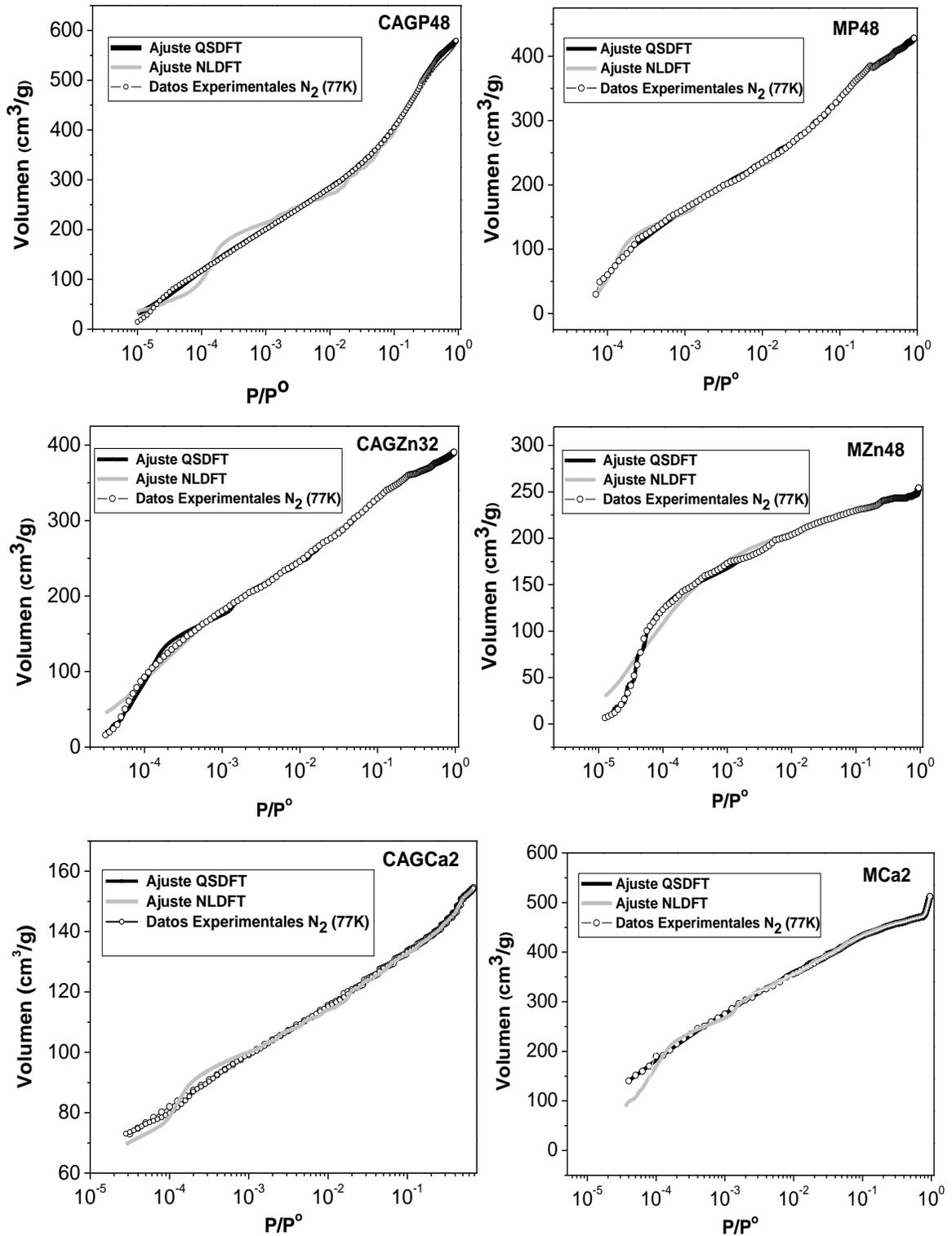
La Figura 4-5e evidencia la disminución del S_{BET} , V_0 , $V_{0.99}$ y V_n con el aumento en la concentración de CaCl_2 en la serie CAGCa, mientras que los volúmenes de mesoporos (V_{meso}) permanecen casi constantes. Por su parte en los monolitos de carbón activado (MCa) todos los parámetros texturales disminuyen con la concentración del activante. Para la producción de los materiales carbonosos de estas series, el material precursor se sometió a un proceso que combina la activación física y la química, inicialmente la impregnación del cuesco con CaCl_2 promueve las reacciones de degradación de los componentes lignocelulósicos, posteriormente la adición de H_3PO_4 degrada aún más la matrix vegetal liberando alquitranes en la superficie de las partículas que en el caso de los monolitos facilitan la aglomeración del precursor, a continuación la reacción de gasificación del carbón con CO_2 ($\text{C}-\text{CO}_2$) para extraer átomos de carbono de la estructura, es catalizada por el Ca [29], de esta manera en los carbones activados que se obtuvieron, el aumento en la concentración de Ca provoca una mayor remoción de átomos de carbono de la matrix lo que genera una porosidad más amplia y por ende una disminución de la microporosidad y el área superficial. Además es claro que la metodología experimental empleada permite la obtención de materiales granulares y monolíticos con porcentajes de mesoporosidad entre el 24-36%, y entre el 10-14% respectivamente. Para los monolitos de carbón activado de esta serie el área superficial y los volúmenes de poro superan hasta tres veces lo logrado para los sólidos granulares, esta situación es contraria a los resultados obtenidos para los materiales preparados usando H_3PO_4 y ZnCl_2 en los que el proceso de conformado por prensado reduce los parámetros texturales. La aglomeración de las partículas mediante el prensado dificulta la remoción de P de la matrix carbonosa, lo que aumenta la acción cooperativa de los dos

agentes químicos usados en la preparación de estos materiales, por un lado la presencia de Ca produce salida de carbono de las partículas que se reorganizan y por otro estas se condensan por acción del H₃PO₄ produciendo poros de menor tamaño [30].

4.4.3 Distribuciones de tamaño poro

Con los datos experimentales de adsorción de N₂ a 77K se calcularon las distribuciones de tamaño de poro (PSDs) de las muestras. Para la determinación de las PSDs de los materiales se emplearon dos modelos microscópicos que permiten describir la adsorción y el comportamiento de fluidos en los poros a nivel molecular: Non-Local Density Functional Theory (NLDFT) y Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT) [31,32], en todas las muestras se encontró un mejor ajuste de los datos al modelo QSDFT con un porcentaje de error entre 0,21-0,82 % frente a 1,19-2,61% calculado para el modelo NLDFT. En la Figura 4-7 se presenta una comparación entre el ajuste de estos dos modelos a los datos de adsorción de las muestras con mejores parámetros texturales en cada serie (presentación granular y monolítica), un mejor ajuste al modelo QSDFT presenta ventajas para la determinación de las PSDs en materiales carbonosos geométrica y químicamente desordenados ya que tiene en cuenta los efectos de la rugosidad y de la heterogeneidad de la superficie tal y como se ha puesto en evidencia en otros estudios [31-33].

Figura 4–7: Isoterma experimental de Nitrógeno a 77K (en escala semilogarítmica) para las muestras CAGP48, MP48, CAGCa2, MCa2 junto con las isoterma calculadas mediante los modelos NLDFT y QSDFT.



En la Figura 4-8 se presenta una comparación entre las PSDs de las muestras, calculadas mediante el modelo QSDFT. Los materiales de la serie CAGP (Figura 4-8a) presentan microporosidad con volúmenes de poro menores de 2 nm, adicionalmente tienen volúmenes moderados de mesoporos entre 2,5-5,0 nm, con el aumento en la concentración de H₃PO₄, se observa un incremento en la mesoporosidad de los carbones. En la serie MP representada en la Figura 4-8b las muestras tienen distribuciones de tamaño de poro estrechas y similares, ya que el cambio en la concentración de agente activante entre 32-40% no tiene un efecto significativo en la distribución de poro de los carbones, pero a concentraciones superiores se consigue un mayor volumen de poros menores a 2 nm.

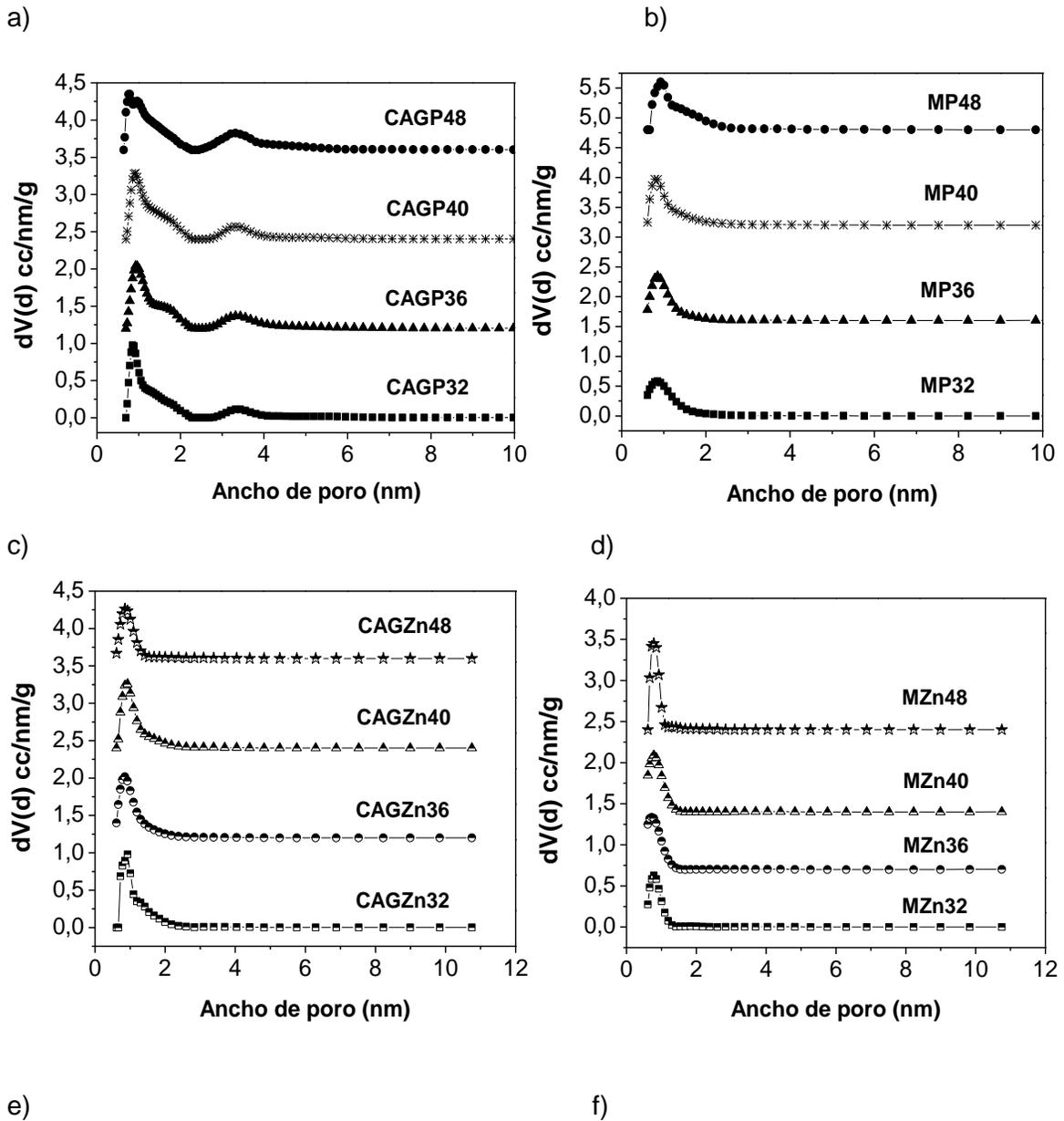
Para los materiales preparados usando ZnCl₂ se observan dos comportamientos diferentes, mientras que los carbones de la serie CAGZn (Figura 4-8c) son microporosos con volúmenes de poro inferiores a 2 nm, los monolitos tienen volúmenes de poro menores a 1 nm, así mismo mientras que en los carbones granulares el aumento en el contenido de Zn disminuye del volumen de poros menores a 2 nm, en los monolitos hay un aumento de la microporosidad.

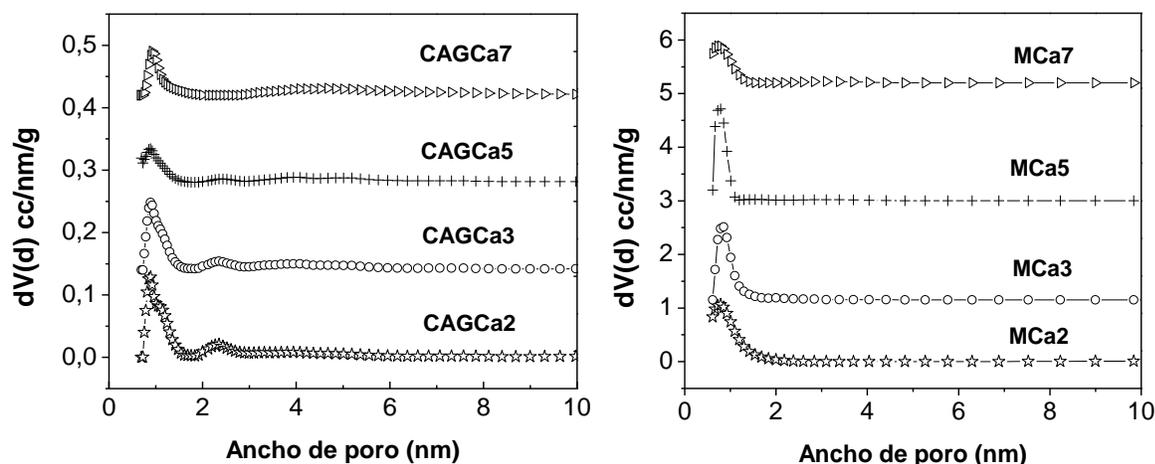
Finalmente los carbones de las series CAGCa y MCa tienen poros menores a 2 nm y los carbones granulares tiene poros entre 2-3 nm, en ambas series con el aumento en el contenido de Ca los volúmenes de poro menores a 2nm presentan una disminución.

Con base en las distribuciones de tamaño de poro se observa que a pesar de que los agentes activantes actúan en los tres casos como plantillas para el desarrollo de la porosidad, el ZnCl₂ y el CaCl₂ junto con sus hidratos son moléculas pequeñas, el calcio con mayor tamaño que el zinc (radio atómico de Ca 0,197nm y Zn 0,138 nm), que al ser retiradas mediante el lavado del carbonizado generan sólidos en el caso del ZnCl₂ con microporosidad estrecha y uniforme y para el CaCl₂ materiales con porosidad más amplia, mientras que en el caso del H₃PO₄ durante la activación hay una mezcla de moléculas de diferente tamaño H₄P₂O₅, H₁₃P₁₁O₃₄ que al retirarse de la matriz carbonosa conducen a la heterogeneidad en la porosidad [34], tal como se ve en este estudio.

Los comportamientos descritos anteriormente están relacionados y son consistentes con los analizados para los parámetros texturales de las muestras y fueron discutidos de acuerdo con la influencia de los agentes activantes sobre el precursor en la sección 4.4.2.

Figura 4–8: Comparación entre las distribuciones de tamaño de poro (PSDs) para las muestras preparadas.





4.4.4 Difracción de Rayos X (XRD)

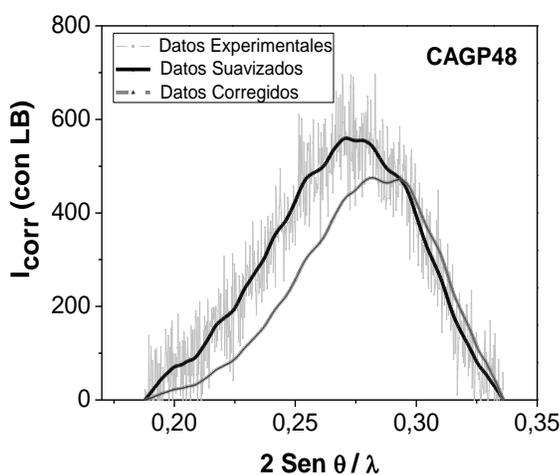
Inicialmente los difractogramas obtenidos son corregidos para eliminar las señales de las cenizas y posteriormente se suavizan matemáticamente empleando el método Loess. Los datos de difracción son corregidos por el factor de polarización, el factor de Lorentz, el factor de absorción y el factor atómico de difusión f , según se reporta en la literatura [35], obteniéndose el perfil de los difractogramas corregidos (I_{corr}). Finalmente se realiza el análisis de la microestructura del carbón, de acuerdo a los métodos desarrollados por Hirsch [36] y Diamond [37], trabajados posteriormente por Yoshisawa [38-40], los cuales se explican en la sección 3.2.5. El análisis microestructural consiste en determinar el número de capas de apilamiento en la dirección 002 de los microcristales de grafito dispersos en la matriz de carbón mediante el análisis de la transformada de Fourier de la función de intensidad del difractograma. Este número de capas se obtiene como una probabilidad calculada a partir de la transformada de Fourier de los datos de intensidad teórica, que involucra el cálculo de la función de Patterson. Una vez se ha calculado esta última función, se determinan los pesos de las alturas entre los máximos y una tendencia trazada entre los mínimos de la función. Cada máximo en la función de Patterson corresponde con un plano de difracción perpendicular a la dirección 001.

Se debe aclarar que a pesar de que los carbones activados presentan un alto nivel de desorden y complejidad, la técnica ha sido empleada por varios autores en materiales carbonosos con el propósito de encontrar comportamientos estructurales relacionados

con la evolución de los parámetros superficiales, determinados mediante adsorción de gases [41,42].

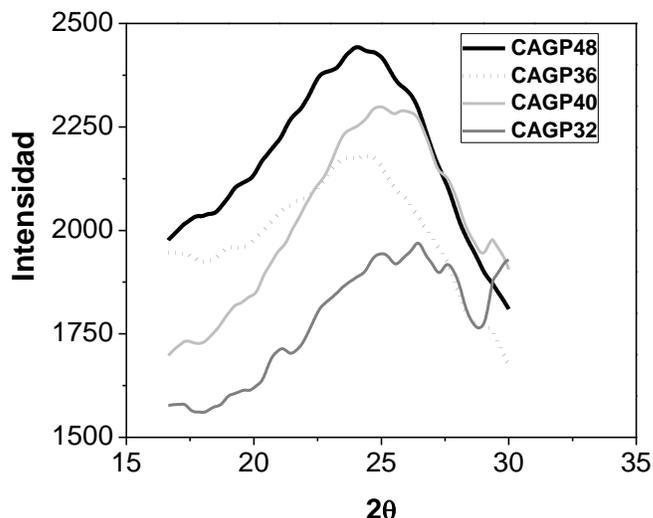
La Figura 4-9 muestra un difractograma experimental, el mismo difractograma después de eliminar la señal de las cenizas y suavizarlo mediante el método de Loess (suavizado) y el difractograma después de aplicar las correcciones del factor de Lorentz, de polarización, de absorción y de difusión atómica (corregido).

Figura 4–9: Aspecto del difractograma original, suavizado y corregido para la muestra CAGP48.



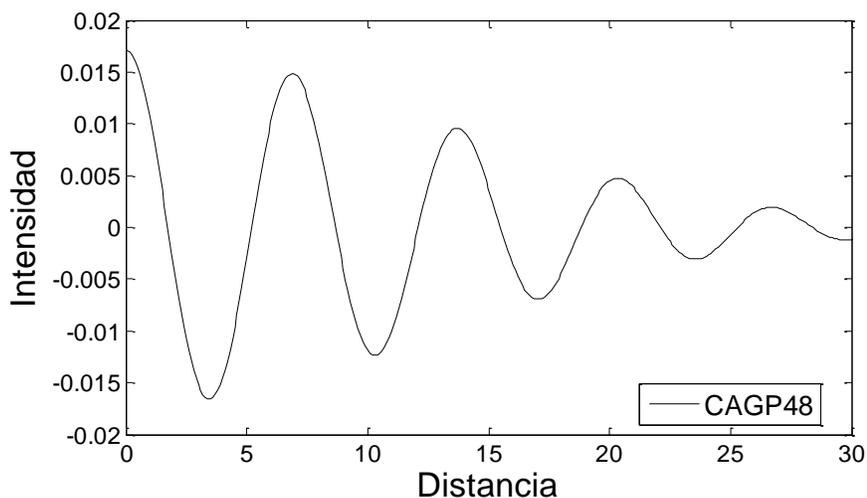
En la Figura 4-10 se presenta una comparación entre los difractogramas obtenidos para una de las series preparadas (CAGP). El pico observado entre $20\text{-}30^\circ$ 2θ corresponde a la reflexión del plano 002 del carbón debido a la estructura apilada de capas aromáticas; la amplitud de este pico 002 puede ser interpretado en términos de las pequeñas dimensiones de los cristalitos perpendiculares a las capas aromáticas [35-42]. Es importante señalar que para todas las muestras preparadas en este estudio (Series CAGP, MP, CAGZn, MZn, CAGCa y MCa), los difractogramas son similares. Se aprecia que no es posible obtener mucha información teniendo en cuenta únicamente las variaciones en el espaciado interplanar, porque estas variaciones son muy pequeñas para los tratamientos realizados a los carbones y la anchura de los picos dificulta esta labor.

Figura 4–10: Difractogramas suavizados para las muestras de la serie CAGP.



La Figura 4-11 permite apreciar la función de Patterson para una de las muestras preparadas, en ella se aprecian varias ondulaciones de diferente intensidad relacionadas con la probabilidad de encontrar apilamientos en la matriz carbonosa, esta función se calculó mediante la ecuación 3-6 (Capítulo 3).

Figura 4–11: Función de Patterson para la muestra CAGP48.



En la Figura 4-12 se observa que la probabilidad de encontrar capas apiladas en cada una de las muestras es de diferente magnitud. Para las series CAGP y MP existe un patrón de comportamiento visible; con el incremento en la concentración de ácido fosfórico hay un aumento en la probabilidad de encontrar apilamientos de 2 capas, así

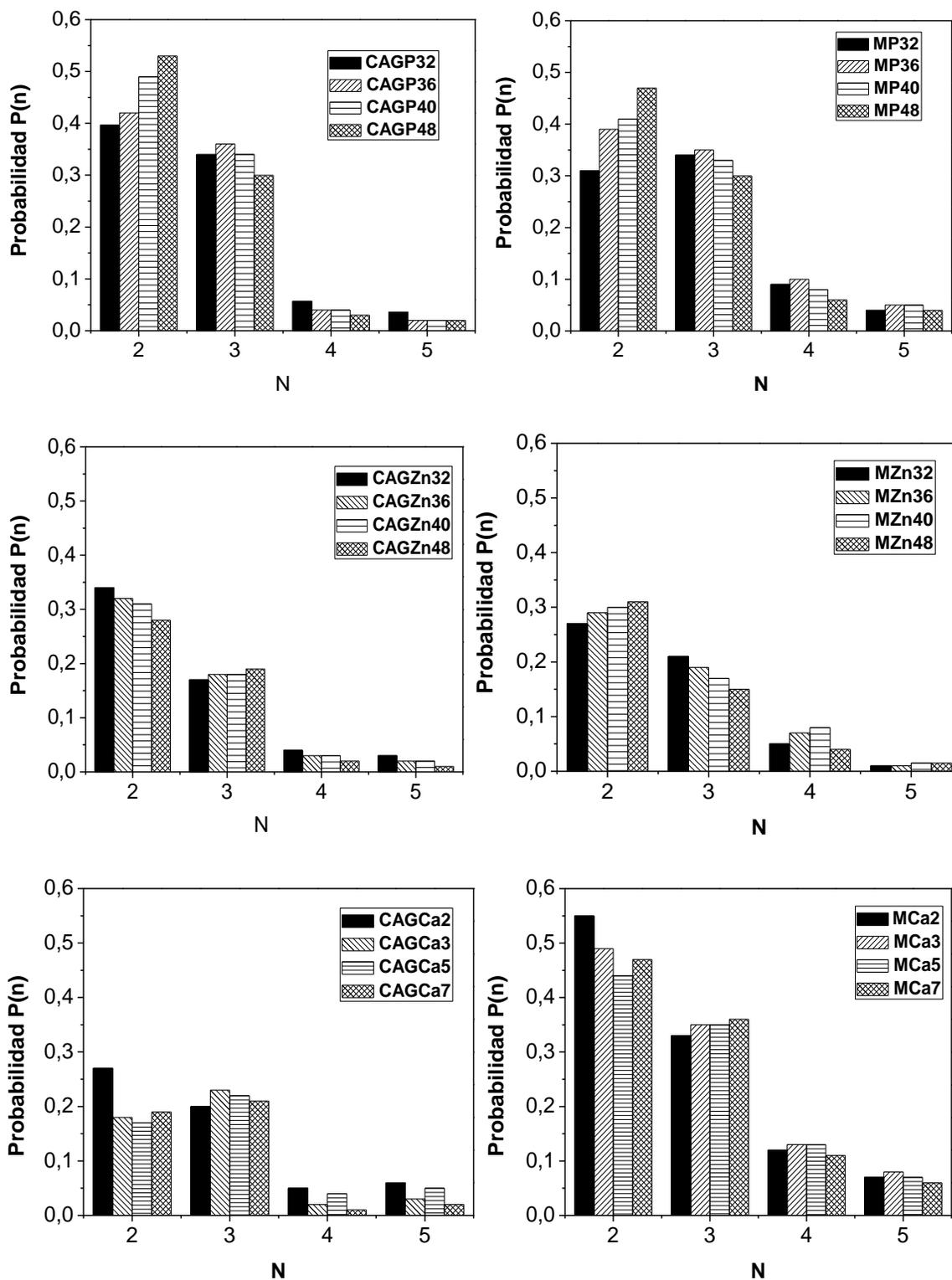
mismo se observa una disminución en la probabilidad de encontrar apilamientos de 3, 4 y 5 capas. Este comportamiento se puede asociar con el efecto del agente activante sobre el precursor lignocelulósico, al aumentar la concentración de ácido fosfórico la degradación del material orgánico aumenta y por lo tanto la probabilidad de encontrar apilamientos de más de 3 capas es menor ya que la matriz carbonosa disminuye su organización [38,41].

En el caso de las series CAGZn y MZn, los resultados obtenidos de este análisis exhiben dos comportamientos, tal y como sucede con los parámetros texturales que se discutieron en la sección 4.4.1, en las series CAGZn con el aumento en la concentración del activante hay una disminución en la probabilidad de encontrar apilamientos de 2 capas, mientras que los apilamientos de 3 capas tienden a un leve aumento, y la probabilidad de apilamientos de 4 y 5 capas es variable, mientras que las muestras de la serie MZn tienen un comportamiento similar al de las series CAGP y MP.

Finalmente en las series CAGCa y MCa el aumento en la concentración de cloruro de calcio genera un patrón de comportamiento similar al descrito para la serie CAGZn.

Adicionalmente al comparar las distribuciones de capas por apilamiento de los materiales granulares y monolíticos preparados bajo las mismas condiciones experimentales, se observa que los monolitos de las series MP y MZn presentan mayor probabilidad de apilamientos de 3, 4 y 5 capas con respecto a sus respectivos carbones granulares, es decir una estructura más organizada que probablemente está relacionada con la disminución de los parámetros texturales tal y como se ve en este estudio. En el caso de los materiales preparados usando Cloruro de Calcio las distribuciones obtenidas evidencian matrices carbonosas muy diferentes, entre los materiales granulares y monolíticos, lo cual explicaría la diferencia vista entre sus características texturales.

Figura 4–12: Distribución de capas aromáticas por apilamiento.



En la Tabla 4-3 se presentan los resultados de la caracterización por la metodología STAC-XRD aplicada a todos los carbones activados. Los parámetros establecidos para realizar el análisis corresponden a \bar{N} , calculado por la ecuación 3-8 (Capítulo 3), y que está relacionado con la probabilidad de encontrar apilamientos de capas mayores a dos, y su valor se expresa en promedio; y el parámetro, P_s , que corresponde a la proporción de carbono presente en la muestra como cristales de planos apilados con respecto al total de carbono del material y que se calculó por la ecuación 3-9 (Capítulo 3).

Tabla 4-3. Resultados de la caracterización por STAC XRD.

a) Muestras H_3PO_4

Muestra	Promedio de capas en los apilamientos \bar{N}	Fracción de estructura cristalina P_s
CAGP32	3,15	0,15
CAGP36	3,02	0,13
CAGP40	2,84	0,16
CAGP48	2,30	0,16
MP32	3,34	0,12
MP36	3,29	0,11
MP40	3,23	0,12
MP48	3,17	0,10

b) Muestras $ZnCl_2$

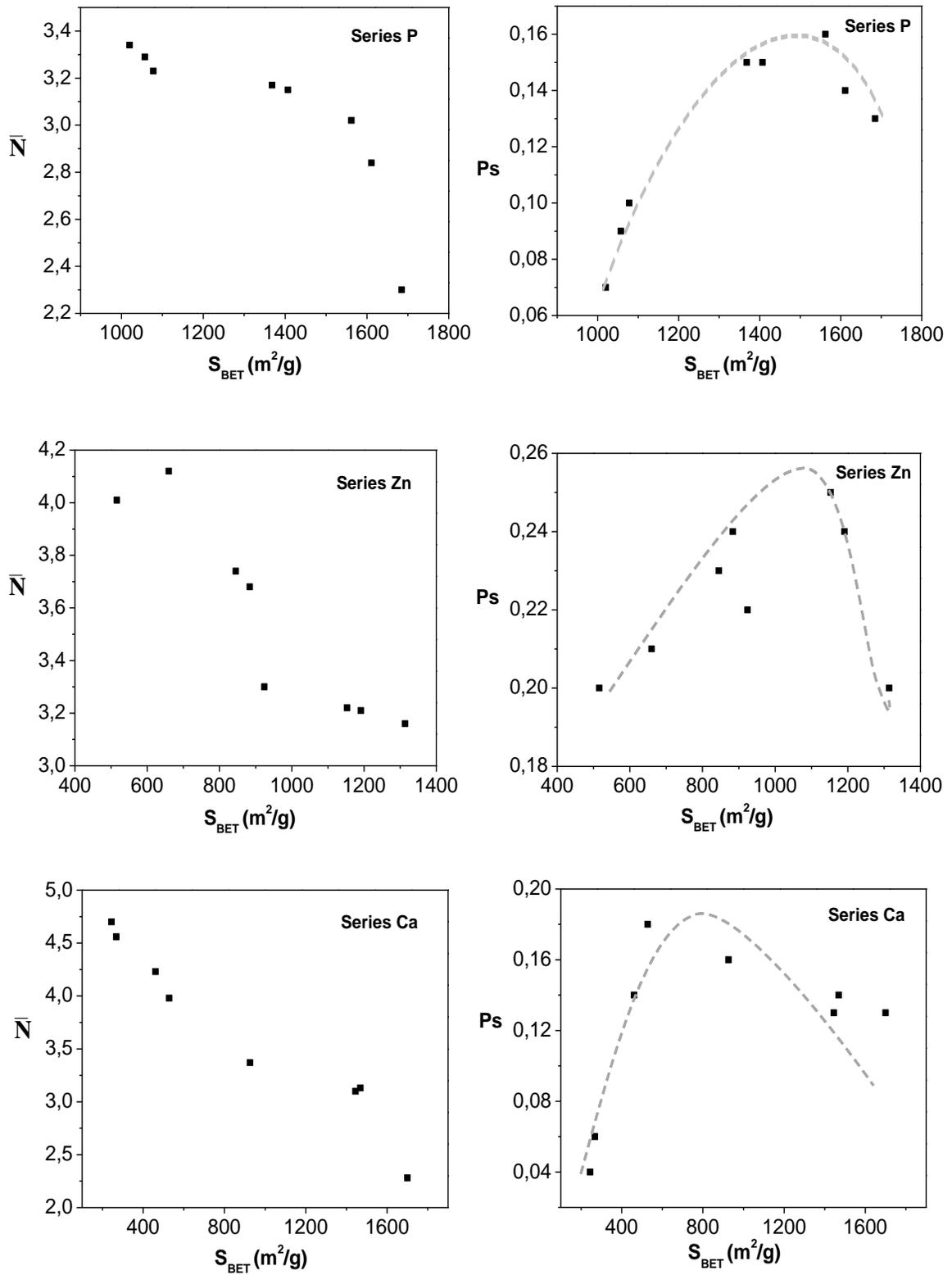
Muestra	Promedio de capas en los apilamientos \bar{N}	Fracción de estructura cristalina P_s
CAGZn32	4,01	0,07
CAGZn36	3,22	0,11
CAGZn40	3,21	0,12
CAGZn48	3,16	0,14
MZn32	3,30	0,11
MZn36	3,68	0,09
MZn40	3,74	0,08
MZn48	4,12	0,06

c) Muestras CaCl₂

Muestra	Promedio de capas en los apilamientos \bar{N}	Fracción de estructura cristalina Ps
CAGCa2	3,98	0,10
CAGCa3	4,23	0,07
CAGCa5	4,56	0,06
CAGCa7	4,70	0,04
MCa2	2,28	0,13
MCa3	3,13	0,09
MCa5	3,10	0,09
MCa7	3,37	0,07

Estos parámetros se relacionaron con el área superficial de los materiales en la Figura 4-13 y se observó una disminución del promedio de capas en los apilamientos \bar{N} , conforme aumenta el área de los carbones en todas las series, esta tendencia es coherente desde un punto de vista estructural ya que la degradación de la matriz carbonosa permite la obtención de mayores áreas superficiales y por ende la probabilidad de encontrar apilamientos de 3, 4 y 5 capas disminuye [38,41,42]. Con respecto al factor Ps que corresponde a la fracción de estructura que se encuentra en los apilamientos, es decir aquella estructura cristalina, se observa un comportamiento particular, se ve en todas las series un aumento inicial de Ps con el área superficial, se alcanza un valor máximo de cristalinidad luego del cual hay una disminución a áreas superiores, esta tendencia es similar a la reportada por otros autores [38,41-43]. Para áreas BET cercanas, la fracción de estructura cristalina es también próxima.

Figura 4-13: Relación entre los parámetros \bar{N} y Ps con el área superficial de los carbones activados.



Teniendo en cuenta algunos resultados reportados con esta metodología para carbones activados preparados por activación química en la que la tendencia de los parámetros estructurales depende de varios factores, los resultados son satisfactorios. Sin embargo es importante tener en cuenta que en la activación química, un modelo propuesto [8] sugiere que esta ocurre por un efecto “plantilla” generado por los compuestos adicionados (H₃PO₄, ZnCl₂, CaCl₂) que quedan en la estructura del carbón y posteriormente desarrollan la porosidad al ser removidos mediante el lavado.

4.5 Conclusiones

Se preparan seis series de materiales carbonosos de tipo granular y monolítico, mediante la impregnación de Cuesco de Palma Africana con soluciones de ácido fosfórico, cloruro de zinc y cloruro de calcio. Los resultados experimentales muestran que las características texturales de los carbones activados preparados dependen del agente activante empleado y de su concentración. Mientras que el ácido fosfórico da origen a sólidos microporosos con un desarrollo moderado de mesoporosidad, el ZnCl₂ genera carbones principalmente microporosos con una distribución estrecha y uniforme, y el CaCl₂ conduce a materiales microporosos con una porosidad un poco más amplia.

Se obtienen materiales con diferentes características texturales, los carbones activados obtenidos en esta investigación presentan áreas superficiales BET entre 245-1700 m²/g y volúmenes de poro que oscilan entre 0,09-0,64 cm³/g. Los valores más altos para estos parámetros en cada serie son exhibidos por los carbones activados CAGP48, MP48, CAGZn32, MZn48, CAGCa2 y MCa2.

A pesar de que los monolitos de carbón activado en cada serie se obtienen bajo las mismas condiciones experimentales que los respectivos carbones granulares, estos materiales exhiben parámetros texturales muy diferentes, lo que indica que el proceso de compactación es una etapa determinante en la preparación de los adsorbentes carbonosos, ya que la reducción del espacio interparticular junto al calentamiento que se hace durante el prensado tiene un efecto directo en la porosidad de los sólidos.

Los datos experimentales de adsorción de nitrógeno de todas las muestras que se emplean para la determinación de las distribuciones de tamaño de poro de los carbones, se ajustan al modelo Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT) ya que este presenta ventajas para la determinación de las PSDs en materiales carbonosos geométrica y químicamente desordenados, debido a que tiene en cuenta los efectos de la rugosidad y de la heterogeneidad de la superficie.

Mediante la metodología STAC-XRD, en este estudio se encuentran comportamientos estructurales en los carbones activados relacionados con la evolución de los parámetros superficiales, determinados mediante adsorción de gases.

Bibliografía

- [1]. Medina Álvarez, B. F.; Villegas Aguilar P.J.; De las Posas del Río, C. E. Estudio sobre la factibilidad de preparar carbones activados a partir de recursos biomásicos tropicales. Tesis pregrado. Centro de Estudio de Termo energética Azucarera, Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Central de Las Villas. La Plata. Argentina. 2003. Pp 83.
- [2] Álvarez, P.; Santamaría, R.; Blanco, C.; Granda, M. Thermal degradation of lignocellulosic materials treated with several acids. *J. Anal Appl Pyrol.* 2005. **74**(1-2):337-343.
- [3]. Gómez, A.; Klose, W.; Rincón, S. Pirolisis de Biomasa. Cuesco de palma de aceite. Editorial Kassel. ISBN. 970-3-89958-457-8. 2008. Pp. 30-45.
- [4] Li, W.; Peng, J.; Zhang, L.; Yang, K.; Xia, H.; Zhang, S.; Guo, S. Preparation of activated carbon from coconut shell chars in pilot-scale microwave heating equipment at 60 Kw. *Waste Manage.* 2009. **29**: 756–760.
- [5]. Barthón, A.; Horowitz, G. I.; Bonelli, P. R.; Cerrella, E. G.; Cassanello, M. C.; Cukierman A. L. Residuos forestales como precursores para la preparación de carbones activados. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente.* 1998. **2**(1): 93-96.
- [6] Della Rocca, P. A.; Bonelli, P. R.; Cassanello, M. C. On the Study of Thermochemical Biomass Conversion. *Trends Chem Eng.* 1996. **3**: 129-144.
- [7] Wan Nik, W. B.; Rahman, M. M.; Yusof, A.M.; Ani, F.N.; Che Adnan, C.M. Production of Activated Carbon from Palm Oil Shell Waste and Its Adsorption Characteristics.

Proceedings of the 1st International Conference on Natural Resources Engineering & Technology. 24-25th July 2006; Putrajaya, Malaysia. **646**: 646-654.

[8] Ioannidou, O.; Zabaniotou, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review. *Renew Sust Energ Rev.* 2007. **11**(9): 1966-2005.

[9] Guo, J.; Chong Lua, A. Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm shell by phosphoric acid activation. *Mater Chem Phys.* 2003. **80**: 114–119.

[10] Vargas Jaime Eduardo. Preparación y Caracterización de Carbones activados obtenidos a partir de semillas de Mucuna Sloéia por activación Física con vapor de agua. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia, 2008, Pp 22-24.

[11] Jagtoyen, M.; McEnaney, B.; Stencel, J. Activated Carbons from Bituminous Coals by Reaction with H₃PO₄: Influence of Coal Cleaning. *Fuel Process Technol.* 1993. **34**(2): 85–96.

[12] Md. Zahangir, Alam.; Suleyman, A.M.; Noraini, K. Production of activated carbon from oil palm empty Fruit bunches for removal of Zinc. Twelfth International Water Technology Conference, IWTC12 2008, Alexandria, Egypt. Pp. 373-383.

[13] Molina-Sabio, M.; Rodriguez-Reinoso, F.; Caturla, F.; Sellys, M. J. Development of porosity in combined Phosphoric acid- carbon dioxide activation. *Carbon.* 1996. **34**(4): 457-462.

[14] Zuo, S.; Yang, J.; Liu, J.; Cai, X. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material. *Fuel Process Technol.* 2009. **90**(7–8): 994–1001.

[15] Águeda, V.I.; Crittenden, B.D.; Delgado, J.A.; Tennison, S.R. Effect of channel geometry, degree of activation, relative humidity and temperature on the performance of binderless activated carbon monoliths in the removal of dichloromethane from air. *Sep. Purif. Technol.* 2011. **78**(2): 154–163.

[16]. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl Chem.* 1985. **57**(4): 603-619.

[17]. Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Caturla F.; Sellés M.J. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon.* 1995. **33**(8): 1105–1113.

- [18] Gañán-Gómez, J.; Macías-García, A.; Díaz-Díez, M.A.; González-García, C.; Sabio-Reya, E. Preparation and characterization of activated carbons from impregnation pitch by $ZnCl_2$. *Appl Surf Sci.* 2006. **252**(17) : 5976–5979.
- [19]. Uğurlua, M.; Gürsesb, A.; Açıkyıldızb, M. Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by $ZnCl_2$ activation. *Micropor Mesopor Mat.* 2008. **11**(1–3) : 228–235.
- [20]. Vargas, D.P.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Relación entre la entalpía de inmersión de monolitos de carbón activado y parámetros texturales. *Química. Nova.* 2011. **34**(2); 196-199.
- [21] Marsh, H.; Rodríguez-reinoso, F. Characterization of Activated Carbon. En: Activated carbon. Elsevier Science Ltd ISBN: 0080444636. 2005. Pp. 157-164.
- [22] Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Sing K.S.W Assessment of Mesoporosity . En: Adsorption by Powders and Porous Solids.Principles, Methodology and Applications. . Elsevier Science Ltd ISBN: 978-0-12-598920-6. 1999. Pp. 204-209.
- [23] Martín, M.J. (1988). Porosidad de carbones I Distribuciones de tamaños de poros Histeresis a baja presión. En Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante (Publicaciones) ISBN: 84-86809-33-9 Pp. 45-53.
- [24]. Garrido, J.; Linares-Solano, A.; Martín-Martínez, J. M.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Torregrosa, R. Use of nitrogen vs. carbon dioxide in the characterization of activated carbons. *Langmuir.* 1987. **3**(1): 76-81.
- [25] Nakagawa, Y.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H_3PO_4 and $ZnCl_2$. *Micropor Mesopor Mat.* 2007. **103**(1-3): 29-34.
- [26] Jagtoyen, M.; Derbyshire, F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation. *Carbon.* 1998. **36**(7-8): 1085-1097.
- [27] Marsh Harry.; Rodríguez-reinoso F. Activation Processes (Chemical). En: Activated carbon. Elsevier Science Ltd ISBN: 0080444636. (2005). Pp. 324-349.
- [28] Vargas, D.P.; Giraldo, L.; Silvestre-Albero, J.; Moreno-Piraján, J.C. CO_2 adsorption on binderless activated carbon monoliths. *Adsorption.* 2011. **17**(3): 497-504.
- [29] Juárez-Galán, J.M.; Silvestre-Albero, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. Synthesis of activated carbon with highly developed mesoporosity. *Micropor Mesopor Mat.* 2009. **117**(1-2): 519–521.
- [30] Marsh, H.; Rodríguez-reinoso F. Activation Processes (Thermal or Physical) En: Activated carbon. Elsevier Science Ltd ISBN: 0080444636. 2005. Pp. 267-268.

- [31] Neimark, A.V.; Lin, Y.; Ravikovitch, P.I.; Thommes, M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon*. 2009. **47**(7): 1617-1628.
- [32] Yu, G.; Thommes, M.; Cychosz, K.; Neimark, A.V. Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption. *Carbon*. 2012. **50**(4): 1583-1590.
- [33] Silvestre-Albero, J., Silvestre-Albero, A.; Rodríguez-Reinoso, F.; Thommes, M. Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4 K), carbon dioxide (273 K) and argon (87.3 K) adsorption in combination with immersion calorimetry. 2012. *Carbon*. **50**(9): 3128-3133.
- [34] Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloid Surface A*. 2004. **241**(1-3): 15–25.
- [35] Iwashita, N.; Rae, P.C.; Fujimoto, H.; Shiraishi, M.; Nagaki, M. Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials. 2004. *Carbon*. **42**(4): 701-714.
- [36] Hirsh, P.B. X-Ray Scattering from Coals. *Proc. R. Soc. A*. 1957. **226**: 143-169.
- [37] Diamond, R. X-ray studies of some carbonized coal. *Phil Trans R Soc London A*. 1960. **252**:193–223.
- [38] Yoshizawa, N.; Maruyama, Y.; Yamada, Y.; Zielinska-Blajet, M. XRD evaluation of CO₂ activation process of coal and coconut shell-based carbons. *Fuel*. 2000. **79**(12): 1461-1466.
- [39] Yoshizawa, N.; Maruyama, Y.; Yamada, Y.; Ishikawa, E.; Kobayashi, M.; Toda, Y.; Shiraishi, M. XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank. *Fuel*. 2000. **81**(13): 1717-1724.
- [40] Takagi, H.; Yoshisawa, N.; Maruyama, K.; Yamada, Y.; Sato, Y. XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment. *Fuel*. 2004. **83**(17-18): 2427-2433.
- [41] García, A.A.; Moreno, P.Y.; García, J.A.; Giraldo, L.; Moreno Piraján, J.C. Estudio de parámetros estructurales en la carbonización y activación de un carbón colombiano mediante difracción de rayos X. *Afinidad*. 2008. **65**(535): 230-235.
- [42] Rodríguez, G.; Giraldo, L.; Moreno Pirajan, J.C. Preparación de carbones activados a partir de materiales tejidos y caracterización estructural por adsorción y difracción de rayos X. *Revista Colombiana de Química*. 2007. **36**(2): 259-269.

[43] Vargas, D.P.; Giraldo, L.; Moreno Pirajan, J.C. Caracterización estructural por adsorción y difracción de rayos X de monolitos de carbón activado a partir de cáscara de coco y cuesco de palma africana. *Afinidad*. 2009. **66**(544): 493-497.

5. Capítulo 5. Características químicas de los materiales carbonosos

En este capítulo se exponen y se discuten las características químicas de las muestras de partida, determinadas mediante titulaciones Boehm y espectroscopia Infrarroja. También se presentan los puntos de carga cero de los carbones activados preparados y el contenido de P, Ca y Zn de los materiales. Adicionalmente se analizan los cambios de las características químicas de los carbones con respecto al agente activante empleado en cada caso,

5.1 Grupos Funcionales

5.1.1 Titulaciones Boehm, puntos de carga cero y contenidos de P, Zn y Ca

En la Tabla 5-1 se presenta el contenido de grupos superficiales de los materiales carbonosos determinados mediante la metodología propuesta por Boehm, junto con el pH del punto de carga cero y el contenido de P, Zn y Ca. A partir de los resultados se evalúan los cambios producidos en la química superficial de cada muestra de acuerdo con el proceso de activación que se emplea.

Tabla 5-1. Contenido de grupos superficiales oxigenados determinados por el método de Boehm, punto de carga cero y contenido de P, Zn y Ca.

a) Muestras H₃PO₄

Muestra	Carboxílicos μmol/g	Lactónicos μmol/ g	Fenólicos μmol/g	Acidez Total μmol/g	Basicidad Total μmol/g	pH _{PCC}	%P
CAGP32	112,9	65,21	179,9	358,0	54,72	5,63	0,31
CAGP36	137,0	61,73	209,7	408,4	57,78	4,85	1,81
CAGP40	145,4	30,75	245,2	421,3	56,04	4,51	3,52
CAGP48	153,8	44,01	246,5	444,3	137,5	4,13	4,24
MP32	141,4	55,92	212,0	409,3	29,10	5,32	0,44
MP36	159,7	46,81	234,2	440,7	29,32	4,20	2,13
MP40	180,5	22,73	270,9	474,1	56,56	4,11	3,81
MP48	185,5	26,67	286,4	498,5	126,0	3,73	4,70

* Incertidumbre de ± 0,005

b) Muestras ZnCl₂

Muestra	Carboxílicos μmol/g	Lactónicos μmol/ g	Fenólicos μmol/g	Acidez Total μmol/g	Basicidad Total μmol/g	pH _{PCC}	%Zn
CAGZn32	159,1	0	163,6	322,7	66,73	5,91	0,12
CAGZn36	174,4	0	166,4	340,8	97,41	5,85	0,64
CAGZn40	188,2	0	161,9	350,1	99,58	5,42	0,93
CAGZn48	198,6	12,91	172,1	383,6	95,61	5,31	1,25
MZn32	162,2	0	172,3	334,5	31,10	5,88	0,27
MZn36	177,1	0	174,5	351,6	95,69	5,80	0,72
MZn40	181,4	0	172,9	354,3	96,72	5,33	1,03
MZn48	187,5	18,36	179,8	385,6	92,84	5,24	1,46

* Incertidumbre de ± 0,005

c) Muestras CaCl₂

Muestra	Carboxílicos μmol/g	Lactónicos μmol/ g	Fenólicos μmol/g	Acidez Total μmol/g	Basicidad Total μmol/g	pH _{PCC}	%Ca
CAGCa2	317,9	111,9	65,33	495,1	65,33	3,61	0,09
CAGCa3	207,8	41,05	128,4	377,2	67,92	4,98	1,33
CAGCa5	205,8	17,71	136,8	360,3	86,54	5,37	1,45
CAGCa7	197,1	21,94	125,3	344,3	94,47	5,50	2,67
MCa2	363,0	161,4	28,80	553,2	53,40	2,46	3,12
MCa3	215,0	64,17	103,22	382,3	54,42	3,47	3,65
MCa5	212,5	76,51	90,12	379,1	75,72	4,52	3,91
MCa7	198,6	53,03	101,3	352,9	92,61	4,71	4,08

* Incertidumbre de ± 0,005

En la Tabla 5-1a se evidencia que el aumento en la concentración de ácido fosfórico produce cambios en la química superficial de los materiales carbonosos de las series CAGP y MP, para los carbones granulares y monolíticos se observan tendencias similares; el aumento en dicha concentración genera un incremento en los grupos carboxílicos y fenólicos, de hasta el 27% a la máxima concentración de agente activante empleada en este estudio, mientras que el contenido de grupos lactónicos disminuye hasta en un 52%. El porcentaje de P en estas muestras se encuentra entre 0,31-4,70%, la cantidad de fósforo residual aumenta con la concentración del activante ya que se genera una mayor formación de polifosfatos, fosfatos, éster de fosfato que se incorporan fuertemente en la matriz del carbón activado dificultando su eliminación en el proceso de lavado [1-3].

En las series CAGZn y MZn (Tabla 5-1b) el aumento en la concentración de cloruro de zinc genera un incremento de hasta el 19% en el contenido de grupos carboxílicos, los grupos fenólicos no cambian significativamente hasta una concentración del 48%, y solo en las muestras CAGZn48 y MZn48 los grupos lactónicos no son detectables mediante esta técnica. El contenido de Zn residual se encuentra entre 0,12-1,46%, con el aumento en la concentración del activante, los carbones activados incrementan su contenido de Zn residual.

En el caso de las muestras de la serie CAGCa y MCa se observa que el aumento en la concentración de cloruro de calcio produce una disminución de los grupos carboxílicos hasta en un 45% y de los lactónicos hasta un 79% y un aumento en los grupos fenólicos de 72%. El Ca residual en las muestras está entre 0,09-4,08% y aumenta con la concentración del activante.

En todas las muestras de las series preparadas, la acidez total es superior a la basicidad total, lo que indica que existe una disminución de la densidad electrónica de los planos basales causada por los grupos oxigenados, por lo que el carácter de la superficie es ácido evidenciado por puntos de carga cero pH_{PCC} menores a 7.

En la Figura 5-1 se presenta el comportamiento de la acidez total y el punto de carga cero de los materiales con el cambio en la concentración de los agentes activantes. Se observa que en las series preparadas empleando ácido fosfórico (Figura 5-1a) y cloruro de zinc (Figura 5-1c) la acidez de los carbones aumenta con el incremento en la concentración de estas sustancias, así mismo es evidente que los monolitos presentan un mayor contenido de grupos superficiales oxigenados con respecto a los carbones granulares. Los comportamientos descritos anteriormente pueden atribuirse a que con el aumento en la concentración de los activantes, hay un aumento en la fracción de estructura desordenada tal como lo mostraron los resultados de rayos X y por lo tanto la cantidad de átomos de carbono con valencia insaturada y bordes de plano basales ricos en electrones π desapareados se incrementan, lo cual genera una mayor reactividad de la superficie hacia heteroátomos tales como el oxígeno y por ende el contenido de grupos oxigenados se favorece [4]. Adicionalmente en el caso de la activación con ácido fosfórico la inclusión de P en la estructura carbonosa proporciona una mayor acidez a los materiales [4] con respecto a los carbones preparados con cloruro de zinc. Se observa que el pH en el cual el número de cargas positivas superficiales es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero (pH_{PCC}), disminuye paulatinamente conforme aumenta la concentración de los agentes activantes ya que se incrementa la acidez de los carbones (Figura 5-1b y 5-1d).

Para las muestras preparadas empleando cloruro de calcio, la Figura 5-1e evidencia una disminución de la acidez total de los materiales con el aumento en la concentración del activante, como se discutió en el capítulo 4 el Ca actúa como un catalizador de la

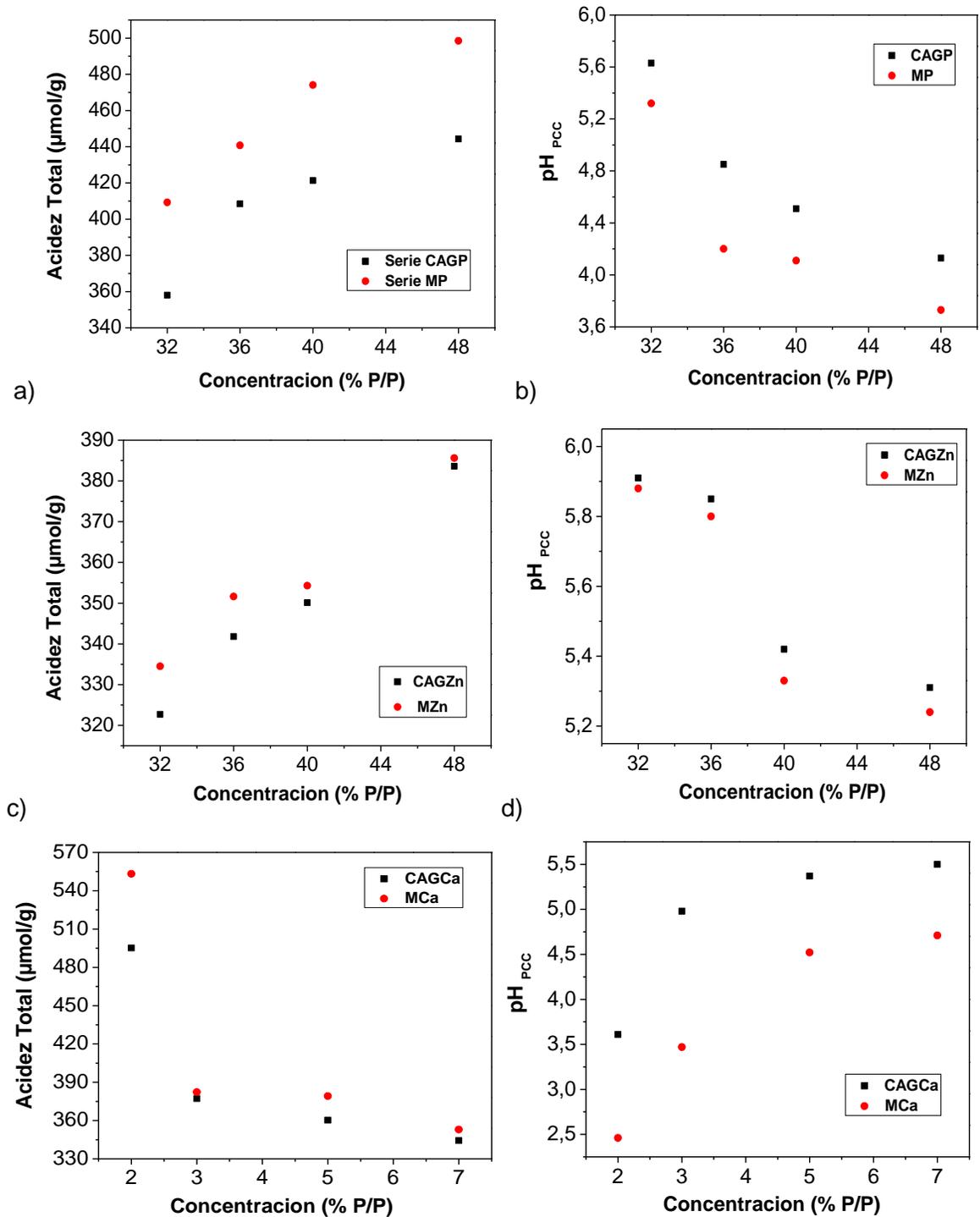
reacción de gasificación del carbón con CO₂ (C—CO₂) para extraer átomos de carbono de la estructura [5,6], de esta manera en los carbones activados que se obtuvieron, a pesar de que la fracción de estructura desordenada aumentará como lo muestran los resultados de rayos X, el incremento en la concentración de Ca provoca una mayor remoción de átomos de carbono del material (los carbones de las series CAGCa y MCa presentan los menores porcentajes de carbono fijo con respecto a las demás series, (ver capítulo 4) lo que genera una menor probabilidad de encontrar átomos de carbono con valencia insaturada que estén disponibles para interactuar con átomos tales como el oxígeno y por ende el contenido de grupos oxigenados disminuye. El punto de carga cero en estas dos series aumenta (Figura 5-1f) coherentemente con el aumento en la concentración de cloruro de calcio debido a la disminución de la acidez.

En cuanto al parámetro de basicidad es importante tener en cuenta que el análisis se dificulta, ya que a pesar de que en algunas series se observan cambios con respecto a las concentraciones de los agentes activantes, el carácter básico de la superficie no solo se atribuye a grupos superficiales de tipo cromeno y pirona, sino que adicionalmente este carácter básico es producto de la densidad electrónica sobre las capas gráficas, específicamente los electrones π deslocalizados, ubicados lejos de los bordes de las capas gráficas, de acuerdo con la siguiente ecuación [7-9]:



Los resultados de caracterización química presentan un comportamiento coherente con los tratamientos de activación a los que fue sometido el precursor y son comparables con los reportados en otros trabajos [1-3, 5, 10-16], sin embargo, vale la pena aclarar que el método de Boehm no cuantifica el contenido total de grupos con oxígeno en materiales carbonosos y se encuentra limitado a los grupos, fenol, lactonas y carboxílicos.

Figura 5-1: Relación entre la acidez total y el punto de carga cero (pH_{PCC}) de los materiales con la concentración del agente activante. a) Muestras H_3PO_4 , b) Muestras ZnCl_2 , c) Muestras CaCl_2 .



5.1.2 Espectroscopia DR-FTIR

En la Figura 5-2 se presentan los espectros DR-FTIR para todas las muestras obtenidas en este estudio. Para el análisis de estos resultados se usaron como soporte trabajos previos como el de Dandekar et. al, en el que se emplearon las técnicas de Desorción térmica programa y espectroscopia infrarroja para la caracterización de un carbón activado que fue sometido a un tratamiento con ácido nítrico para introducir grupos oxigenados en el material y a un tratamiento térmico con H₂ a 1223K para remover grupos superficiales, mediante estas dos técnicas se encontraron cambios significativos en el carbón activado luego de los procesos mencionados, evidenciando la utilidad de las metodologías para la caracterización química de los materiales carbonosos [17]. Los espectros de la Figura 5-2a corresponden a los materiales granulares de la serie CAGP, se pueden distinguir tres bandas de interés. En todas las muestras de esta serie se observan vibraciones C–H aromático fuera del plano (890, 820, 760 cm⁻¹), una banda de diferente intensidad localizada entre 900 cm⁻¹ y 1450 cm⁻¹, como se ha discutido en estudios similares como el de Dandekar et. al [17], en esta región es difícil asignar con certeza las bandas ya que existe superposición del estiramiento C-O de diferentes grupos superficiales, en tal sentido, en esta zona se han hecho asignaciones a vibraciones C-O en ésteres (1100-1250cm⁻¹), ácidos carboxílicos y anhídridos cíclicos (1180-1300 cm⁻¹), lactonas (1160-1370 cm⁻¹), éteres (942-1300 cm⁻¹), éteres cíclicos (1140 cm⁻¹), grupos fenólicos (1180-1220 cm⁻¹) y epóxidos (1220 cm⁻¹) [17-21], también esta región es característica de compuestos de fósforo y fosforocarbonosos presentes en carbones activados preparados usando ácido fosfórico [12,22], además se evidencia un pequeño hombro alrededor de 1070-1090 cm⁻¹ que puede asignarse a estiramientos P⁺-O⁻ de ésteres de fosfato ácidos y a la vibración simétrica P-O-P en cadena de polifosfato [22] y un pico de poca intensidad en 1163 cm⁻¹ que puede ser asignado a la vibración del estiramiento del hidrógeno unido a los grupos de P=O [22-24]. Así mismo hay un pico alrededor de 1580 cm⁻¹, el cual es característico de materiales carbonosos, puede ser atribuido a la vibración C=C poliaromático en carbonos con hibridación sp², dicha vibración se incrementa por el oxígeno superficial adsorbido [17]. Otras asignaciones relevantes que se pueden hacer cerca a esta longitud de onda, incluye carboxilato-carbonatos (1590 cm⁻¹) [20], quinonas e hidroxiquinonas (1550-1675 cm⁻¹) [25] y estiramientos asimétricos de aniones carboxilato entre 1525-1623 cm⁻¹. El tercer pico

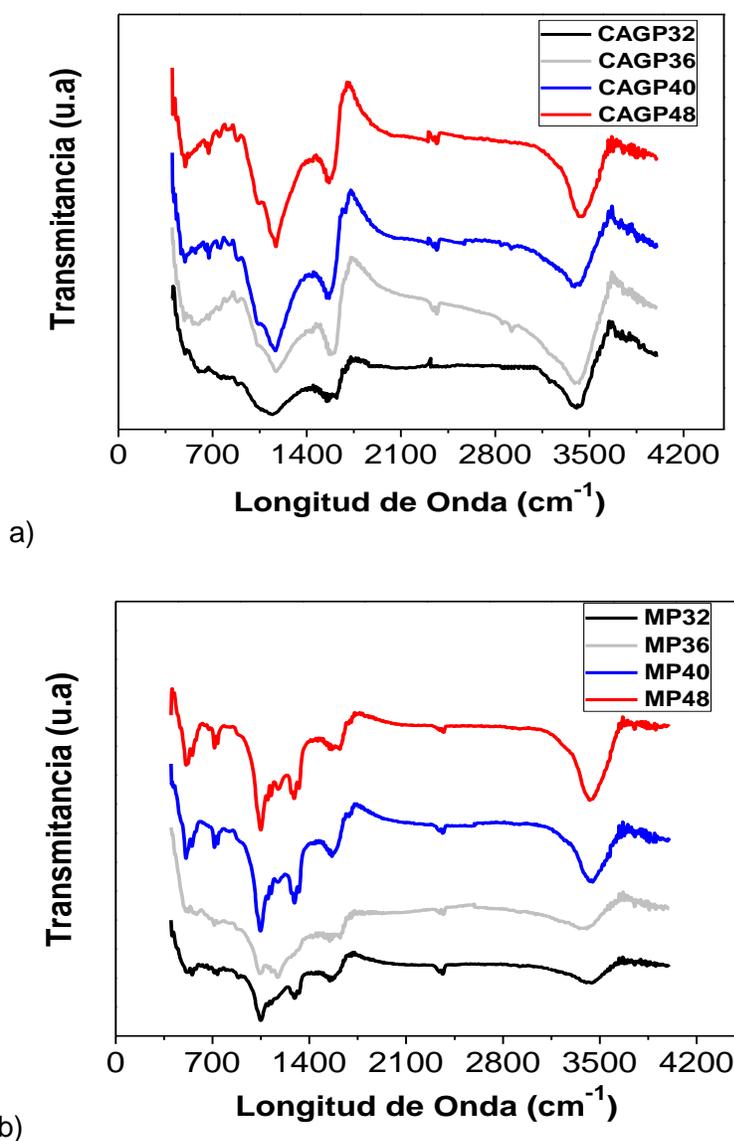
ubicado entre 3100 y 3700 cm^{-1} es característico de la vibración del estiramiento $-\text{OH}$ de grupos hidroxilos, carboxílicos y fenólicos [17].

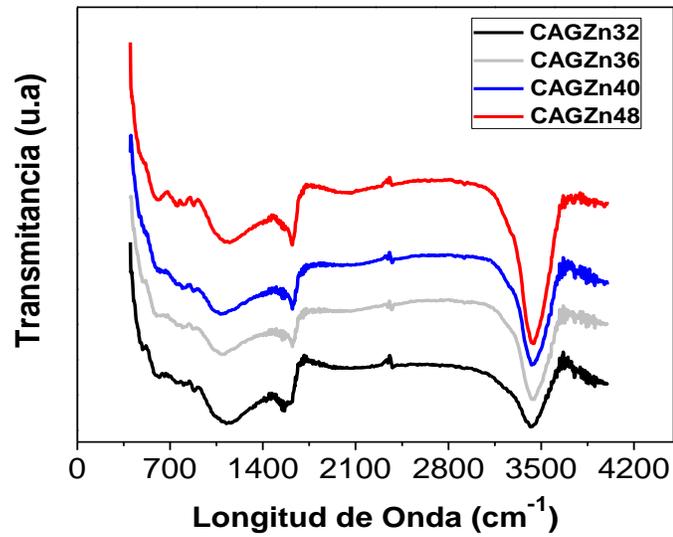
En los espectros de los monolitos de carbón activado de la serie MP mostrados en la Figura 5-2b, se observa un pico de poca intensidad entre 650-795 cm^{-1} propio del estiramiento C-P [26,27], que permite considerar la existencia de derivados de fosfina y enlaces C-P directos, la banda entre 900 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} que se presentaba como una sola en las muestras de la serie CAGP, ahora aparece dividida en dos picos; uno entre 900 y 1170 cm^{-1} y otro entre 1170 y 1450 cm^{-1} , estos picos están asociados a estiramientos C-O de diferentes grupos como se discutió anteriormente. Además los monolitos presentan picos similares a los de los carbones granulares entre 3100-3700 cm^{-1} y en 1580 cm^{-1} cuyas asignaciones se realizaron en la discusión de la serie CAGP. Al comparar los espectros de las muestras granulares y monolíticas, se observa un aumento de la intensidad de los picos descritos anteriormente conforme incrementa la concentración del ácido fosfórico empleada en la preparación de los carbones, este comportamiento está relacionado con el aumento de los grupos oxigenados determinados mediante titulaciones Boehm (Tabla 5-1a) y con el aumento del contenido de P en los materiales.

Los espectros que se observan (Figura 5-2c y 5-2d) para las muestras de las series CAGZn y MZn son muy similares. Se encuentra una banda de diferente intensidad localizada entre 900 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} , otra banda entre 3100-3700 cm^{-1} , cuya intensidad es mayor con respecto a las series CAGP y MP evidenciando que las muestras preparadas usando cloruro de zinc tienen un mayor contenido de grupos oxigenados carboxílicos y un pico en 1580 cm^{-1} característico de materiales carbonosos, los grupos pertenecientes a cada una de las bandas fueron asignados en la discusión hecha para las muestras activadas con ácido fosfórico. Al comparar los espectros de las muestras granulares y monolíticas, se observa que con el aumento en la concentración del activante la intensidad de los picos descritos anteriormente incrementa, al igual que para las muestras de las series CAGP y MP, este comportamiento está relacionado con el aumento de los grupos oxigenados determinados mediante titulaciones Boehm (Tabla 5-1b).

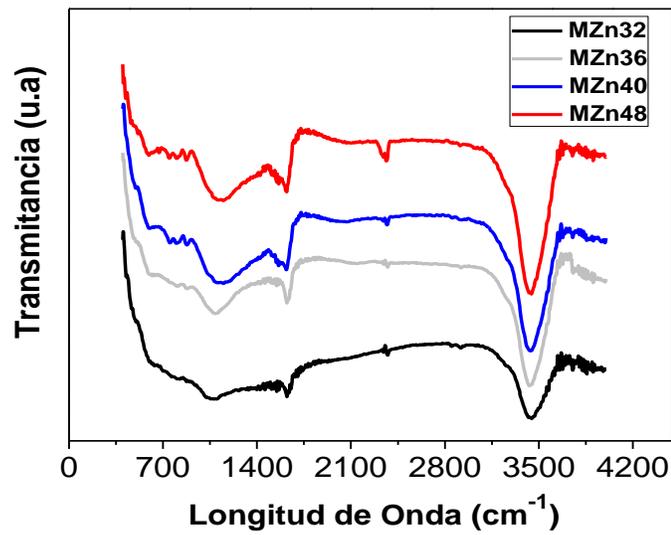
Finalmente en las muestras de las series CAGCa y MCa los espectros presentan bandas entre 900 cm⁻¹-1450 cm⁻¹, entre 3100-3700 cm⁻¹ y un pico en 1580 cm⁻¹ característico de materiales carbonosos. En cada serie los picos mencionados tienen diferente intensidad y es claro que el aumento en la concentración del activante disminuye el contenido de grupos oxigenados, este comportamiento es igual al obtenido para las muestras mediante titulaciones Boehm (Tabla 5-1c).

Figura 5-2: Espectros FTIR para las muestras preparadas. a) Serie CAGP, b) Serie MP, c) Serie CAGZn, d) Serie MZn, e) Serie CAGCa, f) Serie MCa.

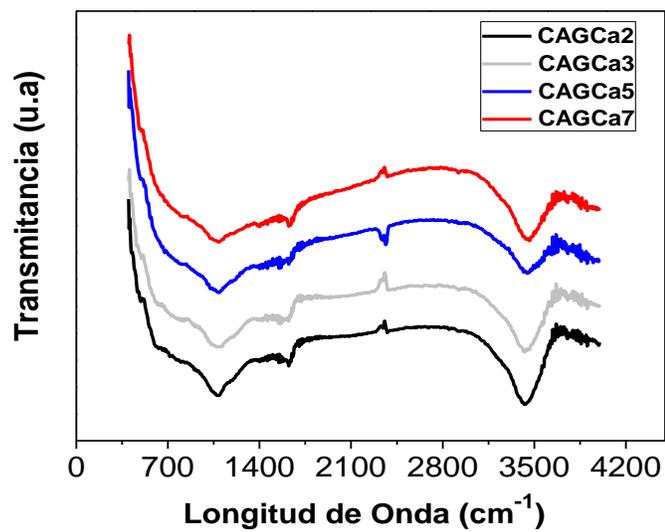




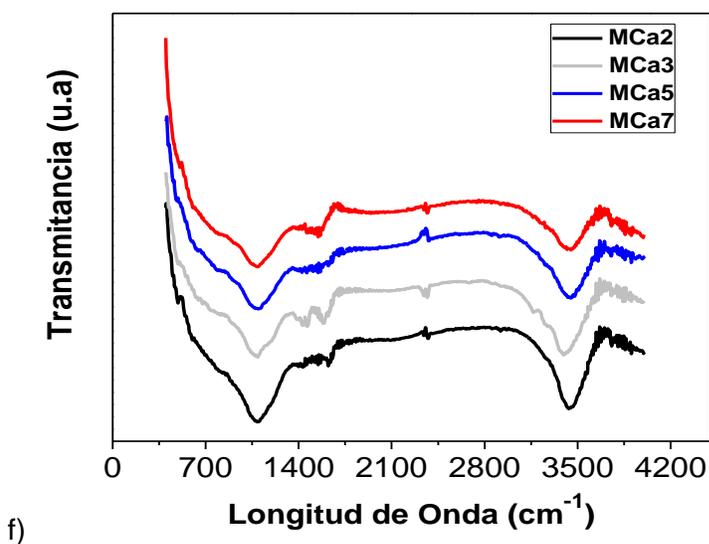
c)



d)



e)



5.2 Conclusiones

Las condiciones de preparación empleadas, favorecen la formación de complejos superficiales de oxígeno de carácter ácido y básico. El contenido de grupos superficiales se relaciona con la naturaleza del agente activante y la concentración usada en la preparación de los carbones. De esta manera el aumento en la cantidad de un activante con características ácidas (ácido fosfórico) produce un incremento en el contenido de grupos carboxílicos y fenólicos, mientras que los grupos lactónicos disminuyen, en los materiales carbonosos que se obtuvieron usando cloruro de zinc cuya acidez es menor a la del ácido fosfórico, el incremento en la concentración favorece la formación de grupos carboxílicos mientras que los grupos fenólicos no cambian significativamente y los lactónicos no son detectables mediante esta técnica. Finalmente en las muestras activadas con CaCl₂ al aumentar la concentración se produce una disminución de todos los grupos oxigenados.

La preparación de materiales carbonosos empleando como activantes ácido fosfórico, cloruro de zinc y cloruro de calcio genera materiales con características ácidas lo que indica que existe una disminución de la densidad electrónica de los planos basales causada por los grupos oxigenados, evidenciado por puntos de carga cero pH_{PCC} menores a 7.

Los resultados obtenidos para todas las muestras, mediante DR-FTIR son consistentes con los grupos determinados mediante las titulaciones Boehm.

Bibliografía

- [1]. Sycha, N.V.; Trofymenko, S.I.; Poddubnaya, O.I.; Tsybaa, M.M.; Sapsayb, V.I.; D.O. Klymchukb.; Puziya, A.M. Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. 2012. *Appl Surf Sci.* **26**: 75– 82.
- [2] Soleimani, M.; Kaghazchi, T. Agricultural waste conversion to activated carbon by chemical activation with phosphoric acid. 2007. *Chem Eng Technol.* **30**: 649–654.
- [3] Guo, Y.; Rockstraw, D.A. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. 2007. *Bioresource Technol.* **98**: 1513–1521.
- [4]. Bandosz, J.T. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. En: Activated carbon surface in environmental remediation. Elsevier Science Ltd. ISBN-13: 978-0-12-370536-5. Pp. 159-185.
- [5]. Silvestre-Albero, A.; Goncalves, M.; Itoh, T.; Kaneko, K., Endo, M.; Thommes, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Silvestre-Albero, J. Well-defined mesoporosity on lignocellulosic-derived activated carbons. 2012. *Carbon.* **50**(1): 66 –7 2
- [6]. Juárez-Galán, J.M.; Silvestre-Albero, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. Synthesis of activated carbon with highly developed mesoporosity. *Micropor Mesopor Mat.* 2009. **117**(1-2): 519–521.
- [7] Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M. Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance C π —cation interactions. 2003. *Water Research* . **37**:3335-3340.
- [8]. Salame, I.; Bandosz, T. Study of Water Adsorption on Activated Carbons with Different Degrees of Surface Oxidation. 1999. *J Colloid Interf Sci.* **210**: 367–374.
- [9]. Sun Ch.; Berg J. A review of different techniques for solid surface acid-base characterization. 2010. *Adv Colloid Interfac.***105**:151-175.
- [10]. Jagtoyen M, Derbyshire F. Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood. 1993. *Carbon.* **31**(7):1185–1192.
- [11]. Suárez-García, F.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M. Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid. 2002. *J Anal Appl Pyrol.* **63**(2):283–301.
- [12]. Puziy, AM.; Poddubnaya, O.I.; Martínez-Alonso, A.; Suárez-García, F.; Tascón, J.M. Synthetic carbons activated with phosphoric acid. I. Surface chemistry and ion binding properties.2002. *Carbon.* **40**(9):1493–1505.

- [13]. Puziy, A.M.; Poddubnaya, O.I.; Martínez-Alonso, A.; Suárez-García, F.; Tascón, J.M. Synthetic carbons activated with phosphoric acid. II. Porous structure. 2002. *Carbon* **40**(9):1507–1519.
- [14] Saka, C. BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂. 2012. *J Anal Appl Pyrol.* **95**: 21-24.
- [15]. Kılıç, M.; Apaydın-Varol, E.; Eren Pütün, A. Preparation and surface characterization of activated carbons from Euphorbia rigida by chemical activation with ZnCl₂, K₂CO₃, NaOH and H₃PO₄. 2012. *Appl Surf Sci.* **261**: 247-254.
- [16]. M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂. *Appl Surf Sci.* **252**(17): 5967-5971.
- [17]. Dandekar, A.; Baker, R.T.K.; Vannice, M.A. Characterization of activated carbon, Graphitized carbon fibers and synthetic Diamond powder using TPD and DRIFTS. 1998. *Carbon.* **36**(12): 1821–1831.
- [18]. H.P. Boehm. Chemical Identification of Surface Groups. 1966. *Adv Catal.* 1966. **16**: 179–274.
- [19]. Friedel, R.A.; Carlson, G. L. Difficult carbonaceous materials and their infrared and Raman spectra- Reassignment for coal spectra. 1972. *Fuel.* **51**:194-198.
- [20]. Meldrum, B.J.; Rochester, C.H. In situ infrared study of the modification of the surface of activated carbon by ammonia, water and hydrogen. 1990. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**: 1881-1884.
- [21]. Zawadski, J. IR spectroscopic investigations of the mechanism of oxidation of carbonaceous films with HNO₃ solution. 1980. *Carbon.* **18**(4): 281-285.
- [22]. Puziy, A.M.; Poddubnaya, O.I.; Martínez-Alonso, A.; Castro-Muñiz, F.; Tascón, J.M. Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. 2007. *Carbon.* **45**(10): 1941–1950.
- [23]. Bellamy, L.J. The infrared spectra of complex molecules. 1983. *J. Chem. Educ.* **59** (4): A146-A153.
- [24] Corbridge, D.E.C. Infrared analysis of phosphorus compounds. 1956. *J Appl Chem.* **6**:456–65.
- [25]. Ishizaki, C.; Marti, I. Surface oxide structures on a commercial activated carbon. 1982. *Carbon.* **19**(6): 409-412.

- [26]. Socrates G. Infrared characteristic group frequencies. New York: Wiley. ISBN 10: 0470093072. 1994.
- [27]. Puziy, A. M.; Poddubnaya, O.I.; Martínez-Alonso, A.; Suárez-García, F.; Tascón J.M. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. 2005. *Carbon*. **43**(14): 2857–2868.

6. Capítulo 6. Calorimetría de inmersión de los carbones activados en diferentes moléculas sonda

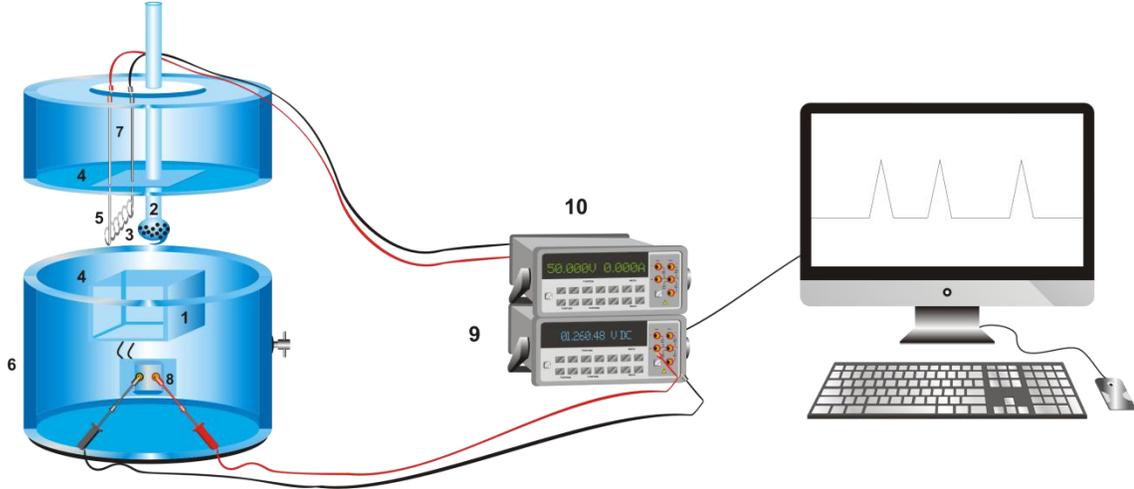
En este capítulo se presentan las entalpías de inmersión de los carbones de partida en agua y en benceno, las cuales permiten establecer el carácter hidrofóbico o hidrofílico de estos. Adicionalmente se muestran las distribuciones de tamaño de poro determinadas mediante esta técnica, para dos de los materiales con las mayores características texturales. Además se establecen correlaciones entre las características texturales y químicas de los carbones con respecto a los datos entálpicos.

6.1 Consideraciones generales

Los materiales carbonosos se caracterizaron entálpicamente mediante el uso de la técnica calorimétrica. En las determinaciones se empleó un calorímetro isotérmico tipo Tian en el que el flujo de calor entre la celda y los alrededores se detecta mediante sensores térmicos tipo termopila. La inmersión de un sólido en un líquido produce un efecto térmico que se registra en las termopilas y es proporcional a un potencial eléctrico; su magnitud depende de la cantidad de calor liberada por unidad de tiempo, de la conductividad térmica, de la geometría de la celda, del tipo de sensores y aislantes térmicos [1,2].

En la Figura 6-1 se presenta un esquema del calorímetro de conducción de calor que se empleó en este estudio. El sistema está compuesto por una celda de inmersión metálica, con cuatro sensores tipo termopilas y una cubierta final construida en material aislante que permite obtener una señal más estable.

Figura 6–1. Esquema de un calorímetro de conducción: 1. Termopilas, 2. Ampolleta de vidrio con pico frágil, 3. Muestra, 4. Cubrimiento aislante, 5. Resistencia, 6. Escudo aislante, 7. Conexión a fuente de poder, 8. Conexión del sistema de sensores a la interface del multímetro, 9. Multímetro, 10. Fuente de poder.



En la Figura 6-2 se observa un termograma típico obtenido en el calorímetro de inmersión empleado. El primer pico corresponde al calor generado por la inmersión del sólido en el respectivo líquido de inmersión, el segundo corresponde al pico de calibración eléctrica que se obtiene mediante el calentamiento del sistema con una resistencia de 100 Ω, aplicando un trabajo eléctrico conocido que se calcula como:

$$W_{\text{Elec}} = \text{Potencial} * \text{Intensidad} * \text{Tiempo} \tag{6-1}$$

Con los datos del cambio de la señal del potencial en función del tiempo del pico de calibración y el valor del W_{Elec} , se calcula la constante del calorímetro, la cual relaciona el trabajo eléctrico disipado en la celda con el área bajo la curva del pico de calibración (c) en función del tiempo, como lo presenta la siguiente ecuación:

$$K = \frac{W_{\text{Elec}}}{\int V_{tc} dt} \tag{6-2}$$

La determinación de la Constante del calorímetro K , es importante para el cálculo posterior de las entalpías de inmersión, ya que en condiciones ideales todo el calor desarrollado se transfiere a las termopilas, sin embargo, en la práctica parte del calor producido no es transferido a estos sensores, ya que se presentan pérdidas a los

alrededores a través de los espacios de aire, las conexiones eléctricas y los soportes metálicos. Estos inconvenientes se corrigen mediante el cálculo de esta constante.

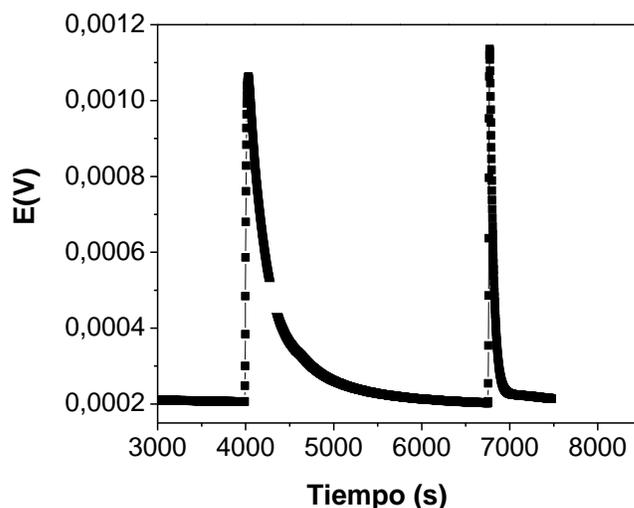
Una vez se conoce la constante del calorímetro se determina la energía de inmersión (J) propia del contacto entre el sólido y el líquido, para ello se calcula el área bajo la curva del pico de inmersión (**Inm**):

$$E_{\text{Inm}} = K * \int V_{\text{Inm}} dt \quad (6-3)$$

Finalmente con el valor de la energía del proceso y el peso de la muestra empleada en cada ensayo (aproximadamente 100 mg) se obtiene la entalpía de inmersión (J/g):

$$-\Delta H_{\text{Inm}} = \frac{E_{\text{Inm}}}{\text{Peso de la muestra}} \quad (6-4)$$

Figura 6–2: Termograma obtenido en la determinación de la entalpía de inmersión de un sólido.



6.2 Calorimetría de inmersión de los carbones activados en Benceno y Agua

La calorimetría de inmersión es una técnica de carácter termodinámico que permite obtener información con respecto a las interacciones que se producen entre un sólido y diferentes líquidos de inmersión [3-5]. Este calor de inmersión se relaciona con la

formación de una capa adsorbida de las moléculas del líquido sobre la superficie del sólido, acompañado con el mojado de la capa adsorbida. La intensidad del efecto de calor lleva a establecer comparaciones y relaciones entre diferentes características de los sólidos porosos. De esta forma, la determinación del calor de inmersión, en condiciones específicas, constituye un parámetro adicional en la caracterización de los sólidos, tal como lo son el área superficial, el volumen de poros, el contenido de sitios activos, entre otros.

Mediante la técnica calorimétrica se pueden evaluar características texturales y algunos parámetros asociados a la química superficial del sólido. En la evaluación de la estructura porosa se emplean líquidos de naturaleza no polar (Benceno, Tetracloruro de carbono, α Pineno e.t.c) con los cuales el sólido no presenta interacciones específicas de tal manera que la entalpía de inmersión será proporcional al área superficial accesible a la molécula del líquido.

En la Tabla 6-1 se muestran las entalpías de inmersión en benceno y agua junto con el factor hidrofóbico calculado como el cociente entre la entalpía de inmersión en benceno y la entalpía de inmersión en agua. Adicionalmente en esta Tabla se presentan las áreas accesibles de los sólidos calculadas a partir de los datos entálpicos, Denoyel et al. propusieron un método para evaluar la superficie total de los carbones microporosos por calorimetría de inmersión [6]. Este procedimiento, se basa en el supuesto de la existencia de una relación directa entre la entalpía de inmersión y la superficie total del sólido, que es accesible al mojado de las moléculas del líquido. Estos investigadores utilizaron como referencia un negro de humo no poroso (Vulcan 3) para obtener la entalpía de inmersión, $-\Delta h_{\text{inm}}$ (J/m^2), de una superficie carbonosa en diferentes líquidos [7]. De esta manera, y considerando que la entalpía de inmersión es proporcional a la superficie disponible al líquido, independientemente de su carácter externo o microporoso, y cualquiera que sea el tamaño y la forma de los microporos, se obtiene el área superficial accesible para los diferentes líquidos de inmersión con la ayuda de las siguientes ecuaciones:

$$-\Delta h_{\text{Específica del líquido de inmersión}} = \frac{-\Delta H_{\text{Inm de la molécula sonda}}}{S_{\text{Negro de Carbón}}} \quad (6-5)$$

$$S_{\text{Accesible del sólido}} = \frac{-\Delta H_{\text{Inm de la molécula sonda}}}{-\Delta h_{\text{Específica del líquido de inmersión}}} \quad (6-6)$$

De acuerdo a lo anterior, en este trabajo para el cálculo del área por aproximación del área superficial accesible se tomó como referencia un sólido no poroso Negro de Carbón con un área superficial de 30 m²/g, cuya entalpía específica en benceno es de 0,114 J/m². Este valor es similar al obtenido por otros autores [8-10], aunque ligeramente diferentes a los valores publicados para el Spheron 6 (0,148 J/m²) y para un negro de carbon V3 (0,111 J/m²) [9].

Adicionalmente en la tabla 6-1 se presenta el tamaño medio de poro (L_o) que se calculó empleando la ecuación de Stoeckli et al. [11] para valores de energía característica entre 20-42 kJ/mol.

$$L_o = 10,8/[E_o - 11,4] \quad (6-7)$$

$$(0,4\text{nm} \leq L_o \leq 2\text{nm})$$

donde L_o es el tamaño medio de poro y E_o es la energía característica (kJ/mol). Este rango de energías corresponde a tamaños de poro entre 0,4 y 2 nm que es la región en la que la validez de esta ecuación ha sido comprobada [11], en la que los sólidos son esencialmente microporosos, que no es el caso de la mayoría de los sólidos obtenidos que presentan cierto porcentaje de mesoporos.

El tamaño medio de poro (L_o) obtenido para las muestras de las series CAGP y MP se encuentra entre 0,61- 1,29 nm, este parámetro aumenta con la concentración de ácido fosfórico evidenciando una ampliación de la porosidad causada por la acción del agente activante sobre el precursor lignocelulósico tal y como se discutió en el capítulo 4. Para las muestras de las series CAGZn y MZn los valores de L_o oscilan entre 0,30-0,95 nm, en los materiales granulares de esta serie el tamaño medio de poro aumenta con el incremento en la concentración del activante debido a la retracción parcial / destrucción de la estructura porosa por un exceso de agente activante sobre el precursor, en la serie MZn se obtienen valores inferiores de L_o ya que con el proceso de prensado disminuye el espacio interpartícula generando sólidos con porosidad estrecha, adicionalmente no se observa un cambio significativo en este parámetro cuando aumenta la concentración de

ZnCl₂, probablemente porque el prensado compensa en cierta medida la destrucción de la red porosa producida por el contenido de Zn como se discutió en el capítulo 4. En las series CAGCa y MCa el tamaño medio de poro está entre 0,26-0,40 nm, para las muestras granulares se observa un aumento de L_o a partir de la muestra CAGCa que puede explicarse debido a que la reacción de gasificación del carbón con CO₂ (C—CO₂) para extraer átomos se favorece con la concentración de Ca provocando una mayor remoción de átomos de carbono de la matrix lo que genera la ampliación de la porosidad, para los monolitos de la serie se observa una disminución del tamaño medio de poro que puede explicarse por el prensado y por la acción cooperativa de los dos agentes químicos usados en la preparación de estos materiales (capítulo 4).

Los valores de L_o reflejan semejanza en la porosidad de las muestras preparadas usando ZnCl₂ y CaCl₂ y una distribución más ancha de porosidad de las muestras obtenidas empleando H₃PO₄.

En la tabla 6-1 se muestran los valores de V_o para todas las muestras, determinados mediante la ecuación de Stoeckli y Krahenbühl, se observa que en los materiales de las series CAGP y MP que presentan una porosidad amplia estos valores superan los obtenidos mediante la aplicación de la ecuación de DR para los datos de adsorción de N₂, mientras que para los demás materiales carbonosos que poseen una porosidad más homogénea se aprecia una tendencia contraria a la anterior.

Todas las entalpías de inmersión en benceno y agua son de carácter exotérmico, en concordancia con el proceso superficial que se lleva a cabo entre el sólido y el líquido. Las entalpías en benceno, para el conjunto de sólidos obtenidos, se encuentran entre -20,26 y -181,1 J/g y en agua están entre -7,42 y -67,01 J/g, estos valores son comparables con los reportados en otros estudios, en los que también se emplean residuos lignocelulósicos como precursores para la obtención de carbones activados y una metodología experimental similar a la usada en este trabajo [6-13]. En todas las series se observa que los valores entálpicos guardan una relación con el área superficial de los carbones activados, en este punto es importante resaltar que dicho comportamiento ha sido reportado en diferentes estudios como los de Denoyel et. al [6], Silvestre-Albero et. al [7], Molina-Sabio et. al [8], Stoeckli et. al [10-13]. Por su parte los factores hidrofóbicos calculados como el cociente entre la entalpía de inmersión en benceno y la entalpía de inmersión en agua, oscilan entre 1,30-4,55 y las áreas

accesibles entre 291-1589 m²/g. En la Tabla 6-1 se aprecia que las entalpías de inmersión en benceno y agua de las muestras, varían en cada serie con el aumento en la concentración de los agentes activantes, evidenciando cambios en las características texturales y químicas de los carbones, tal como lo han mostrado las otras técnicas de caracterización empleadas y descritas en los capítulos anteriores.

Tabla 6-1. Entalpías de inmersión en benceno y agua de los carbones activados.

a) Muestras H₃PO₄

Muestra	$-\Delta H_{\text{imm}}^* \text{ C}_6\text{H}_6$ (J/g)	$-\Delta H_{\text{imm}}^* \text{ H}_2\text{O}$ (J/g)	Factor Hidrofóbico ($-\Delta H_{\text{imm}} \text{ C}_6\text{H}_6 /$ $-\Delta H_{\text{imm}} \text{ H}_2\text{O}$)	$S_{\text{Acc}} \text{ C}_6\text{H}_6$ (m ² /g)	S_{BET} (m ² /g)	**Lo (nm)	***Vo (cm ³ /g)
CAGP32	-163,6± 0,4	-40,36± 0,3	4,05	1435	1457	1,08	0,70
CAGP36	-169,2± 1,0	-49,81± 0,1	3,40	1484	1562	1,22	0,76
CAGP40	-176,9± 0,2	-51,62± 1,2	3,43	1552	1611	1,27	0,81
CAGP48	-181,1± 1,3	-54,13± 0,5	3,35	1589	1685	1,29	0,83
MP32	-111,6± 0,1	-49,17± 0,7	2,27	979	1020	0,61	0,35
MP36	-111,9± 0,2	-52,63± 0,6	2,13	982	1057	0,62	0,37
MP40	-119,1± 1,1	-58,14± 1,0	2,05	1045	1078	0,70	0,38
MP48	-134,5± 1,2	-67,01± 0,5	2,01	1180	1368	1,18	0,60

* Las desviaciones estándar de las calorimetrías de inmersión están entre ± 0,1 – 1,3 J/g.

** Calculado a partir de la ecuación 6-3.

*** Calculado a partir de la ecuación 3-13 de Stoeckli y Krahenbuehl

b) Muestras ZnCl₂

Muestra	$-\Delta H_{\text{imm}}^* \text{ C}_6\text{H}_6$ (J/g)	$-\Delta H_{\text{imm}}^* \text{ H}_2\text{O}$ (J/g)	Factor Hidrofóbico ($-\Delta H_{\text{imm}} \text{ C}_6\text{H}_6 /$ $-\Delta H_{\text{imm}} \text{ H}_2\text{O}$)	$S_{\text{Acc}} \text{ C}_6\text{H}_6$ (m ² /g)	S_{BET} (m ² /g)	**Lo (nm)	***Vo (cm ³ /g)
CAGZn32	-141,9±0,7	-31,21± 0,1	4,55	1245	1314	0,75	0,47
CAGZn36	-113,9±1,6	-35,34± 0,4	3,22	999	1191	0,76	0,39
CAGZn40	-124,2±0,8	-41,08± 0,4	3,02	1089	1153	0,85	0,41
CAGZn48	-58,37±0,6	-49,21± 1,3	1,30	512	516	0,95	0,17
MZn32	-74,89±1,2	-25,25± 0,6	3,06	657	660	0,33	0,16
MZn36	-79,37±0,3	-33,13± 0,7	2,40	696	845	0,30	0,15
MZn40	-89,69±0,3	-32,62± 1,1	2,75	787	884	0,30	0,17
MZn48	-90,51±0,2	-40,06± 1,3	2,26	794	924	0,34	0,19

* Las desviaciones estándar de las calorimetrías de inmersión están entre ± 0,1 – 1,6 J/g.

** Calculado a partir de la ecuación 6-3.

***Calculado a partir de la ecuación de Stoeckli y Krahenbühl 3-13.

c) Muestras CaCl₂

Muestra	$-\Delta H_{\text{imm}}^*$ C ₆ H ₆ (J/g)	$-\Delta H_{\text{imm}}^*$ H ₂ O (J/g)	Factor Hidrofóbico ($-\Delta H_{\text{imm}}^* \text{C}_6\text{H}_6 /$ $-\Delta H_{\text{imm}}^* \text{H}_2\text{O}$)	S _{Acc} C ₆ H ₆ m ² /g	S _{BET} (m ² /g)	**Lo (nm)	***Vo (cm ³ /g)
CAGCa2	-40,52±0,4	-30,09± 0,6	1,35	355	528	0,26	0,09
CAGCa3	-35,07±0,08	-17,25± 0,3	2,03	308	461	0,26	0,06
CAGCa5	-29,75±0,5	-15,17± 0,7	2,18	261	268	0,31	0,06
CAGCa7	-20,26±1,2	-7,421± 1,4	2,73	178	245	0,31	0,04
MCa2	-173,2±1,4	-61,35± 1,2	2,82	1519	1700	0,40	0,41
MCa3	-148,1±0,3	-43,06± 0,5	3,44	1299	1469	0,32	0,51
MCa5	-145,8±1,6	-40,27± 1,0	3,62	1279	1445	0,26	0,28
MCa7	-104,2±0,9	-30,03± 0,8	3,74	914	926	0,27	0,20

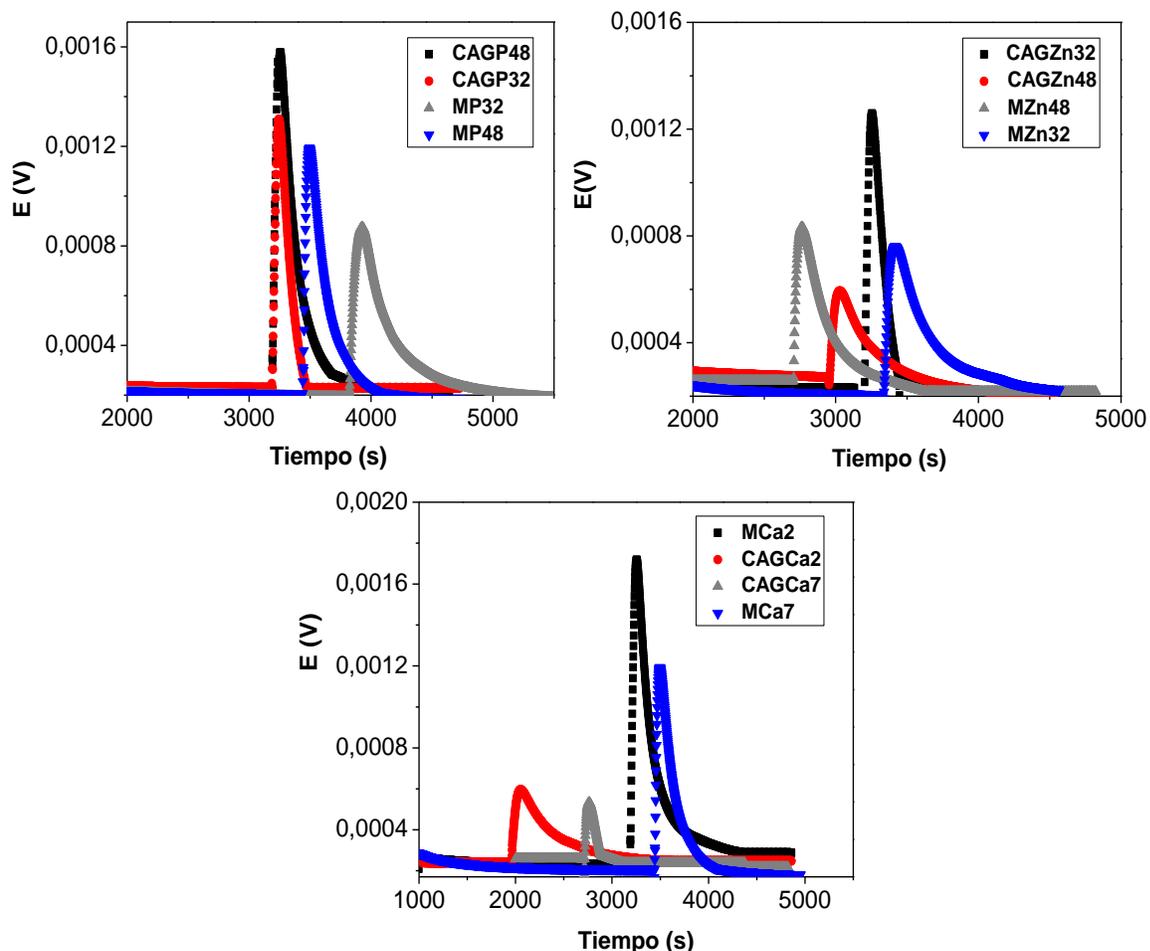
* Las desviaciones estándar de las calorimetrías de inmersión están entre ± 0,08 – 1,5 J/g⁻¹.

** Calculado a partir de la ecuación 6-3.

***Calculado a partir de la ecuación 3-13 de Stoeckli y Krahenbühl

En la Figura 6-3 se presenta una comparación entre los termogramas obtenidos para las muestras con mayor y menor entalpía de inmersión en benceno en cada serie, en este gráfico se presenta el pico de inmersión correspondiente al contacto entre el sólido y el líquido en cada medida. Se observa que la magnitud del pico en cada muestra es concordante con la entalpía de inmersión obtenida, siendo más alto el de las muestras CAGP48, CAGZn32 y MCa2, las cuales presentan los mayores valores de área en cada serie. Las Figuras permiten apreciar un cambio en el área bajo la curva conforme varía la interacción entre los materiales porosos y el benceno, encontrando una relación entre el tamaño del pico y el dato entálpico.

Figura 6–3: Comparación entre los termogramas obtenidos en la inmersión en benceno para tres muestras de las series preparadas.

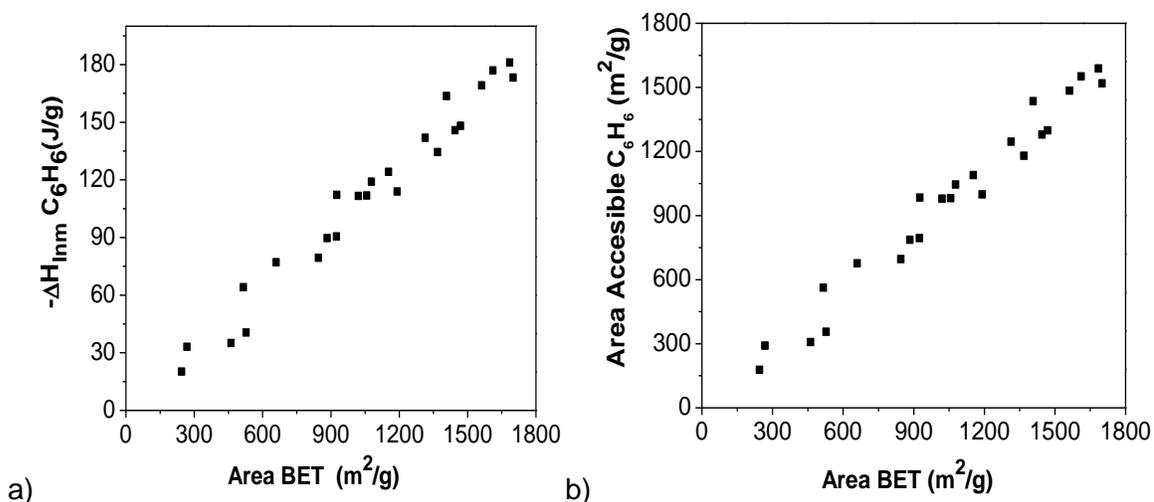


En la Figura 6-4a se observa un aumento de la entalpía de inmersión en benceno con el incremento del área BET de los materiales carbonosos, este comportamiento se ajusta a lo descrito por Denoyel et. al [6], Silvestre-Albero et. al [7], Rouquerol et. al [9], Stoeckli et. al [10-13] y a lo obtenido en trabajos similares, en los que se han preparado materiales carbonosos que se han caracterizado mediante calorimetría de inmersión en benceno y tetracloruro de carbono, encontrando una proporcionalidad entre la entalpía de inmersión y el área superficial accesible al líquido de inmersión [6-13].

Al realizar una comparación entre los valores de área accesible al benceno y las áreas BET determinadas mediante adsorción de N₂, se observa que para todas las muestras la técnica calorimétrica subvalora el área superficial, este comportamiento puede explicarse

a partir del diámetro cinético de la molécula de benceno y de nitrógeno, si bien es cierto que presentan un tamaño similar de 0,37 nm y 0,36 nm respectivamente para poros tipo hendidura, el tamaño del benceno es de 0,56 nm para otro tipo de poro como el cilíndrico, por lo tanto es de esperar que el N_2 pueda acceder a gran parte de la porosidad de los carbones, mientras que el benceno experimenta restricciones cinéticas para el contacto de las paredes del poro y a que el modelo de accesibilidad del líquido calorimétrico se desarrolla para sólidos microporosos. La Figura 6-4b presenta una tendencia general de los datos que es satisfactoria si se tiene en cuenta que los carbones preparados en este estudio, no son netamente microporos y que además cada modelo tiene sus propias consideraciones. Las consideraciones del modelo utilizado para la determinación del área accesible es que el líquido tiene interacción con la superficie y las paredes de los poros, con influencia del tamaño del poro. Adicionalmente se evidencia que en los materiales carbonosos de las series CAGP y MP que presentan una distribución de poro amplia se obtienen valores de áreas accesibles similares con los valores de área BET con porcentajes de desviación entre el 1-10%, debido a que en estos sólidos se facilita el acceso a la molécula de benceno, mientras que en los demás sólidos que poseen una porosidad uniforme se observan desviaciones hasta del 28%, este comportamiento es similar al reportado en el trabajo de Molina-Sabio et. al [8] en el que se prepararon carbones cativados mediante activación química de hueso de aceituna con H_3PO_4 y $ZnCl_2$ y se empleó la técnica calorimétrica para el estudio de la microporosidad de los materiales.

Figura 6–4: Relación entre las entalpías de inmersión en benceno y área accesible con respecto al área BET de los materiales.



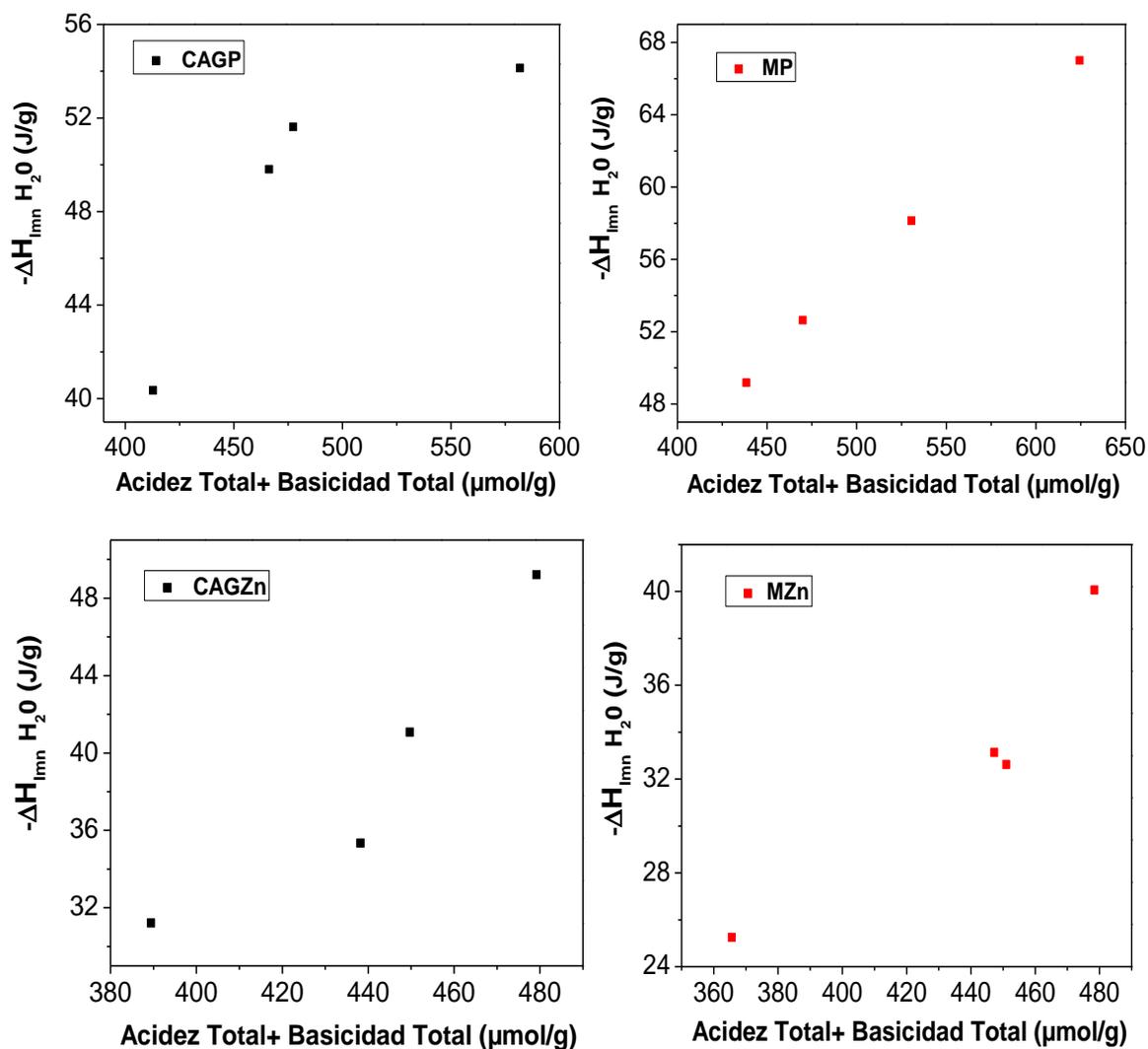
Cuando se desea obtener información acerca de la superficie química del material se usan soluciones con diferentes solutos, que pueden ser ácidos, bases, iones metálicos y agua como líquido de inmersión, en este caso el efecto térmico resultante involucra las interacciones del líquido con los grupos funcionales superficiales. La calorimetría de inmersión en agua permite evaluar la polaridad de la superficie del carbón activado, bajo el supuesto de que las moléculas de agua interactúan principalmente con los grupos superficiales oxigenados localizados en los sitios polares en los bordes de las capas grafénicas [14], como consecuencia es posible establecer relaciones entre la entalpía de inmersión y parámetros asociados con el contenido de grupos superficiales determinados mediante titulaciones Boehm.

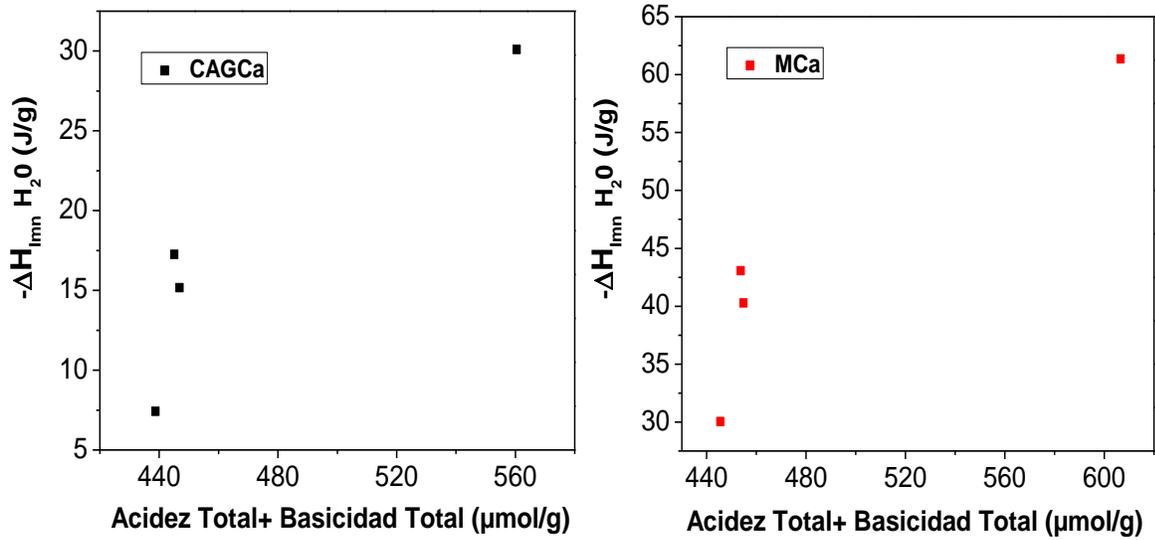
En la Figura 6-5 se muestra la correlación entre las entalpías de inmersión en agua y el contenido de grupos superficiales ácidos y básicos totales, esta representación resulta importante ya que, la superficie de un carbón activado se puede considerar como una combinación de planos basales y de sitios polares en los bordes de las capas de carbón que forman microcristales de grafito. Los átomos de carbono de los bordes se combinan frecuentemente con el oxígeno, formando diversos grupos funcionales con diferentes propiedades ácido-base [15,16]. Las superficies carbonosas también contienen sitios básicos que se cree que son libres de oxígeno, también llamados sitios de Lewis situados en regiones ricas en electrones π dentro de los planos basales de los microcristales de grafito lejos de los bordes [17-19]. Por lo tanto todas las interacciones que se establecen entre la superficie de los materiales y una molécula específica están determinadas por el contenido de grupos superficiales totales presentes en los carbones.

De acuerdo con la Figura 6-5 se observa que la entalpía de inmersión en agua aumenta en todas las series preparadas, con la suma de la acidez y basicidad total de los materiales. Este comportamiento se ha puesto de manifiesto en otros trabajos en los que se ha establecido que los grupos oxigenados en la superficie del carbón activado actúan como centros primarios de interacción con el agua [14-16], y por lo tanto juegan un papel significativo en la entalpía de inmersión de estos sólidos en este líquido polar [14, 15, 20,21]. Así mismo se ha determinado que la entalpía de inmersión en agua aumenta con el incremento del contenido de oxígeno total de la superficie. En este caso, se supone que las moléculas de agua interactúan sólo con complejos superficiales de oxígeno [14, 15]. Sin embargo, López-Ramón et al. [14] y Stoekli y Lavanchy [21] demostraron que

las moléculas de agua también puede interactuar con sitios básicos libres de oxígeno, de tipo Lewis ubicados en las regiones ricas en electrones π dentro de los planos basales. Además, hay informes de que la presencia de otros heteroátomos en la superficie del carbón, como complejos superficiales de nitrógeno, mejoran la adsorción de agua en especial a bajas presiones relativas [22].

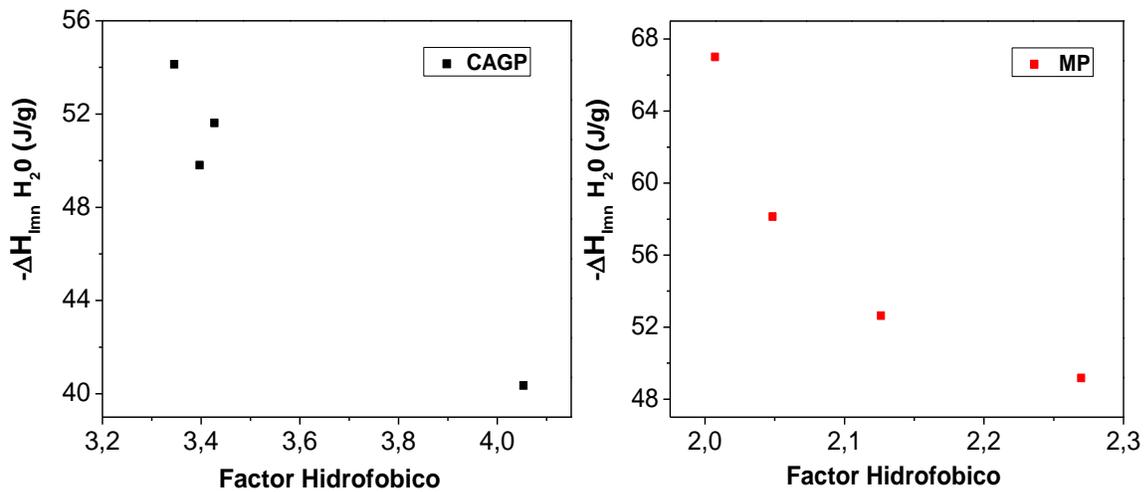
Figura 6–5: Relación entre la entalpía de inmersión en agua y la suma de la acidez y basicidad total de los materiales.

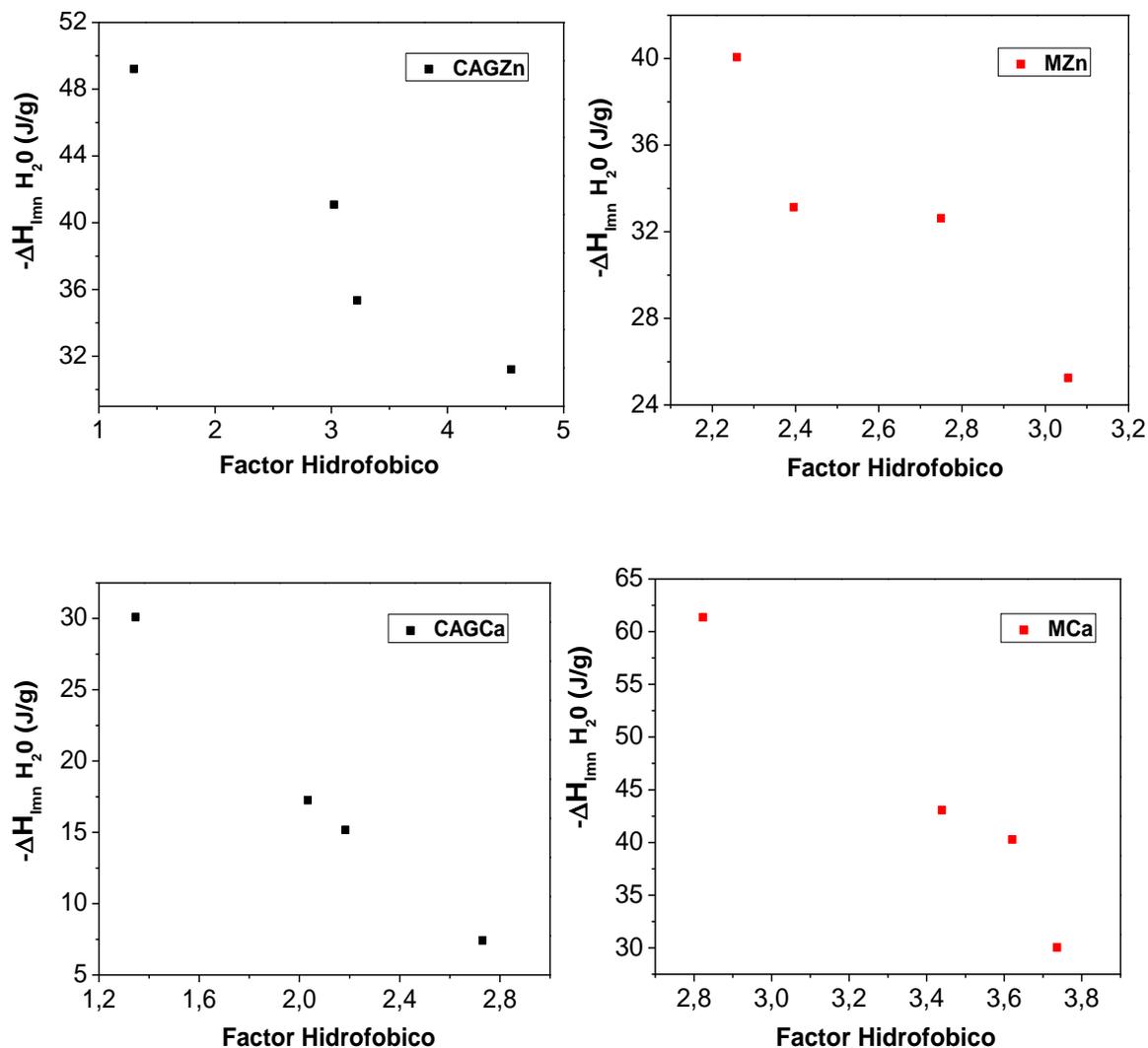




En la Figura 6-6, se presenta la relación entre las entalpías de inmersión en agua, en función del factor hidrofóbico; se observa que las entalpías de inmersión en agua disminuyen conforme aumenta la hidrofobicidad de los materiales, adicionalmente este comportamiento se puede asociar con la disminución de la acidez y basicidad total de los sólidos. Este comportamiento es descrito por otros autores que consideran que el carácter hidrofóbico de los carbones disminuye a medida que el oxígeno aumenta con los grupos funcionales presentes en la superficie del sólido los cuales modifican las características de mojado, permitiendo que el carbón incremente su afinidad por el agua [23,24].

Figura 6–6: Relación entre la entalpía de inmersión en agua y el factor hidrofóbico.



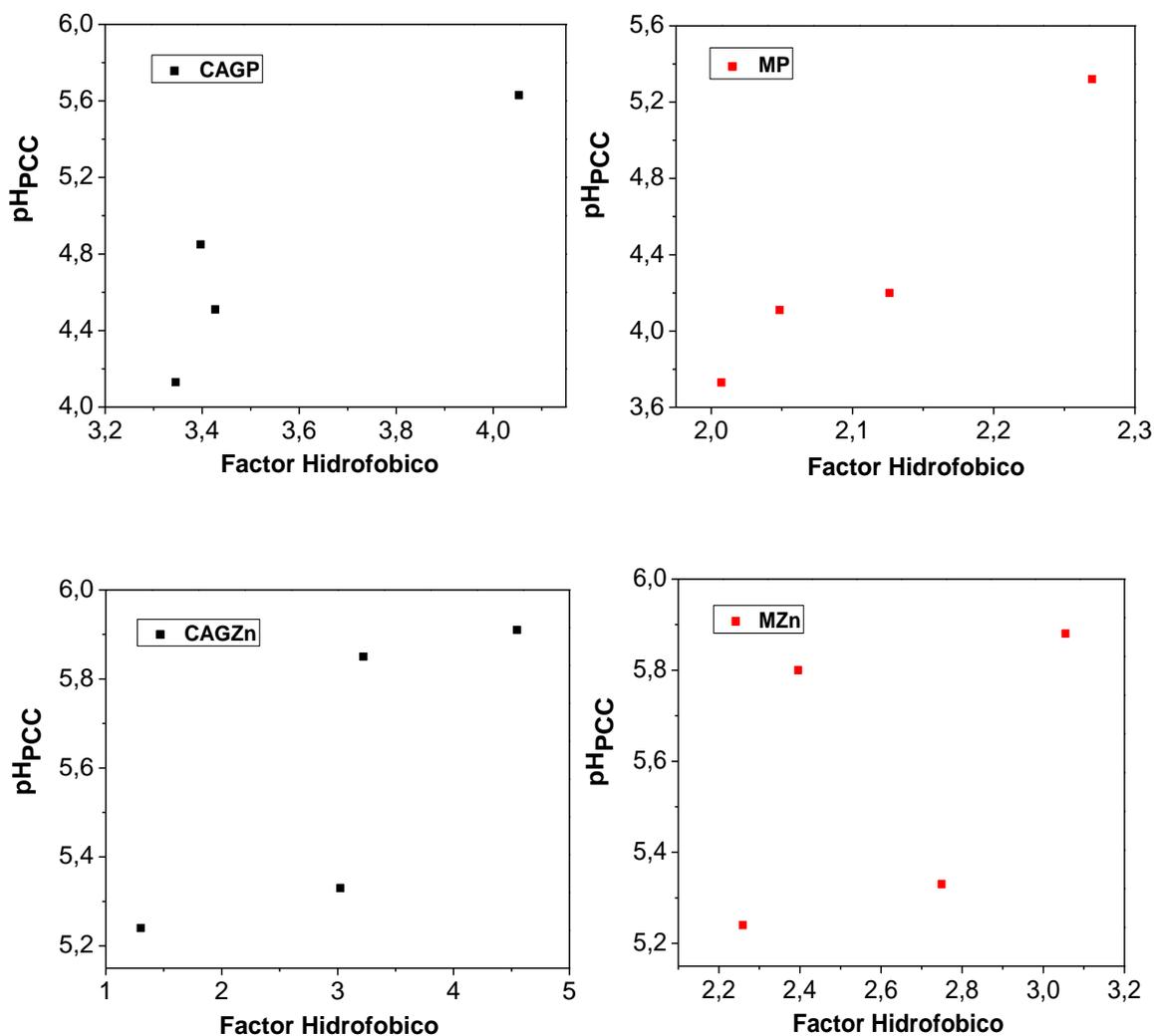


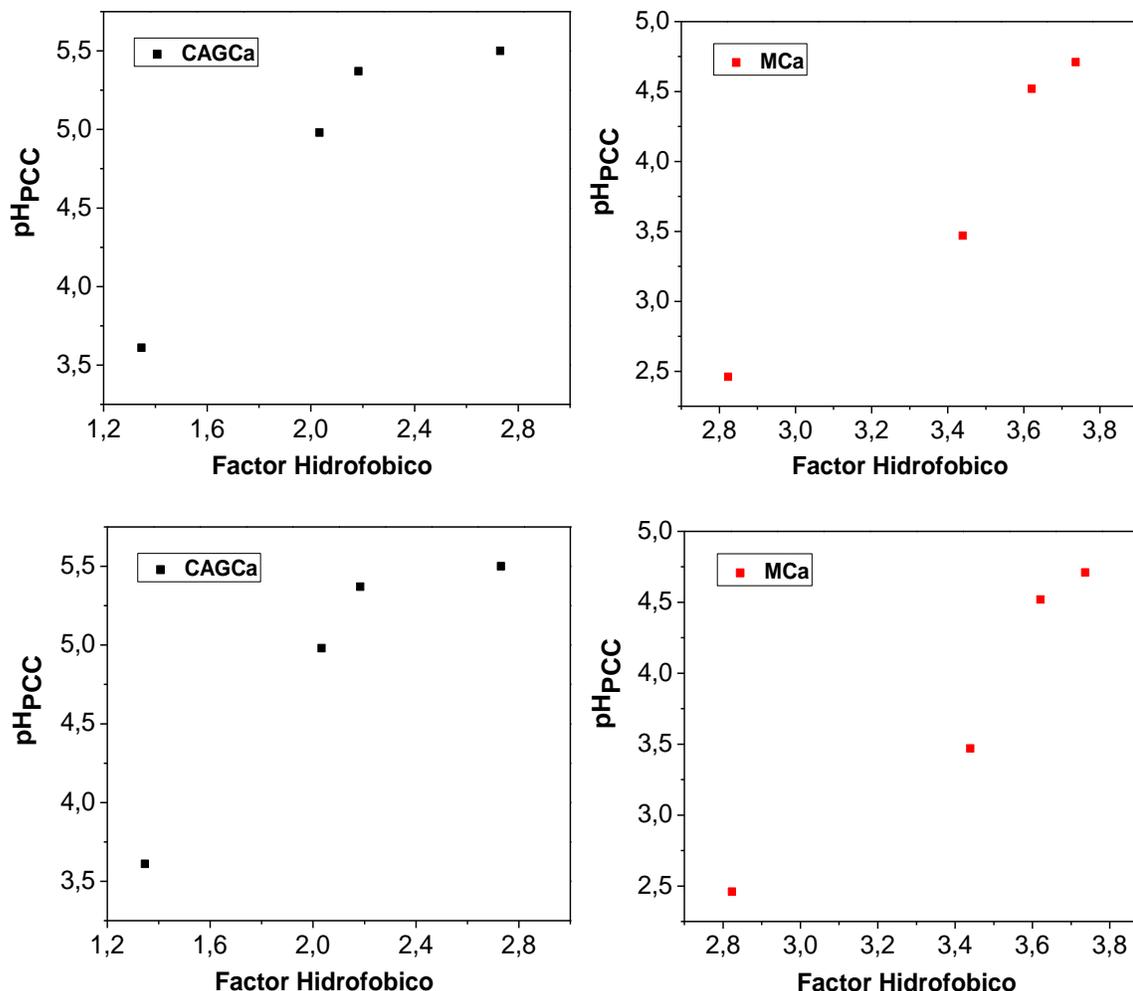
La figura 6-7 muestra la relación entre el pH_{PCC} y el factor hidrofóbico, se observa un aumento en el punto de carga cero con el incremento en la hidrofobicidad del carbón. Como se dijo anteriormente el aumento del factor hidrofóbico está estrechamente relacionado con la disminución de los grupos oxigenados en los materiales, de esta manera al disminuir la acidez es entendible que el pH_{PCC} (pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero) aumente, tal y como se observa en todas las series.

Se observa que para los sólidos activados con H_3PO_4 (series CAGP y MP) se tienen valores de factor hidrofóbico cercanos entre las muestras de cada serie, ya que este parámetro en el caso de los carbones granulares oscila entre 3,35-4,05 y para los monolitos entre 2,01-2,27, para los carbones activados con ZnCl_2 se muestran dos tendencias: en los sólidos granulares hay una mayor distribución de este parámetro ya

que varía entre 1,30-4,55 mientras que en los monolitos está entre 2,26-3,06 reflejando cercanía entre los valores; para los carbones activados con CaCl₂ los factores hidrofóbicos presentan cercanía: en los carbones granulares este parámetro está entre 1,35-2,73 y en los monolitos entre 2,82-3,74. Estos comportamientos están relacionados con las diferencias en la química superficial que presentan las series de materiales preparados y que están estrechamente relacionados con el mecanismo de acción de los agentes activantes empleados en la preparación tal y como se discutió en el capítulo 5.

Figura 6–7: Relación entre el punto de carga cero y el factor hidrofóbico.



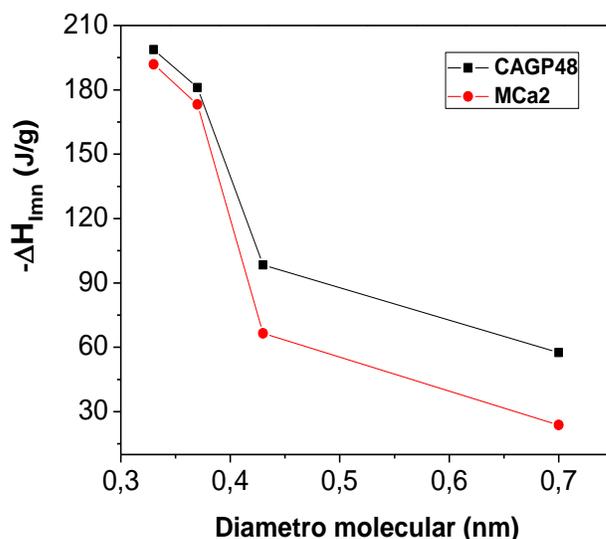


6.3 Distribución de tamaño poro con moléculas sonda

De todas las muestras preparadas, se seleccionaron las dos que presentaron los valores más altos en las características texturales (área BET, volumen de poro, entalpía de inmersión en benceno), a las cuales se les realizó una distribución de tamaño de poro con los siguientes líquidos de mojado: diclorometano (0,33 nm), benceno (0,37 nm), hexano (0,43 nm) y α -pineno (0,70 nm). En la Figura 6-8 se presentan los resultados obtenidos mediante esta técnica, se observa que el valor de la entalpía de inmersión disminuye conforme aumenta la dimensión de la molécula del líquido de mojado esto se explica básicamente, porque al aumentar el tamaño molecular de dicho líquido, aumentan las restricciones en la difusión de la molécula en la red porosa [10, 12-15]. Adicionalmente entre las muestras presentadas en la Figura 6-8 hay una gran similitud entre los valores

entálpicos hasta un tamaño de 0,37 nm, luego del cual el monolito MCa2 tiene valores bajos, lo cual indica que este monolito posee una distribución de tamaño de poro más estrecha en comparación con el carbón CAGP48, tal y como lo evidencian los resultados obtenidos mediante adsorción de nitrógeno que se mostraron en el capítulo 4.

Figura 6–8: Distribución de tamaño de poro mediante la técnica calorimétrica para las muestras CAGP48 y MCa2.



6.4 Conclusiones

La calorimetría de inmersión en los diferentes líquidos empleados en este estudio varía en cada serie con el aumento en la concentración de los agentes activantes, evidenciando cambios en las características texturales y químicas de los carbones, tal como lo han mostrado las otras técnicas de caracterización empleadas.

Los datos de áreas BET determinadas por adsorción de nitrógeno y las áreas accesibles a la molécula de benceno calculadas mediante la técnica calorimétrica presentan una buena correlación, a pesar de que las dos técnicas de caracterización tienen consideraciones diferentes.

Las entalpías de inmersión en agua están estrechamente relacionadas con el contenido de grupos superficiales ácidos totales y básicos totales, ya que la técnica calorimétrica permite establecer interacciones específicas entre los sólidos y líquidos de inmersión con diferente polaridad. En este estudio las entalpías de inmersión en este líquido polar presentan un aumento conforme se incrementan los grupos oxigenados en la superficie del carbón activado ya que actúan como centros primarios de interacción con el agua.

Se determina que el carácter hidrofóbico de los carbones activados está relacionado con las características químicas que presentan los materiales. Este parámetro disminuye a medida que el oxígeno aumenta con los grupos funcionales presentes en la superficie del sólido los cuales modifican las características de mojado, permitiendo que el carbón incremente su afinidad por el agua.

El uso de la técnica calorimétrica permite hacer correlaciones entre los datos entálpicos de los carbones y los parámetros texturales y químicos, convirtiéndose en una técnica apropiada que complementa la caracterización de un carbón activado.

Bibliografía

- [1]. Giraldo, L.; Moreno, J.C. Determinación de la entalpía de inmersión de carbón activado en soluciones acuosas de fenol y su relación con la capacidad de adsorción. 2003. *Rev Colomb de Quím.* **32**(1) 45-54.
- [2]. García, V.; Moreno-Piraján, J.C.; Giraldo, L. Construcción de un Calorímetro para la Determinación de Entalpías de Inmersión. 2007. *Información Tecnol.* **18**(3): 59-70.
- [3]. Giraldo, L.; Moreno, J.C. Determination of the Immersion Enthalpy of activated carbon by Microcalorimetry of the Heat Conduction. 2000. *Instrum Sci Technol.* **28**: 171-178.
- [4]. Stoeckli, F.; Centeno, T.A. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. 1997. *Carbon.* **35**(8): 1097-1100.
- [5]. Vargas, D.P.; Giraldo, L.; Moreno J.C. Relación entre la entalpía de inmersión de monolitos de carbón activado y parámetros texturales. 2011. *Química Nova.* **34**: 196-199.
- [6]. Denoyel, R.; Fernandez-Colinas, J.; Grillet, Y.; Rouquerol, J. Assessment of the surface area and microporosity of activated charcoals from immersion calorimetry and nitrogen adsorption data. 1993. *Langmuir.* **9**(2): 515-518.

- [7]. Silvestre-Albero, J.; Gómez de Salazar, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. 2001. *Colloid Surface A*. **187–188**: 151–165.
- [8]. Molina-Sabio, M.; Nakagawa, Y.; Rodríguez-Reinoso, F. Possible errors in microporosity in chemically activated carbon deduced from immersion calorimetry. 2008. *Carbon*. **46**(2): 329–334
- [9]. Rouquerol, J.; Villar-Rodil, S.; Denoyel, R.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. Porous texture evolution in Nomex-derived activated carbon fibers. 2002. *J Colloid Interf Sci*. **252**:169–176.
- [10] Stoeckli, F.; Centeno, T.A.; Donnet, J.B.; Pusset, N.; Papier, E. Characterization of industrial activated carbons by adsorption and immersion techniques and by STM. 1995. *Fuel*. **74**:1582–1588.
- [11] Stoeckli, F.; Ballerini, L. Evolution of microporosity during activation of carbon. 1991. *Fuel*. **70**(4): 557-559.
- [12] F. Stoeckli.; Centeno, T.A. On the determination of surface areas in activated carbons. *Carbon*. 2005. **43**(6): 1184-1190.
- [13] Stoeckli, F. Dubinin's theory and its contribution to adsorption science. 2001. *Russ Chem B*. **50**(12): 2265-2272.
- [14]. López-Ramón, M.V.; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Martín, F. Specific and non-specific interactions of water molecules with carbon surfaces from immersion calorimetry. 2000. *Carbon*. **38**(6): 825–829.
- [15]. Menendez, J.A. On the use of calorimetric techniques for the characterization of carbons: A brief review. 1998. *Thermochim Acta*. **312**(1): 79-86.
- [16]. Lopez-Ramon, M.V; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marina, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. 1999. *Carbon*. **37**(8): 1215–1221.
- [17]. Menéndez, J.A.; Phillips, J.; Xia, B.; Radovic, L.R. On the effect, enhance their acidity. modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties. 1996. *Langmuir*. **12**(18):4404–10.
- [18]. Grzegorz, S.; Stanisław Biniak, S.; Rychlicki, G. Carbon surface polarity from immersion calorimetry. 2002. *Fuel Process Technol*. **79**: 217– 223.

- [19]. Barton, S.S.; Evans, M.J.B.; Halliop, E.; MacDonald, J.A.F. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. 1997. *Carbon*. **35**(9):1361–1366.
- [20]. McDonald, J.A.F.; Evans, M.J.B.; Liang, S.; Meech, S.E.; Norman, P.R.; Pears, L. Chlorine and oxygen on the carbon surface. 2000. *Carbon*. **38**(13): 1825-1830.
- [21]. Stoeckli, F.; Lavanchy, A. The adsorption of water by active carbons, in relation to their chemical and structural properties. 2000. *Carbon*. **38**(3): 475–494.
- [22]. Lahaye, J.; Nanse, G.; Bagreev, A.; Strelko, V. Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers. 1999. *Carbon*. **37**(4): 585-590.
- [23]. Moreno-Piraján, J.; Giraldo, L.; García-Cuello, V.; Vargas-Delgadillo, D.; Rodríguez-Estupiñán, P.; Murillo-Acevedo, Y.; Cantillo, M. Interaction Thermodynamics Between Gas-Solid and Solid-Liquid on Carbon Materials. En *Thermodynamics /Book 1*. 2011. Rijeka, Croatia: INTECH. pp 164-195.
- [24]. Moreno, J.C.; Giraldo, L; Gómez, A. A Heat-conduction flow microcalorimeter for solute transfer enthalpy determinations: Design and calibrations. 1998. *Instrum Sci Technol*. **26**: 533-539.

7. Capítulo 7. Materiales carbonosos funcionalizados

En este capítulo se presentan y se discuten los resultados, de la caracterización textural y química, que se obtienen para los materiales carbonosos funcionalizados. Es importante resaltar que el proceso de funcionalización se realizó a los materiales granulares y monolíticos que presentaron las mejores características texturales en cada serie.

7.1 Análisis proximal

En la Tabla 7-1 se presentan los resultados del análisis proximal de los materiales carbonosos funcionalizados y de las muestras sin modificación.

Se observa que los materiales funcionalizados presentan una humedad entre el 3,6-7,6%, porcentajes de materia volátil entre 20,8-41,2%, valores de carbono fijo entre 50,3-68,1% y un contenido de cenizas entre 1,2-4,4%. Al comparar los resultados del análisis proximal de las muestras de partida con los obtenidos luego de su funcionalización con amoníaco en fase gas y líquida, se observa que con el proceso de modificación disminuyó la humedad en las muestras, probablemente por la remoción o consumo de grupos superficiales (ver capítulo 5) que favorecen la interacción de la superficie carbonosa y las moléculas de agua. El contenido de materia volátil aumentó en todos los casos debido a la incorporación de grupos superficiales nitrogenados que con el incremento de la temperatura se desprenden del material. En cuanto al contenido carbono fijo presente en las muestras este disminuyó y finalmente el contenido de cenizas no cambió significativamente en los carbones estudiados. Además, se observa que las muestras funcionalizadas en fase líquida con hidróxido de amonio presentan un

mayor cambio en los parámetros del análisis proximal, con respecto a las muestras de partida, que las modificadas con amoníaco.

Tabla 7-1. Análisis proximal de los materiales carbonosos funcionalizados y de partida.

Muestra	Análisis proximal % en peso			
	Humedad	Materia volátil ^(a)	Cenizas ^(a)	Carbono fijo ^(b)
CAGP48	10,1	17,1	3,2	69,6
CAGP48FAG	6,5	23,4	3,4	66,7
CAGP48FAL	4,7	25,8	2,3	67,2
MP48	9,0	23,6	4,2	63,2
MP48FAG	5,9	30,5	4,4	59,2
MP48FAL	5,0	31,0	4,0	60,0
CAGZn32	8,3	24,9	1,8	65,0
CAGZn32FAG	5,0	31,8	2,2	61,0
CAGZn32FAL	4,0	31,2	1,7	63,1
MZn48	9,1	29,4	1,0	60,5
MZn48FAG	6,9	33,3	1,3	58,5
MZn48FAL	3,6	36,0	1,2	59,2
CAGCa2	8,5	34,6	2,6	54,3
CAGCa2FAG	6,7	40,0	3,0	50,3
CAGCa2FAL	4,3	41,2	2,1	52,4
MCa2	10,6	15,5	3,6	70,3
MCa2FAG	7,6	20,8	4,1	67,5
MCa2FAL	5,5	22,4	4,0	68,1

(a) Base seca, (b) calculado por diferencia.

7.2 Análisis Elemental

En la Tabla 7-2 se presentan los resultados del análisis elemental realizado para las muestras de partida y las funcionalizadas que presentaron las mejores características de todas las series. Mediante este análisis se cuantifica el contenido de nitrógeno en los materiales, encontrando un aumento entre el 22-44% para las muestras funcionalizadas con amoníaco gaseoso y entre el 120-220% para las muestras modificadas con hidróxido de amonio, así mismo el contenido de hidrógeno aumenta con las modificaciones, este comportamiento probablemente puede atribuirse a la formación de grupos N-H [1,2]. El contenido de oxígeno presenta un aumento, principalmente en las muestras funcionalizadas con amoníaco gaseoso, esta tendencia se ha puesto de manifiesto en estudios similares [1,2], en los que se estudia la modificación superficial de dos carbones activados comerciales (Norit R y C) y fibras de carbón activado, con amoníaco con el

objetivo de mejorar la capacidad de adsorción de CO₂ de los sólidos, en estos trabajos se establece que con el tratamiento a alta temperatura se remueven una gran cantidad de grupos oxigenados de la superficie de los materiales, sin embargo luego de la funcionalización quedan en el sólido poroso átomos de carbono de los bordes de los planos basales, capaces de combinarse en mayor o menor proporción con otros heteroátomos como el oxígeno, generando una nueva química superficial en los carbonos [1]. Se observa una concordancia entre los resultados obtenidos mediante esta técnica y los del análisis proximal, ya que las dos metodologías experimentales presentan tendencias similares.

Tabla 7-2. Análisis elemental de los materiales carbonosos funcionalizados y de partida.

Muestra	Análisis Elemental			
	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
CAGP48	75,4	1,51	19,05	0,22
CAGP48FAG	68,1	1,72	25,32	0,32
CAGP48FAL	72,2	1,85	22,32	0,71
MCa2	74,79	0,58	19,87	0,70
MCa2FAG	67,38	0,87	26,56	0,86
MCa2FAL	72,43	0,77	21,04	1,54

7.3 Características texturales

La Figura 7-1 muestra las isotermas de adsorción de nitrógeno para los materiales carbonosos funcionalizados y de partida. En la Figura 7-1a se observa que las isotermas obtenidas para las muestra CAGP48 son tipo I según la clasificación de la IUPAC [3], los materiales CAGP48 y CAGP48FAG presentan un codo abierto a bajas presiones relativas ($P/P_0 < 0,1$), indicando una amplia distribución de tamaño de poro, mientras que la muestra CAGP48FAL tiene un codo cerrado característico de sólidos con porosidad estrecha. Como se observa en la Figura 7-1b, los materiales MP48, MP48FAG y MP48FAL tienen isotermas tipo I y presentan un codo abierto a bajas presiones relativas ($P/P_0 < 0,1$), indicando una amplia distribución de tamaño de poro. En estas dos series los procesos de funcionalización generaron cambios en las propiedades adsorbentes de los materiales, para el carbón granular obtenido con H₃PO₄ al 48% la funcionalización en fase líquida produjo un cambio en la porosidad (muestra CAGP48FAL) que se evidencia

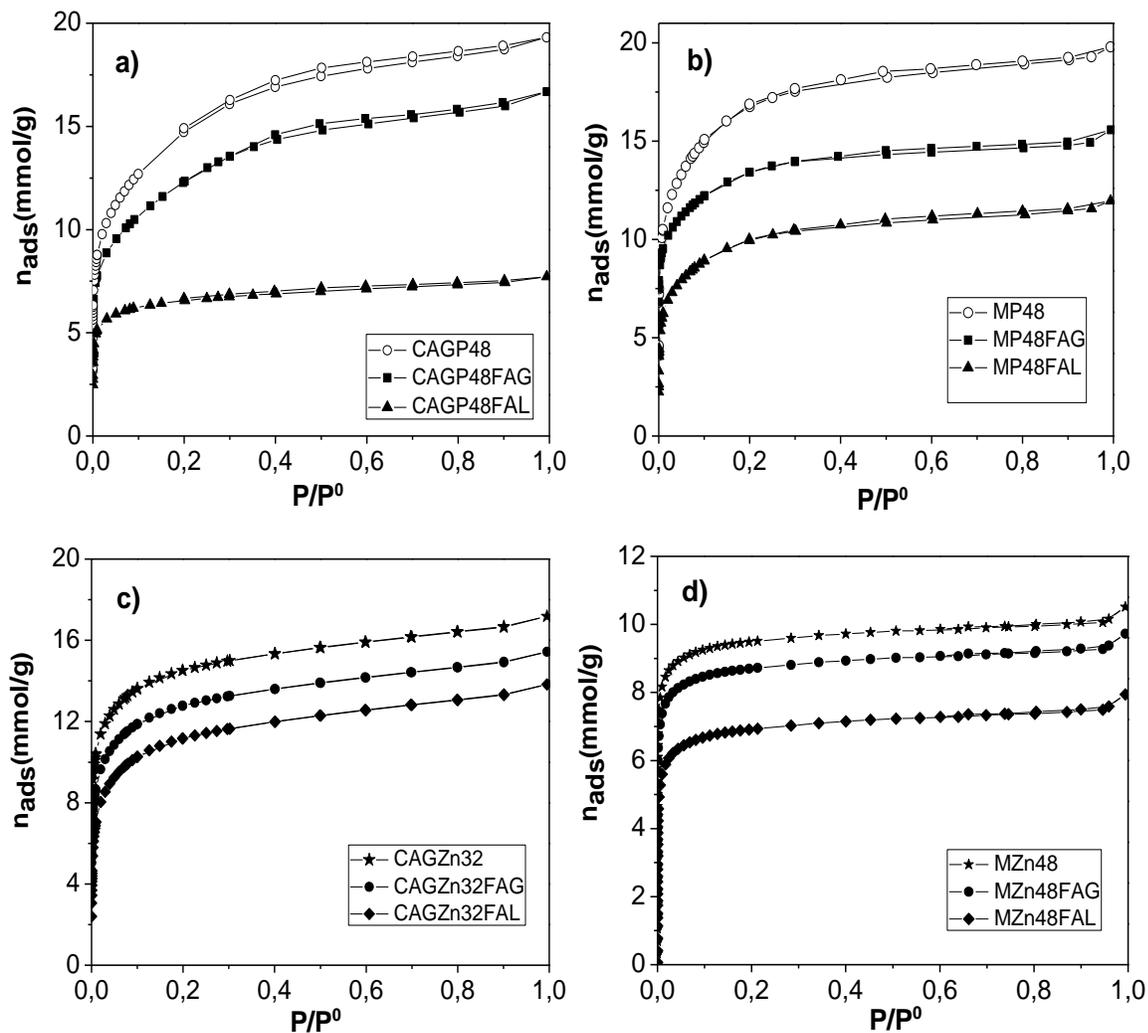
con el ensanchamiento del codo de la isoterma a presiones relativas menores a 0,1 y explica la disminución de los parámetros texturales de esta muestra.

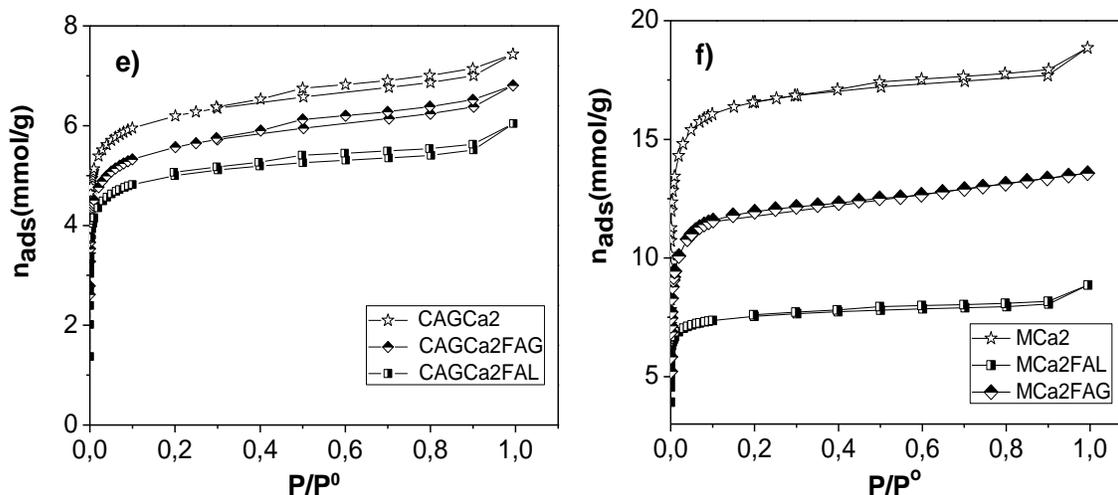
En las Figuras 7-1c y 7-1d se presentan las isotermas para los carbones CAGZn32, CAGZn32FAG, CAGZn32FAL, MZn48, MZn48FAG y MZn48FAL, todas las isotermas son tipo I, sin embargo se observa una diferencia en el codo de las isotermas entre las muestras granulares y monolíticas, que indica que estas últimas poseen una porosidad más estrecha que los materiales granulares. Al igual que en la series preparadas usando H_3PO_4 los procesos de funcionalización generan cambios en las características texturales de los materiales, los cuales serán discutidos posteriormente.

En la Figura 7-1e se evidencia que las muestras CAGCa2, CAGCa2FAG y CAGCa2FAL son sólidos micro-mesoporosos, representados por isotermas tipo IV con ciclos de histéresis H4, que se caracterizan por no presentar una pendiente pronunciada en la rama de adsorción a presiones altas, lo cual genera un bucle pequeño y ramas de adsorción-desorción casi horizontales, este tipo de ciclo de histéresis se puede asociar a sólidos cuya distribución de tamaño de poro va al rango de los microporos, con poros de forma ranura, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC y lo expuesto por otros autores [3-6]. Las isotermas de los materiales MCa2, MCa2FAG y MCa2FAL, son tipo I con codo cerrado propio de una distribución de poros estrecha como se observa en la Figura 7-1f.

En todas las muestras funcionalizadas es evidente que los procesos de modificación a los que se sometieron los materiales, generan una disminución del área BET y de los volúmenes de poro. A partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno se puede ver que la funcionalización con amoníaco gaseoso modifica en menor proporción las características texturales de las muestras de partida, entre un 9-30%, mientras que la funcionalización con hidróxido de amonio disminuye entre un 18-54% el área superficial y el volumen de poro de los sólidos. Esta disminución se puede atribuir a un bloqueo en la matriz carbonosa producida por los grupos superficiales nitrogenados generados durante la reacción con amoníaco e hidróxido de amonio. Adicionalmente en el caso de los sólidos funcionalizados en fase gas este efecto ha sido atribuido a la obstrucción parcial del sistema microporoso por los productos de descomposición del amoníaco a altas temperaturas con la formación de radicales, tales como NH_2 , NH y H [1,7].

Figura 7-1: Isotermas de adsorción de Nitrógeno para materiales carbonosos funcionalizados y de partida, (a) CAGP, (b) MP, (c) CAGZn, (d) MZn, (e) CAGCa, y (f) MCa.





En la Tabla 7-3 se observan las características texturales de los materiales carbonosos, el área BET para las muestras CAGP y MP están entre 785-1320 m²/g, para las muestra CAGZn y MZn están entre 587-1200 m²/g y para las series CAGCa y MCa entre 430-1425 m²/g. El volumen de microporo para estas mismas series se encuentra entre 0,22-0,47 cm³/g, 0,24-0,44 cm³/g y 0,17-0,53 cm³/g, respectivamente. Como se discutió anteriormente se observa una disminución del área superficial y el volumen de microporos, mesoporos y el total. Por el contrario con la funcionalización de los materiales el volumen de microporos estrechos (V_n) obtenidos de la isoterma de adsorción de CO₂ a 273 K que corresponde al volumen de poros por debajo de ~ 0,7 nm [8], aumenta.

Tabla 7-3. Parámetros texturales para los materiales carbonosos funcionalizados y de partida, obtenidos de la isoterma de adsorción de N₂ a 77 K y de la isoterma de adsorción de CO₂ a 273 K.

Adsorción de N ₂ 77 K					Adsorción de CO ₂ 273 K
Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _o (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{0,99} (cm ³ /g)	V _n (cm ³ /g)
CAGP48	1137	0,40	0,27	0,67	0,20
CAGP48FAG	944	0,33	0,25	0,58	0,22
CAGP48FAL	542	0,22	0,05	0,27	0,30
MP48	1320	0,47	0,20	0,67	0,24
MP48FAG	916	0,32	0,15	0,47	0,28
MP48FAL	785	0,28	0,13	0,41	0,31
CAGZn32	1200	0,44	0,12	0,58	0,28

CAGZn32FAG	1037	0,38	0,15	0,53	0,30
CAGZn32FAL	903	0,35	0,14	0,49	0,32
MZn48	814	0,33	0,03	0,36	0,30
MZn48FAG	737	0,30	0,03	0,32	0,33
MZn48FAL	587	0,24	0,02	0,26	0,34
CAGCa2	528	0,20	0,06	0,26	0,12
CAGCa2FAG	474	0,18	0,06	0,24	0,15
CAGCa2FAL	430	0,17	0,04	0,21	0,18
MCa2	1425	0,53	0,12	0,65	0,50
MCa2FAG	1030	0,38	0,08	0,46	0,53
MCa2FAL	658	0,25	0,05	0,30	0,64

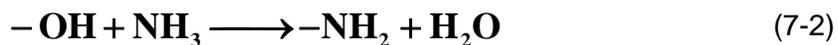
7.4 Características Químicas

En la Tabla 7-4 se presenta el contenido de grupos superficiales de las muestras, funcionalizadas y de partida determinados mediante titulaciones Boehm. A partir de los resultados se evalúan los cambios producidos en la química superficial de cada muestra de acuerdo con el tratamiento de modificación al que fue sometida.

Los materiales de partida presentan una química superficial variada, constituida por grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos, en todos los carbones empleados para el proceso de funcionalización se observa una mayor acidez total con respecto a la basicidad total, por lo que el carácter de la superficie es ácido evidenciado por un pH_{PCC} menor que 7, posteriormente con el proceso de funcionalización en fase gaseosa y líquida los grupos carboxílicos y lactónicos disminuyen en todas las muestras entre un 6-78% y entre un 64-100% respectivamente, mientras que los grupos fenólicos presentan dos comportamientos; para las muestras CAGP48, MP48 y CAGZn32 disminuyen entre un 9-61% y para las muestras MZn48, CAGCa2 y MCa2 aumentan entre un 8-173%. El hecho de que los grupos carboxílicos y lactónicos disminuyan en todas las muestras, se puede atribuir a que los grupos carboxílicos (pKa=2-5) y lactónicos (pKa=8.2) al ser más ácidos que los fenólicos (pKa=10) reaccionan en mayor proporción con el amoníaco. Se ha establecido que la reacción del amoníaco con los grupos carboxílicos presentes en la superficie del carbón puede formar sales de amonio que a través de una reacción de deshidratación conduce a la formación de amidas y grupos nitrilo, tal y como lo muestra la siguiente reacción [9]:



Adicionalmente se sabe que las aminas también pueden formarse fácilmente por la sustitución de grupos OH presentes en la superficie del material carbonoso de acuerdo con la siguiente reacción [9]:



En el caso de los carbones: CAGP48, MP48 y CAGZn32 la disminución de los grupos lactónicos probablemente puede explicarse debido a que estas muestras al presentar una menor cantidad de grupos carboxílicos con respecto a los demás materiales de partida, emplean los grupos lactónicos para la reacción con el amoníaco en mayor proporción que las muestras MZn48, CAGCa2 y MCa2 (que poseen mayor contenido de grupos carboxílicos) en las que se ve un aumento de estos grupos.

Con la disminución de los grupos carboxílicos, lactónicos y en algunos casos fenólicos, se observa que los materiales funcionalizados, tienen una acidez entre un 14-76% menor y una basicidad entre un 5-226% mayor, con respecto a los materiales de partida, a pesar de dicho aumento los valores de acidez siguen siendo superiores a la basicidad y por lo tanto la naturaleza ácida de la superficie solo se modifica ligeramente tal como lo evidencia el pequeño aumento sufrido por el pH_{PCC} .

Así mismo es evidente que la incorporación de grupos básicos se ve favorecida con el contenido de grupos carboxílicos del material original [10], por ejemplo en las muestras MZn48, CAGCa2 y MCa2 que presentan la mayor cantidad de estos grupos, la modificación con hidróxido de amonio logra aumentar en más del doble su basicidad (Muestras MZn48FAL, CAGCa2FAL y MCa2FAL), mientras que en las muestras CAGP48 y MP48 que tienen menor cantidad de grupos carboxílicos, el carácter básico se incrementa en menos del doble del valor original (Muestras CAGP48FAL y MP48FAL). Adicionalmente se observa que en todas las muestras estudiadas, el tratamiento con hidróxido de amonio es más efectivo que la reacción con amoníaco gaseoso.

Tabla 7-4. Contenido de grupos superficiales oxigenados determinados por el método de Boehm, punto de carga cero para las muestras funcionalizadas y de partida.

Muestra	Carboxílicos μmol/g	Lactónicos μmol/ g	Fenólicos μmol/g	Acidez Total μmol/g	Basicidad Total μmol/g	pH _{PCC}
CAGP48	153,8	44,01	246,5	444,3	137,5	4,13
CAGP48FAG	145,2	0	195,2	340,5	144,1	4,35
CAGP48FAL	105,1	0	223,5	328,6	183,1	4,47
MP48	185,5	26,67	286,4	498,5	126,0	3,73
MP48FAG	80,50	0	157,5	238,0	137,3	6,11
MP48FAL	54,90	0	163,1	218,0	168,0	6,27
CAGZn32	159,1	0	163,6	322,7	66,73	5,91
CAGZn32FAG	115,4	0	63,21	178,6	152,7	6,82
CAGZn32FAL	70,90	0	85,80	156,7	185,7	6,95
MZn48	187,5	18,36	179,8	385,6	92,84	5,24
MZn48FAG	125,0	0	205,0	330,0	98,51	4,02
MZn48FAL	106,5	0	193,5	300,0	184,0	4,33
CAGCa2	317,9	111,9	65,33	495,1	65,33	3,61
CAGCa2FAG	280,3	40,60	76,91	397,8	171,4	3,98
CAGCa2FAL	203,3	37,51	80,93	321,7	199,9	4,52
MCa2	363,0	161,4	28,80	553,2	53,40	2,46
MCa2FAG	105,4	0	78,90	184,3	129,9	6,71
MCa2FAL	81,05	0	52,70	133,7	174,4	6,93

* Incertidumbre de ± 0,005

7.5 Espectroscopia DR-FTIR

En la Figura 7-2 se presentan los espectros DR-FTIR para todas las muestras de partida y las funcionalizadas. Los espectros de la Figura 7-2a corresponden a los materiales granulares CAGP48, CAGP48FAG y CAGP48FAL, se pueden distinguir tres bandas de interés. En todas las muestras se observan vibraciones C–H aromático fuera del plano (890, 820, 760 cm⁻¹), una banda de diferente intensidad localizada entre 900 cm⁻¹ y 1450 cm⁻¹, como se ha discutido en estudios similares [11] en esta región es difícil asignar con certeza las bandas ya que existe superposición del estiramiento C-O de diferentes grupos superficiales, en tal sentido, en esta zona se han hecho asignaciones a vibraciones C-O en ésteres (1100-1250cm⁻¹), ácidos carboxílicos y anhídridos cíclicos (1180-1300 cm⁻¹), lactonas (1160-1370 cm⁻¹), éteres (942-1300 cm⁻¹), éteres cíclicos

(1140 cm^{-1}), grupos fenólicos (1180-1220 cm^{-1}) y epóxidos (1220 cm^{-1}) [11-15], también esta región es característica de compuestos de fósforo y fosforocarbonosos presentes en carbones activados preparados usando ácido fosfórico [16], además se evidencia un pequeño hombro alrededor de 1070-1090 cm^{-1} que puede asignarse a estiramientos P^+-O^- de ésteres de fosfato ácidos y a la vibración simétrica P-O-P en cadena de polifosfato [16] y un pico de poca intensidad en 1163 cm^{-1} que puede ser asignado a la vibración del estiramiento del hidrógeno unido a los grupos de $\text{P}=\text{O}$ [18-21]. Así mismo hay un pico alrededor de 1580 cm^{-1} , el cual es característico de materiales carbonosos, puede ser atribuido a la vibración $\text{C}=\text{C}$ poliaromático en carbonos con hibridación sp^2 , dicha vibración se incrementa por el oxígeno superficial adsorbido [11]. Otras asignaciones relevantes que se pueden hacer cerca a esta longitud de onda o números de onda, incluye carboxilo-carbonatos (1590 cm^{-1}) [17], quinonas e hidroxiquinonas (1550-1675 cm^{-1}) [22] y estiramientos asimétricos de aniones carboxilato entre 1525-1623 cm^{-1} . El tercer pico ubicado entre 3100 y 3700 cm^{-1} es característico de la vibración del estiramiento $-\text{OH}$ de grupos hidroxilos, carboxílicos y fenólicos [11]. Los espectros de las muestras CAGP48, CAGP48FAG y CAGP48FAL tienen picos en las mismas regiones del espectro, sin embargo es evidente que la funcionalización del carbón con amoníaco gaseoso y líquido disminuye la intensidad de las señales entre 900 cm^{-1} -1450 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} y 3100-3700 cm^{-1} , dichos cambios se pueden asociar con la disminución de los grupos oxigenados en la superficie del carbón original debido al tratamiento térmico al que fue sometido el material de partida en el caso de la muestra CAGP48FAG y a las reacciones entre dichos grupos con el amoníaco en las dos modificaciones. Adicionalmente en la muestra CAGP48FAG se observa la presencia de una banda de poca intensidad en 1190 cm^{-1} propia del grupo C-N y en el carbón CAGP48FAL aparece una banda de poca intensidad en 1400 cm^{-1} propia del grupo amino.

Los espectros de la Figura 7-2b pertenecen a los monolitos MP48, MP48FAG y MP48 FAL, en ellos se distinguen varias bandas de interés, para las tres muestras hay una banda ubicada entre 3100 a 3700 cm^{-1} , asociada a vibraciones de estiramiento O-H en alcoholes y ácidos carboxílicos, las intensidades de esta banda son similares en las muestras MP48 y MP48FAG, pero en la muestra MP48FAL se observa una disminución, así mismo en los tres monolitos aparece una banda a $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ propia del estiramiento $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{N}$ de anillo aromático cuya intensidad y definición se hace más notoria en la muestra MP48FAL, entre 800 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} las muestras presentan diferencias

significativas en sus espectros, en esta región es difícil asignar las bandas ya que existe superposición de los estiramientos de algunos grupos, sin embargo esta región se asocia con el estiramiento C-O. Adicionalmente la muestra MP48FAL presenta un doblete a 1275 cm⁻¹ y 1300 cm⁻¹ correspondiente a estiramientos C-N y C-O [11-21].

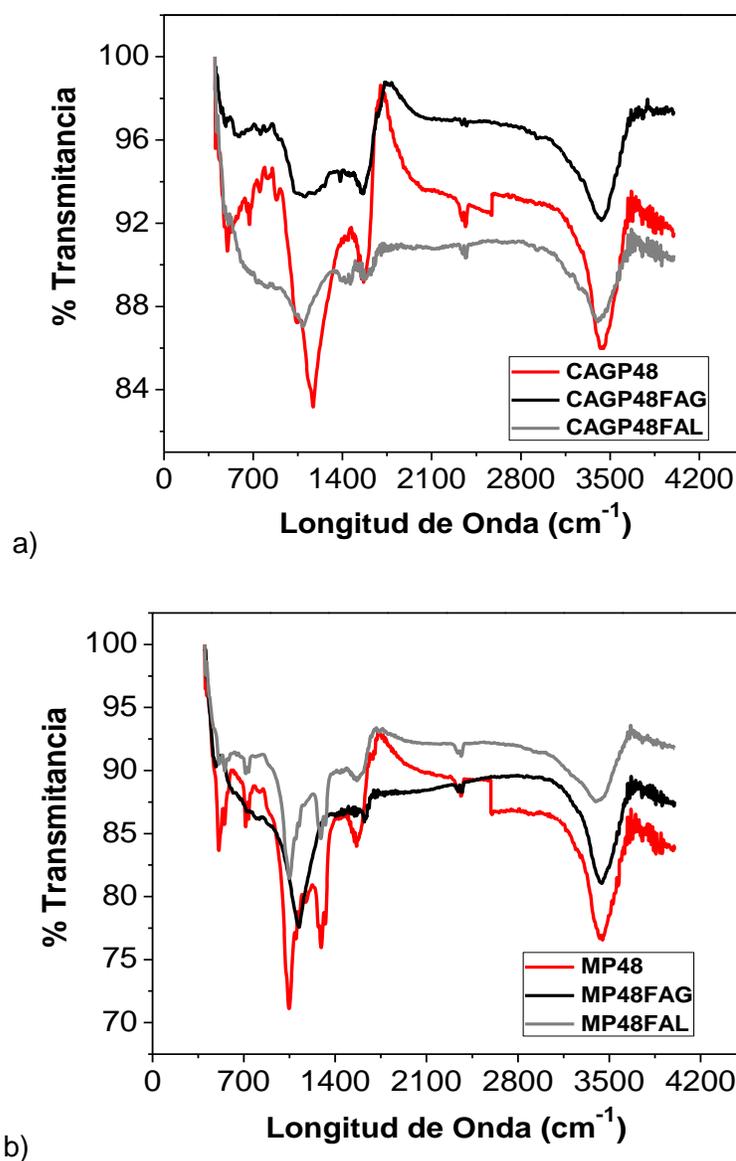
En la Figura 7-2c se muestran los espectros de las muestras CAGZn32, CAGn32FAG Y CAGZn32FAL para las tres muestras se encuentra una banda localizada entre 800 cm⁻¹ y 1450 cm⁻¹, una en 1580 cm⁻¹ y otra banda entre 3100-3700 cm⁻¹, los grupos pertenecientes a cada una de las bandas se asignaron previamente, se observa que las intensidades de estas señales disminuyen con los procesos de funcionalización indicando una variación de la química superficial de los carbones. Para las muestras MZn48, MZn48FAG y MZn48FAL, se observa una banda ubicada entre 3200 a 3600 cm⁻¹, asociada a vibraciones de estiramiento O-H en alcoholes y ácidos carboxílicos, las intensidad de esta banda disminuye en los monolitos MZn48FAG y MZn48FAL, lo cual se puede asociar con una disminución de grupos carboxílicos debido a los tratamientos a los que fueron sometidos los materiales carbonosos, en los tres espectros aparece una banda a ~1600 cm⁻¹ propia del estiramiento C=O y C=N de anillo aromático, además en las muestras MZn48FAG y MZn48FAL aparece una banda de poca intensidad en 1400 cm⁻¹ propia del grupo amino [23].

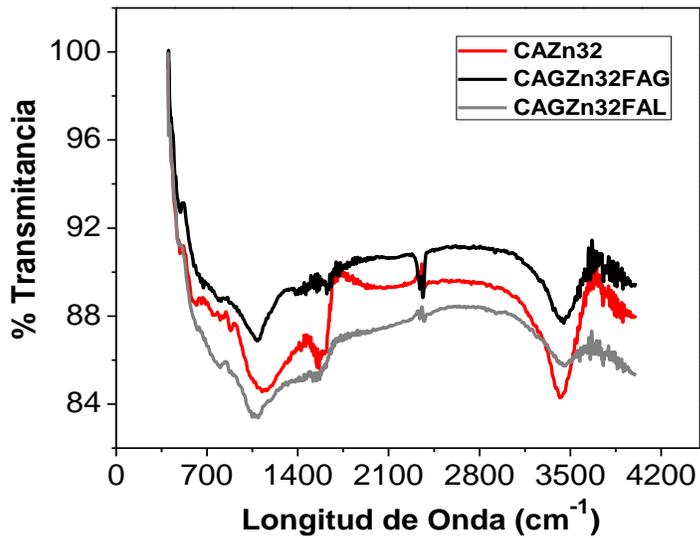
Finalmente en las muestras CAGCa, CAGCa2FAG, CAGCa2FAL, MCa2, MCa2FAG y MCa2FAL los espectros presentan bandas entre 900 cm⁻¹-1450 cm⁻¹, entre 3100-3700 cm⁻¹ y un pico en 1580 cm⁻¹ característico de materiales carbonosos. Al igual que en las demás muestras funcionalizadas preparadas en este estudio, es evidente que los picos mencionados tienen diferente intensidad y es clara la disminución de esta con las modificaciones realizadas. Adicionalmente la muestra MCa2FAL presenta una señal pequeña en 1190 cm⁻¹ propio del grupo C-N.

A pesar de que los materiales no presentan picos de alta intensidad que indiquen la presencia de grupos nitrogenados, es evidente que los procesos de modificación generan cambios significativos en los espectros de los sólidos carbonosos indicando la modificación de la química superficial de estos, dichos cambios son consistentes con los grupos determinados mediante las titulaciones de Boehm y con el análisis elemental que se realizó a las muestras CAP48FAG, CAGP48FAL, MCa2FAG y MCa2FAL el cual indica

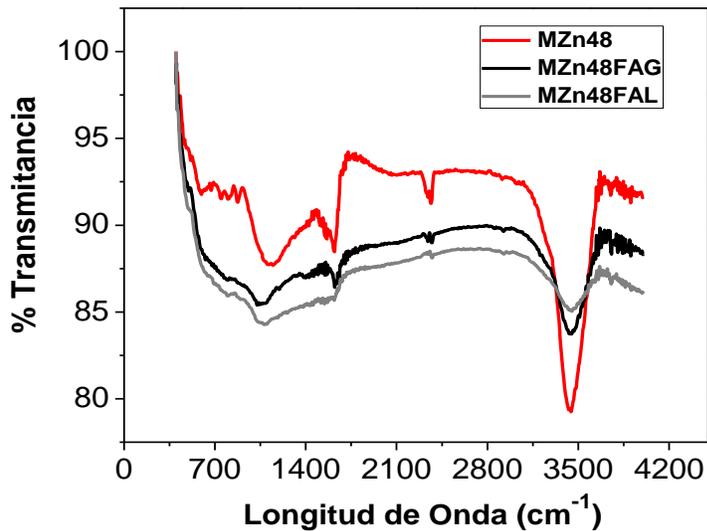
un aumento en el contenido de nitrógeno en los carbones activados. De acuerdo a los espectros, se observa que la modificación con hidróxido de amonio genera mayores cambios en la química superficial de los materiales que la modificación con amoníaco, dichos cambios se pueden asociar con las reacciones entre los grupos existentes en la superficie del carbón original y el hidróxido de amonio empleado en la modificación.

Figura 7–2: Espectros FTIR para las muestras de partida y funcionalizadas preparadas. a) Muestras CAGP48, b) Muestras MP48, c) Muestras CAGZn32, d) Muestras MZn48, e) Muestras CAGCa2, f) Muestras MCa2.

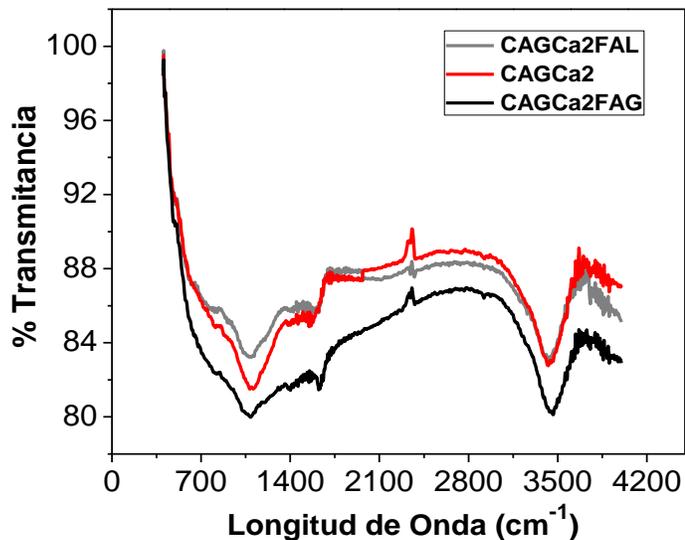




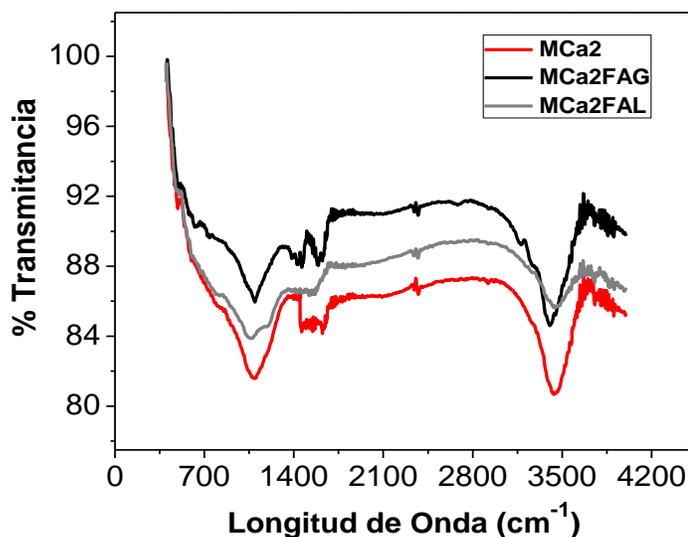
c)



d)



e)



f)

7.6 Calorimetría de inmersión

En la Tabla 7-5 se muestran las entalpías de inmersión en benceno y agua, y el factor hidrofóbico calculado como el cociente entre la entalpía de inmersión en benceno y la entalpía de inmersión en agua, para las muestras de partida y los sólidos funcionalizados. Adicionalmente en esta Tabla se presentan las áreas accesibles de los sólidos calculadas a partir de los datos entálpicos, como se describió en el capítulo 6, Denoyel et al. propusieron un método para evaluar la superficie total de los carbones microporosos por calorimetría de inmersión [24]. Este procedimiento, se basa en el

supuesto de la existencia de una relación directa entre la entalpía de inmersión y la superficie total del sólido, que es accesible a las moléculas del líquido.

Todas las entalpías de inmersión en benceno y agua son de carácter exotérmico, en concordancia con el proceso superficial que se lleva a cabo entre el sólido y el líquido. Las entalpías en benceno, para el conjunto de sólidos obtenidos, se encuentran entre -37,50 y -181,1 J/g y en agua están entre -15,98 y -67,01 J/g. En la Tabla 7-5 se aprecia que las entalpías de inmersión en benceno y agua de las muestras, varían con los procesos de funcionalización a los que se sometieron los materiales, evidenciando cambios en las características texturales y químicas de los carbones, tal como lo han mostrado las otras técnicas de caracterización empleadas y descritas anteriormente. Se aprecia que con el proceso de funcionalización, disminuyen las entalpías de inmersión en benceno de los carbones activados, lo cual es un indicativo de la disminución del área accesible del sólido tal como lo demuestran las isotermas de adsorción de Nitrógeno, que se mostraron anteriormente, este comportamiento se asocia a un bloqueo en la matriz carbonosa producida por los grupos superficiales nitrogenados generados durante la reacción con amoníaco e hidróxido de amonio.

Las entalpías de inmersión en agua disminuyen con los procesos de modificación, evidenciando un cambio en el contenido de los grupos superficiales presentes en los carbones.

En todas las muestras se observa que los valores entálpicos guardan una relación con el área superficial de los carbones activados, en este punto es importante resaltar que dicho comportamiento ha sido reportado en diferentes estudios como los de Denoyel et. al [24], Silvestre-Albero et. al [25], Molina-Sabio et. al [26], Stoeckli et. al [27-30]. Los factores hidrofóbicos calculados presentan valores entre 1,18-5,73 y las áreas accesibles entre 329-1589 m²/g.

Tabla 7-5. Entalpías de inmersión en benceno y agua de las muestras de partida y funcionalizadas.

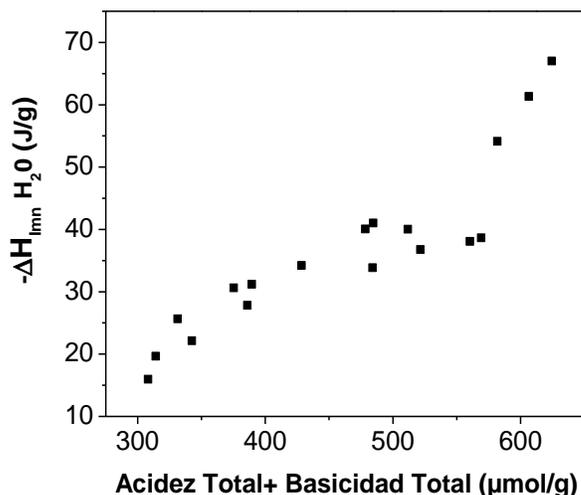
Muestra	$-\Delta H_{imm}^*$ C_6H_6 (J/g)	$-\Delta H_{imm}^*$ H_2O (J/g)	Factor Hidrofóbico ($-\Delta H_{imm} C_6H_6 /$ $-\Delta H_{imm} H_2O$)	S_{Acc} a C_6H_6 m^2/g	S_{BET} m^2/g
CAGP48	-181,1± 1,3	-54,13± 0,5	3,35	1589	1137
CAGP48FAG	-110,7± 0,4	-41,02± 0,2	2,70	935	944
CAGP48FAL	-62,70± 0,2	-40,05± 1,3	1,57	530	542
MP48	-134,5± 1,2	-67,01± 0,5	2,01	1180	1320
MP48FAG	-102,1± 1,6	-30,64± 1,5	3,33	896	916
MP48FAL	-79,57± 0,5	-27,82± 0,9	2,86	698	785
CAGZn32	-141,9± 0,7	-31,21± 0,1	4,55	1245	1200
CAGZn32FAG	-115,1± 1,1	-25,65± 0,7	4,49	1010	1037
CAGZn32FAL	-102,3± 0,8	-22,13± 1,4	4,62	898	903
MZn48	-90,51± 0,2	-40,06± 1,3	2,26	794	814
MZn48FAG	-81,05± 0,9	-34,21± 1,7	2,37	711	737
MZn48FAL	-51,85± 1,2	-33,87± 1,1	1,53	525	587
CAGCa2	-40,52± 0,4	-30,09± 0,6	1,23	355	528
CAGCa2FAG	-39,44± 0,1	-32,65± 0,4	1,21	346	474
CAGCa2FAL	-37,50± 0,7	-31,78± 0,8	1,18	329	430
MCa2	-173,2± 1,4	-61,35± 1,2	2,82	1519	1425
MCa2FAG	-112,5± 1,5	-19,65± 1,0	5,73	987	1030
MCa2FAL	-69,54± 1,6	-15,98± 1,5	4,35	610	658

* Las desviaciones estándar de las calorimetrías de inmersión están entre ± 0,1-1,7 J/g.

De acuerdo con la Figura 7-3 se observa que la entalpía de inmersión en agua aumenta en todas las series preparadas, con la suma de la acidez y basicidad total de los materiales. Este comportamiento se ha puesto de manifiesto en otros trabajos en los que se ha establecido que los grupos oxigenados en la superficie del carbón activado actúan como centros primarios de interacción con el agua [31-33], y por lo tanto juegan un papel significativo en la entalpía de inmersión de estos sólidos en este líquido polar [31, 32, 34, 35]. Así mismo, se ha determinado que la entalpía de inmersión en agua aumenta con el incremento del contenido de oxígeno total de la superficie. En este caso, se supone que las moléculas de agua interactúan sólo con complejos superficiales de oxígeno [31,32]. Sin embargo, López-Ramón et al. [31] y Stoekli y Lavanchy [36] demostraron que las moléculas de agua también puede interactuar con sitios básicos libres de oxígeno, de tipo Lewis ubicados en las regiones ricas en electrones π dentro de los planos basales. Además, hay informes de que la presencia de otros heteroátomos en la superficie del

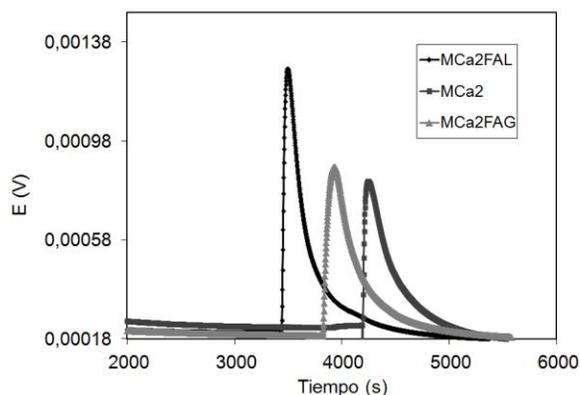
carbón, como complejos superficiales de nitrógeno, mejoran la interacción de los carbones con el agua en especial a bajas presiones relativas [37].

Figura 7–3. Relación entre la entalpía de inmersión en agua y la suma de la acidez y basicidad total de los materiales de partida y funcionalizados.



En la Figura 7-4 se presenta una comparación entre los termogramas obtenidos para las muestras MCa2, MCa2FAG y MCa2FAL, que presentan diferentes entalpías de inmersión en HCl 0,1N, el primer pico corresponde al contacto entre el sólido y el ácido y el otro pico corresponde a la calibración eléctrica. Se observa que la magnitud del pico en cada muestra es al calor de inmersión obtenido, siendo más alto el de la muestra MCa2FAL, seguido por MCa2FAG y finalmente MCa2, los cuales presentan áreas bajo la curva de la gráfica que guardan la misma relación.

Figura 7–4: Comparación entre los termogramas obtenidos para la inmersión de las muestras MCa2, MCa2FAG y MCa2FAL en HCl 0,1 N.



En la Tabla 7-6 se muestran las entalpías de inmersión en soluciones de HCl y NaOH 0,1N. Las entalpías de inmersión de los carbones activados en medio ácido se encuentran entre 6,221-29,21 J/g y en medio básico están entre 15,87-50,06 J/g, los datos entálpicos evidencian que con los procesos de funcionalización la variación en el contenido de grupos superficiales en los materiales carbonosos, logran modificar la magnitud de las interacciones específicas de los sólidos con el HCl y NaOH empleados en esta técnica. Las entalpías de inmersión en NaOH presentan una disminución con la funcionalización de los carbones, lo cual evidencia una reducción en el contenido de grupos ácidos en la superficie del material, producto del consumo de dichos grupos en las reacciones con el amoníaco empleado. Simultáneamente se observa un aumento en la entalpía de inmersión en HCl que indica el incremento de la basicidad de los carbones, tal como se ha observado mediante las demás técnicas de caracterización usadas para evaluar los cambios producidos en los sólidos con los procesos de funcionalización empleados en este estudio.

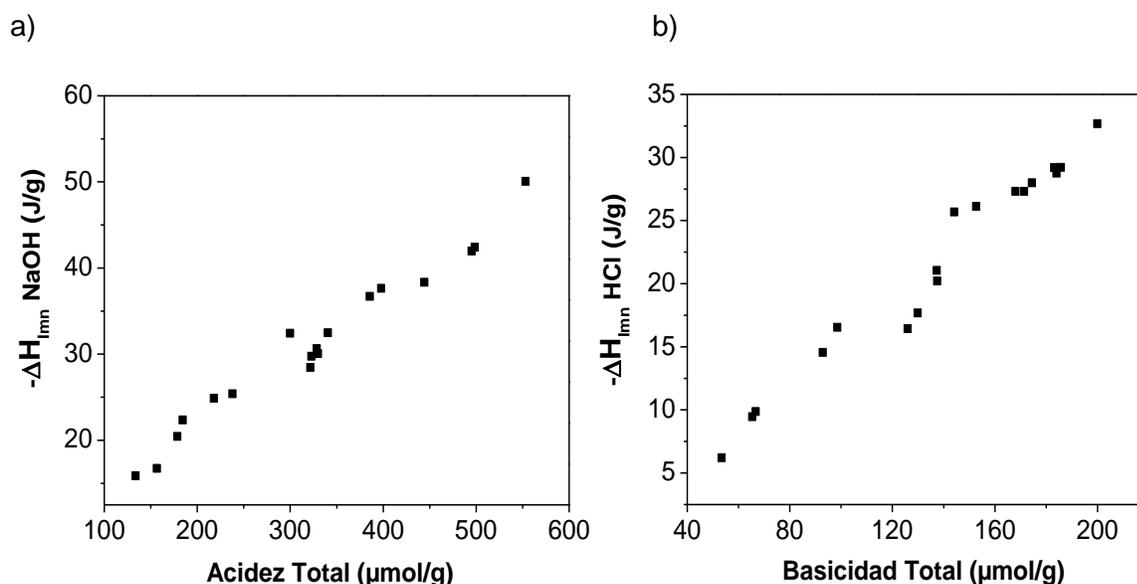
Tabla 7-6. Entalpías de inmersión en HCl y NaOH 0,1N de las muestras de partida y funcionalizadas.

Muestra	- ΔH_{imm}^* HCl (J/g)	- ΔH_{imm}^* NaOH (J/g)
CAGP48	-20,22± 0,5	-38,34± 0,2
CAGP48FAG	-25,69± 1,1	-32,48± 0,4
CAGP48FAL	-29,19± 1,4	-30,63± 0,5
MP48	-16,43± 0,9	-42,41± 1,1
MP48FAG	-21,04± 0,8	-25,39± 0,9
MP48FAL	-27,31± 1,3	-24,87± 0,6
CAGZn32	-9,870± 0,7	-29,76± 0,3
CAGZn32FAG	-26,13± 0,1	-20,43± 0,1
CAGZn32FAL	-29,21± 0,6	-16,74± 0,1
MZn48	-14,56± 1,2	-36,71± 0,7
MZn48FAG	-16,54± 0,8	-30,05± 0,8
MZn48FAL	-28,76± 0,4	-32,42± 1,1
CAGCa2	-9,451± 0,3	-41,98± 0,3
CAGCa2FAG	-27,32± 1,2	-37,65± 0,7
CAGCa2FAL	-32,68± 0,8	-28,45± 0,3
MCa2	-6,221± 0,6	-50,06± 0,7
MCa2FAG	-17,68± 1,0	-22,36± 0,2
MCa2FAL	-27,98± 0,1	-15,87± 0,1

* Las desviaciones estándar de las calorimetrías de inmersión están entre ± 0,1-1,4 J/g.

En las Figuras 7-5a y 7-5b se presenta la relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en NaOH con la acidez de los mismos y la entalpía de inmersión de los sólidos en HCl con la basicidad de los materiales, respectivamente. Se observa un incremento en la entalpía de inmersión en NaOH con el aumento en la acidez, y un aumento en la entalpía de inmersión en HCl con el incremento en la basicidad. Estos comportamientos son coherentes con el contenido de grupos superficiales determinados mediante titulaciones Boehm, y son comparables con los obtenidos en otros trabajos [38].

Figura 7-5: Relación entre la entalpía de inmersión en: a) NaOH con la acidez total y b) HCl con la basicidad total, para los materiales de partida y funcionalizados.



7.7 Monolito de carbón activado MCa2: Tratamiento de oxidación y posterior funcionalización

7.7.1 Análisis elemental

En la Tabla 7-7 se presenta el análisis elemental realizado al monolito de partida (MCa2), al funcionalizado con NH₄OH, al oxidado con HNO₃ (MCa2Ox) y al simultáneamente oxidado y funcionalizado (MCa2OxFAL). Se observa que con el proceso de oxidación se logra aumentar en un 38% el contenido de oxígeno en el monolito de partida, así mismo aumenta ligeramente el contenido de nitrógeno y de hidrógeno por la formación de

grupos carboxílicos en la superficie del carbón [39,40]. Adicionalmente el contenido de carbono fijo disminuye, y la materia volátil aumenta ya que la oxidación con HNO_3 promueve la formación de sustancias húmicas [40]. Mientras que en la muestra M Ca_2 FAL la cual fue funcionalizada sin previa oxidación de la superficie del monolito, se logra incrementar en un 120% el contenido de nitrógeno, con la oxidación de la superficie del material antes de la funcionalización con hidróxido de amonio, se alcanza hasta un 204% de nitrógeno en el monolito M Ca_2 OxFAL.

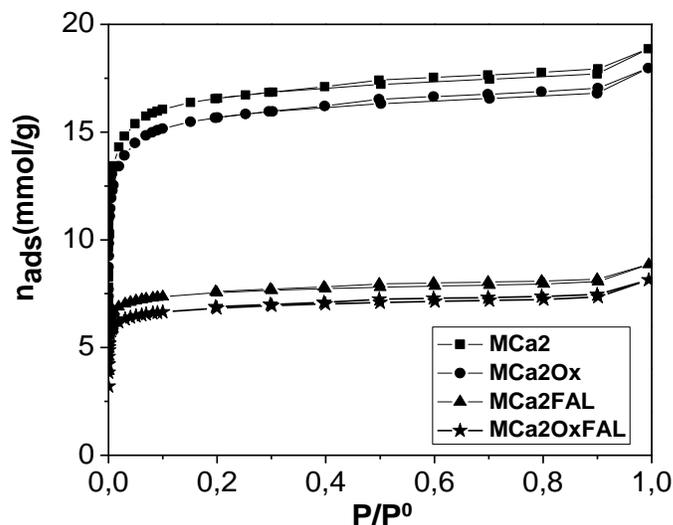
Tabla 7-7. Análisis elemental de las muestras: M Ca_2 , M Ca_2 FAL, M Ca_2 Ox (oxidada) y M Ca_2 OxFAL (oxidada y funcionalizada).

Muestra	Análisis Elemental			
	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
M Ca_2	74,79	0,58	19,87	0,70
M Ca_2 Ox	69,45	0,61	27,43	0,75
M Ca_2 FAL	72,43	0,77	21,04	1,54
M Ca_2 OxFAL	68,69	0,95	24,21	2,13

7.7.2 Características texturales

En la Figura 7-6 se presenta una comparación entre las isotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras M Ca_2 , M Ca_2 FAL, M Ca_2 Ox (oxidada) y M Ca_2 OxFAL (oxidada y funcionalizada). Todas las isotermas son tipo I de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [3] con codo cerrado característico de sólidos con una distribución de poros estrecha. Con el proceso de oxidación del monolito M Ca_2 se observa una disminución en su capacidad de adsorción de nitrógeno (muestra M Ca_2 Ox), luego con los procesos de funcionalización dicha capacidad se reduce drásticamente debido al bloqueo en la matriz carbonosa producida por los grupos superficiales nitrogenados generados durante la reacción con amoníaco e hidróxido de amonio tal y como se discutió anteriormente. Para la muestra M Ca_2 OxFAL se observa el menor volumen de nitrógeno adsorbido, lo que indica que este material presenta los mayores cambios en sus características texturales, originados por el tratamiento de oxidación y la posterior funcionalización con hidróxido de amonio.

Figura 7-6: Isotermas de adsorción de Nitrógeno para los materiales carbonosos M_{Ca2}, M_{Ca2}FAL, M_{Ca2}O_x (oxidada) y M_{Ca2}O_xFAL (oxidada y funcionalizada).



A partir de los resultados mostrados en la Tabla 7-8 se puede afirmar que el monolito M_{Ca2} sometido al tratamiento de oxidación con ácido nítrico (muestra M_{Ca2}O_x) presentan una disminución en el área superficial, volumen de microporo (V_o), y un aumento en la microporosidad estrecha (V_n) (Tabla 7-8), este comportamiento se debe a que el tratamiento de oxidación favorece la formación de grupos oxigenados superficiales que son localizados en los bordes de las aperturas de los poros lo cual limita la accesibilidad de la molécula de nitrógeno a las estructuras porosas [41], de acuerdo con trabajos reportados, los grupos desarrollados son de tipo ácido - específicamente ácido carboxílico y carbonilo [42], además en la modificación de sólidos con soluciones de HNO₃ se presenta también el colapso de estructuras porosas y por ende este último efecto explica el ligero incremento en el volumen de mesoporosidad. Con el tratamiento con hidróxido de amonio del monolito M_{Ca2} sin previa oxidación (muestra M_{Ca2}FAL), el área superficial, volumen de microporo (V_o), y volumen de mesoporo disminuyen en un 54% con respecto al material de partida, adicionalmente se observa un aumento en la microporosidad estrecha (V_n) del 28%. Por su parte la muestra sometida a oxidación y posterior funcionalización (muestra M_{Ca2}O_xFAL) presenta una disminución en sus parámetros texturales (área superficial, volumen de microporo (V_o), y volumen de mesoporo) del 58%, y un aumento en la microporosidad estrecha (V_n) del 40%.

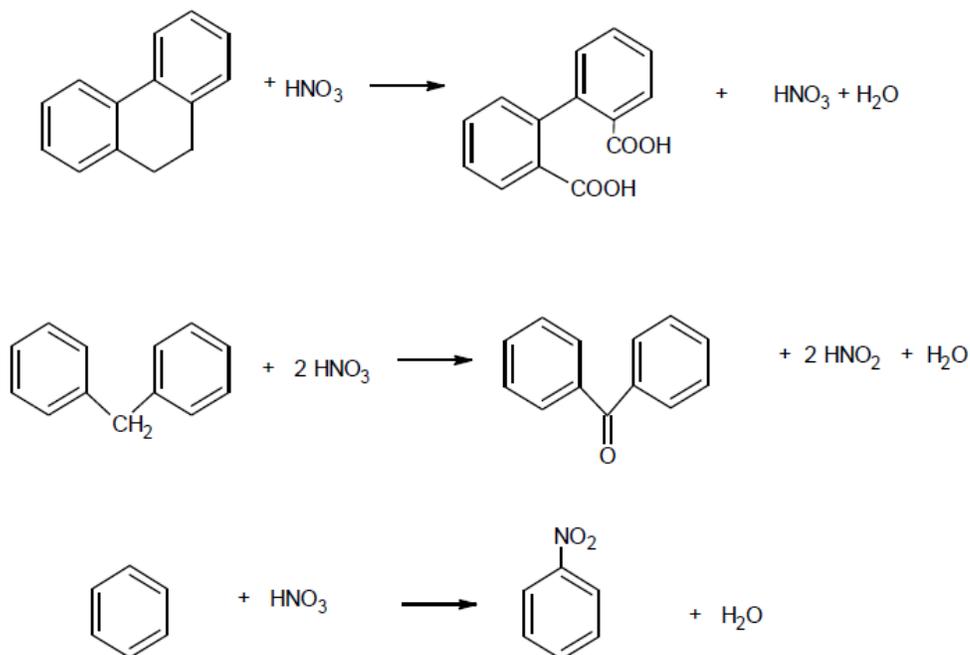
Tabla 7-8. Parámetros texturales para los materiales carbonosos MCa2, MCa2FAL, MCa2Ox (oxidada) y MCa2OxFAL (oxidada y funcionalizada), obtenidos de la isoterma de adsorción de N₂ a 77 K y de la isoterma de adsorción de CO₂ a 273 K.

Adsorción de N ₂ 77 K					Adsorción de CO ₂ 273 K
Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _O (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{0,99} (cm ³ /g)	V _n (cm ³ /g)
MCa2	1425	0,53	0,12	0,65	0,50
MCa2Ox	1346	0,50	0,14	0,64	0,54
MCa2FAL	658	0,25	0,05	0,30	0,64
MCa2OxFAL	604	0,22	0,04	0,28	0,70

7.7.3 Características químicas

En la Tabla 7-9 se presenta el contenido de grupos superficiales de los materiales carbonosos MCa2, MCa2FAL, MCa2Ox (oxidada) y MCa2OxFAL (oxidada y funcionalizada). Se observa que la muestra MCa2Ox presenta un mayor contenido de grupos carboxílicos y lactónicos con respecto al material de partida, debido a esto la naturaleza de la superficie es acida con un pH_{PCC} de 2,10, el tratamiento de oxidación con HNO₃ promueve la formación de grupos funcionales de carácter ácido sobre la superficie del carbón activado, favoreciendo principalmente la formación de grupos carboxílicos [40] el aumento de estos grupos es cercano al 33%, con respecto al monolito MCa2. Algunos de los mecanismos mediante los cuales se forman los grupos superficiales oxigenados producto del tratamiento con ácido nítrico han sido reportados por Chigombe et. al (Figura 7-7) [41].

Figura 7-7: Efecto del HNO₃ sobre la superficie de un carbón activado [41].



Con el proceso de funcionalización con hidróxido de amonio, el contenido de grupos carboxílicos y lactónicos se reduce drásticamente debido a la reacción de estos con el amoníaco para producir compuestos nitrogenados y aumentar el carácter básico de la superficie del carbón activado tal como lo evidencia el incremento en el pH_{PCC} en las muestras MCa2FAL y MCa2OxFAL. La reacción del hidróxido de amonio con los grupos superficiales presentes en el monolito se hace más efectiva con la oxidación previa del material, gracias a que dicho tratamiento conduce a la formación de una mayor cantidad de grupos ácidos, disponibles para interactuar con el hidróxido de amonio [7,10], lo cual genera un aumento del 304% en la basicidad del monolito de carbón (muestra MCa2OxFAL), en contraste la funcionalización del material sin previa oxidación genera un aumento en la basicidad de solo el 226% (muestra MCa2FAL).

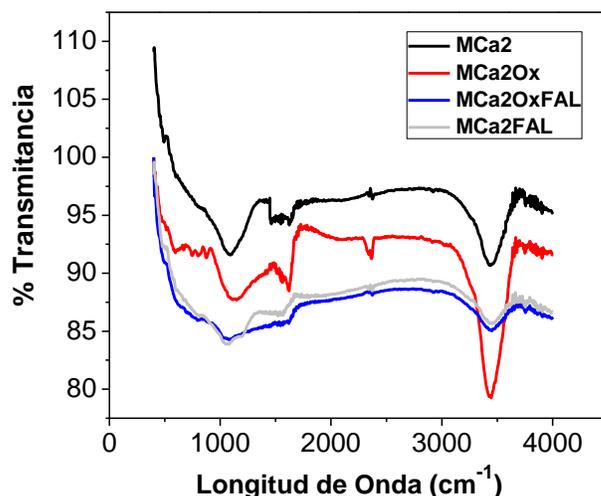
Tabla 7-9. Contenido de grupos superficiales oxigenados determinados por el método de Boehm, punto de carga cero para los materiales carbonosos MCa2, MCa2FAL, MCa2Ox (oxidada) y MCa2OxFAL (oxidada y funcionalizada).

Muestra	Carboxílicos $\mu\text{mol/g}$	Lactónicos $\mu\text{mol/g}$	Fenólicos $\mu\text{mol/g}$	Acidez Total $\mu\text{mol/g}$	Basicidad Total $\mu\text{mol/g}$	pH _{PCC}
MCa2	363,0	161,4	28,80	553,2	53,40	2,46
MCa2Ox	481,9	164,9	26,71	673,5	55,23	2,10
MCa2FAL	81,05	0	52,70	133,7	174,4	6,93
MCa2OxFAL	73,21	0	22,35	95,56	215,9	7,85

En la Figura 7-8 se presentan los espectros FTIR de los materiales carbonosos MCa2, MCa2FAL, MCa2Ox (oxidada) y MCa2OxFAL (oxidada y funcionalizada). Se pueden distinguir tres bandas de interés. En todas las muestras se observan vibraciones C–H aromático fuera del plano ($890, 820, 760 \text{ cm}^{-1}$), una banda de diferente intensidad localizada entre 900 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} , como se ha discutido en estudios similares [11] en esta región es difícil asignar con certeza las bandas ya que existe superposición del estiramiento C–O de diferentes grupos superficiales, en tal sentido, en esta zona se han hecho asignaciones a vibraciones C–O en ésteres ($1100\text{-}1250\text{cm}^{-1}$), ácidos carboxílicos y anhídridos cíclicos ($1180\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$), lactonas ($1160\text{-}1370 \text{ cm}^{-1}$), éteres ($942\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$), éteres cíclicos (1140 cm^{-1}), grupos fenólicos ($1180\text{-}1220 \text{ cm}^{-1}$) y epóxidos (1220 cm^{-1}) [11-15], con el proceso de oxidación en la muestra MCa2Ox se observa un ligero aumento en la intensidad de esta banda lo cual se puede asociar con el incremento de grupos oxigenados en la superficie del carbón, luego de la funcionalización con NH_4OH la intensidad del pico disminuye siendo este comportamiento un indicativo del consumo de los grupos oxigenados en la reacción con el NH_4OH , ratificando los resultados obtenidos mediante titulaciones Boehm. Así mismo hay un pico alrededor de 1580 cm^{-1} , el cual es característico de materiales carbonosos, puede ser atribuido a la vibración C=C poliaromático en carbonos con hibridación sp^2 , dicha vibración se incrementa por el oxígeno superficial adsorbido [11]. Otras asignaciones relevantes que se pueden hacer cerca a esta longitud de onda, incluye carboxilo-carbonatos (1590 cm^{-1}) [17], quinonas e hidroxiquinonas ($1550\text{-}1675 \text{ cm}^{-1}$) [22] y estiramientos asimétricos de aniones carboxilato entre $1525\text{-}1623 \text{ cm}^{-1}$. El tercer pico ubicado entre 3100 y 3700 cm^{-1} es característico de la vibración del estiramiento –OH de grupos hidroxilos, carboxílicos y fenólicos, en esta región se observa un aumento significativo de la intensidad del pico con la oxidación del monolito y una disminución de la señal luego de la reacción del sólido con el NH_4OH , lo

cual evidencia la modificación de la química superficial del sólido de partida con los tratamientos al que fue sometido.

Figura 7–8: Espectros FTIR para los materiales carbonosos MCa2, MCa2FAL, MCa2Ox (oxidada) y MCa2OxFAL (oxidada y funcionalizada).



7.7.4 Calorimetría de inmersión

En la Tabla 7-10 se presentan las entalpías de inmersión en benceno y agua para los materiales carbonosos MCa2, MCa2FAL, MCa2Ox (oxidada) y MCa2OxFAL (oxidada y funcionalizada). Las entalpías de inmersión en benceno se encuentran entre -64,86 y -173,2 J/g y las de inmersión agua entre -12,98 y -61,35 J/g. Se aprecia que las entalpías de inmersión en benceno y agua de las muestras, varían con los procesos de funcionalización a los que se sometieron los materiales, evidenciando cambios en las características texturales y químicas de los carbones, tal como lo han mostrado las otras técnicas de caracterización empleadas y descritas anteriormente. Con el proceso de oxidación disminuye la entalpía de inmersión en benceno del monolito de carbón activado, lo cual es un indicativo de la disminución del área accesible al sólido tal como lo demuestran las isothermas de adsorción de Nitrógeno, que se mostraron anteriormente, este comportamiento se debe a que el tratamiento de oxidación favorece la formación de grupos oxigenados superficiales que son localizados en los bordes de las aperturas de los poros lo cual limita la accesibilidad de la molécula de benceno a las estructuras porosas [39], por el contrario en la muestra oxidada aumenta la entalpía de inmersión en

agua, este comportamiento se ha puesto de manifiesto en otros trabajos en los que se ha establecido que los grupos oxigenados en la superficie del carbón activado actúan como centros primarios de interacción con el agua [31-33], y por lo tanto juegan un papel significativo en la entalpía de inmersión de estos sólidos en este líquido polar [31,32,34,35].

En las muestras funcionalizadas se observa una mayor disminución en la entalpía de inmersión en benceno, como se discutió anteriormente este hecho está asociado a un bloqueo en la matriz carbonosa producida por los grupos superficiales nitrogenados generados durante la reacción con amoníaco e hidróxido de amonio. Por su parte las entalpías de inmersión en agua disminuyen con los procesos de funcionalización y el factor hidrofóbico aumenta, evidenciando un menor contenido de grupos oxigenados en la superficie del carbón activado, como consecuencia de la reacción con el NH_4OH , dichos grupos son relevantes ya que actúan como centros primarios de interacción con el agua [31,32] y por ende influyen directamente en los datos entálpicos obtenidos.

Tabla 7-10. Entalpías de inmersión en benceno y agua para los materiales carbonosos MCa2, MCa2FAL, MCa2Ox (oxidada) y MCa2OxFAL (oxidada y funcionalizada).

Muestra	$-\Delta H_{\text{imm}}^*$ C_6H_6 (J/g)	$-\Delta H_{\text{imm}}^*$ H_2O (J/g)	Factor Hidrofóbico ($-\Delta H_{\text{imm}} \text{C}_6\text{H}_6 /$ $-\Delta H_{\text{imm}} \text{H}_2\text{O}$)	S_{Acc} a C_6H_6 m^2/g	S_{BET} m^2/g
MCa2	-173,2± 1,4	-61,35± 1,2	2,82	1519	1425
MCa2Ox	-148,2± 0,6	-76,14± 0,3	1,95	1300	1346
MCa2FAL	-69,54± 1,6	-15,98± 1,5	4,35	610	658
MCa2OxFAL	-64,86± 0,9	-12,98± 0,9	4,99	569	604

* Las desviaciones estándar de las calorimetrías de inmersión están entre $\pm 0,3$ -1,6 J/g.

Finalmente en la Tabla 7-11 se presentan las entalpías de inmersión en HCl y NaOH 0,1N para los materiales carbonosos MCa2, MCa2FAL, MCa2Ox (oxidada) y MCa2OxFAL (oxidada y funcionalizada). Las entalpías en medio ácido se encuentran entre -6,221 y -34,86 J/g y en medio básico están entre -13,42 y -50,06 J/g. Con la oxidación del monolito de carbón activado aumenta la entalpía de inmersión en NaOH debido al incremento de la acidez de la superficie del material, para esta misma muestra la entalpía en HCl presenta un ligero incremento. Los datos entálpicos evidencian que con los procesos de funcionalización la variación en el contenido de grupos superficiales en los

materiales carbonosos, logra modificar la magnitud de las interacciones específicas de los sólidos con el HCl y NaOH empleados en esta técnica. Las entalpías de inmersión en NaOH presentan una disminución con la funcionalización de los carbones, lo cual evidencia una reducción en el contenido de grupos ácidos en la superficie del material, producto del consumo de dichos grupos en las reacciones con el amoníaco empleado. Simultáneamente se observa un aumento en la entalpía de inmersión en HCl que indica el incremento de la basicidad de los carbones con el proceso de funcionalización, la muestra M_{Ca2}Ox_{FAL} presenta el mayor valor entálpico en HCl, evidenciando que con los tratamientos de oxidación y posterior funcionalización se obtiene una mayor basicidad en la superficie del material, en comparación con la funcionalización directa con NH₄OH.

Tabla 7-11. Entalpías de inmersión en HCl y NaOH 0,1N para los materiales carbonosos M_{Ca2}, M_{Ca2}FAL, M_{Ca2}Ox (oxidada) y M_{Ca2}Ox_{FAL} (oxidada y funcionalizada).

Muestra	- ΔH_{imm}* HCl (J/g)	-ΔH_{imm}* NaOH (J/g)
M_{Ca2}	-6,221± 0,6	-50,06± 0,7
M _{Ca2} Ox	-6,653± 1,0	-60,57± 0,5
M _{Ca2} FAL	-27,98± 0,1	-15,87± 0,1
M _{Ca2} Ox _{FAL}	-34,86± 0,4	-13,42± 0,2

* Las desviaciones estándar de las calorimetrías de inmersión están entre ± 0,1-1,0 J/g.

7.8 Conclusiones

Los cambios en las características texturales y químicas originadas por los tratamientos al que se someten las muestras, se evalúan mediante el análisis proximal, titulaciones Boehm, la determinación del pH_{PCC} y la espectroscopía FTIR, con base en los resultados se puede concluir que:

Los procesos de funcionalización que se hacen en los materiales carbonosos, modifican su características texturales. El área superficial BET y el volumen de poro presentan una disminución relacionada con la generación de grupos superficiales nitrogenados que pueden obstruir la porosidad de los sólidos. La funcionalización con amoníaco gaseoso modifica en menor proporción las características texturales de las muestras de partida, entre un 9-30%, mientras que la funcionalización con hidróxido de amonio disminuye

entre un 18-54% el área superficial y el volumen de poro de los sólidos. Dicho efecto es mayor en la funcionalización con hidróxido de amonio indicando mayores cambios en los parámetros texturales de los carbones.

Los resultados obtenidos mediante las tres técnicas de caracterización empleadas: FTIR, titulación Boehm y calorimetría de inmersión, muestran que con los procesos de funcionalización usados se logra modificar la química superficial de los materiales incrementando el contenido de grupos nitrogenados en los sólidos carbonosos. En todas las muestras funcionalizadas, aumenta el contenido de nitrógeno, hidrógeno y oxígeno, disminuye la acidez e incrementa la basicidad superficial hasta en 226%. Como consecuencia de lo anterior el punto de carga cero se incrementa. Además se establece que el método más eficaz de funcionalización, en este estudio, es el que se realiza en fase líquida con hidróxido de amonio.

El contenido de grupos carboxílicos favorece la modificación de los carbones activados con amoníaco e hidróxido de amonio, ya que los materiales que presentan una mayor cantidad de dichos grupos incrementan en mayor proporción su basicidad con respecto a los demás sólidos. En concordancia con lo anterior la oxidación previa de la superficie de los carbones activados con ácido nítrico facilita su modificación, ya que dicho tratamiento conduce a la formación de una mayor cantidad de grupos ácidos, específicamente grupos carboxílicos, disponibles para interactuar con el amoníaco e hidróxido de amonio.

Bibliografía

- [1] Pevida, C.; Plaza, M.G.; Arias, B.; Feroso, J.; Rubiera, F.; Pis, J.J. Surface modification of activated carbons for CO₂ capture. 2008. *Appl Surf Sci.* **254**: 7165–7172.
- [2]. Mangun, C.L.; Benak, K.R.; Economy, J.; Foster, K.L. Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. 2001. *Carbon.* **39**(12): 1809–1820.
- [3]. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl Chem.* 1985. **57**(4): 603-619.

- [4] Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. Characterization of Activated Carbon. En: Activated carbon. Elsevier Science Ltd ISBN: 0080444636. 2005. Pp. 157-164.
- [5] Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Sing K.S.W Assessment of Mesoporosity . En: Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. . Elsevier Science Ltd ISBN: 978-0-12-598920-6. 1999. Pp. 204-209.
- [6] Martín, M.J. Porosidad de carbones I Distribuciones de tamaños de poros Histeresis a baja presión. En Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante (Publicaciones) ISBN: 84-86809-33-9. 1988. Pp. 45-53.
- [7]. Xiea, F.; Phillipsa, J.; Silva, I.F.; Palma, M.C.; Menéndez, J.A. Microcalorimetric study of acid sites on ammonia- and acid-pretreated activated carbon. 2000. *Carbon*. **38**(5): 691–700.
- [8]. Garrido, J.; Linares-Solano, A.; Martín-Martínez, J.M.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso F.; Torregrosa, R. Use of N₂ vs. CO₂ in the Characterization of Activated Carbons. 1987. *Langmuir*. **3**: 76-81.
- [9]. Plaza, M.G.; Pevida, C.; Arias, B.; Feroso, J.; Rubiera, F.; Pis, J.J. CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. 2007. *Fuel*. **86**: 2204–2212.
- [10]. Shafeeyan, M.; Wan Daud, W.M.A.; Houshmand, A.; Arami-Niya, A. Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: Effect of pre-oxidation. 2011. *Appl Surf Sci*. **257**: 3936–3942.
- [11]. Dandekar, A.; Baker, R.T.K.; Vannice, M.A. Characterization of activated carbon, Graphitized carbon fibers and synthetic Diamond powder using TPD and DRIFTS. 1998. *Carbon*. **36**(12): 1821–1831.
- [12]. Boehm, H.P. Chemical Identification of Surface Groups. 1966. *Adv Catal*. 1966. **16**: 179–274.
- [13]. Friedel, R.A.; Carlson, G. L. Difficult carbonaceous materials and their infrared and Raman spectra- Reassignment for coal spectra. 1972. *Fuel*. **51**:194-198.
- [14]. Meldrum, B.J.; Rochester, C.H. In situ infrared study of the modification of the surface of activated carbon by ammonia, water and hydrogen. 1990. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*. **86**: 1881-1884.
- [15]. Zawadski, J. IR spectroscopic investigations of the mechanism of oxidation of carbonaceous films with HNO₃ solution. 1980. *Carbon*. **18**(4): 281-285.

- [16]. Puziy, A.M.; Poddubnaya, O.I.; Martínez-Alonso, A.; Castro-Muñiz, F.; Tascón, J.M. Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. 2007. *Carbon*. **45**(10): 1941–1950.
- [17]. Zhang, Z.; Xu, M.; Wang, H.; Zhong, Li. Enhancement of CO₂ adsorption on high surface area activated carbon modified by N₂, H₂ and ammonia. 2010. *Chem Eng J*. **160**(2): 571-577
- [18]. Burg, P.; Fydrych, P.; Cagniant, D.; Nanse, G.; Bimer, J.; Jankowska, A. The characterization of nitrogen-enriched activated carbons by IR, XPS and LSER methods. 2002. *Carbon*. **40**(9):1521-1531.
- [19]. Nahil, M.A.; Williams, P.T. Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. 2012. *Biomass Bioenerg*. **37**: 142–149.
- [20]. Bellamy, L.J. The infrared spectra of complex molecules. 1983. *J. Chem. Educ.* **59** (4): A146-A153.
- [21] Corbridge, D.E.C. Infrared analysis of phosphorus compounds. 1956. *J Appl Chem*. **6**:456–65.
- [22]. Ishizaki, C.; Marti, I. Surface oxide structures on a commercial activated carbon. 1982. *Carbon*. **19**(6): 409-412.
- [23]. Shaarani, F.W.; Hameed, B.H. Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2,4-dichlorophenol. 2011. *Chem Eng J*. **169**(1–3): 180-185
- [24]. Denoyel, R.; Fernandez-Colinas, J.; Grillet, Y.; Rouquerol, J. Assessment of the surface area and microporosity of activated charcoals from immersion calorimetry and nitrogen adsorption data. 1993. *Langmuir*. **9**(2): 515–518.
- [25]. Silvestre-Albero, J.; Gómez de Salazar, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. 2001. *Colloid Surface A*. **187–188**: 151–165.
- [26]. Molina-Sabio, M.; Nakagawa, Y.; Rodríguez-Reinoso, F. Possible errors in microporosity in chemically activated carbon deduced from immersion calorimetry. 2008. *Carbon*. **46**(2): 329 –334
- [27] Stoeckli, F.; Centeno, T.A.; Donnet, J.B.; Pusset, N.; Papier, E. Characterization of industrial activated carbons by adsorption and immersion techniques and by STM. 1995. *Fuel*. **74**:1582–1588.
- [28] Stoeckli, F.; Ballerini, L. Evolution of microporosity during activation of carbon. 1991. *Fuel*. **70**(4): 557-559.

- [29] Stoeckli, F.; Centeno, T.A. On the determination of surface areas in activated carbons. *Carbon*. 2005. **43**(6): 1184-1190.
- [30] Stoeckli, F. Dubinin's theory and its contribution to adsorption science. 2001. *Russ Chem B*. **50**(12): 2265-2272.
- [31]. López-Ramón, M.V.; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Martín, F. Specific and non-specific interactions of water molecules with carbon surfaces from immersion calorimetry. 2000. *Carbon*. **38**(6): 825–829.
- [32]. Menendez, J.A. On the use of calorimetric techniques for the characterization of carbons: A brief review. 1998. *Thermochim Acta*. **312**(1): 79-86.
- [33]. Lopez-Ramon, M.V.; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marina, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. 1999. *Carbon*. **37**(8): 1215–1221.
- [34]. McDonald, J.A.F.; Evans, M.J.B.; Liang, S.; Meech, S.E.; Norman, P.R.; Pears, L. Chlorine and oxygen on the carbon surface. 2000. *Carbon*. **38**(13): 1825-1830.
- [35]. Slasli, A.M.; Jorge, M.; Stoeckli, F.; Saton, N.A. Water adsorption by activated carbons in relation to their microporous structure. 2003. *Carbon*. **41**(3): 479-486
- [36]. Stoeckli, F.; Lavanchy, A. The adsorption of water by active carbons, in relation to their chemical and structural properties. 2000. *Carbon*. **38**(3): 475–494.
- [37]. Lahaye, J.; Nause, G.; Bagreev, A.; Strelko, V. Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers. 1999. *Carbon*. **37**(4): 585-590.
- [38]. Rodríguez, G.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Entalpias de inmersión de telas de carbón activado como parámetro de caracterización fisicoquímica. 2009. *Rev.Colomb.Quim*. **38**(3): 435-445.
- [39]. Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M.; Muñecas-Vidal, M.A. Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity. 1992. *J. Phys Chem*. **96**: 2707-2713.
- [40]. Daud, W.; Houshamnd, A. Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon. 2010. *J. Nat Gas Chem*. **19**:267–279.
- [41] Jaramillo, J.; Modesto, P.; Gómez, V. Oxidation activated carbón by dry and wet methods. Surface chemistry and textural modifications. 2010. *Fuel Process Technol*. **91**:1768-1775.
- [42] Chingombe, P.; Saha, B.; Wakeman, R. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. 2005. *Carbon*. **43**(15): 3132–3143.

8. Capítulo 8: Estudio de la capacidad de adsorción de CO₂ a presión atmosférica y alta presión.

En este capítulo se presentan los resultados de adsorción de CO₂ a presión atmosférica y a alta presión de los materiales carbonosos preparados. Adicionalmente se analiza la influencia de los parámetros texturales y químicos sobre la capacidad de adsorción de este gas y la eficacia de los procesos de funcionalización para el aumento de la adsorción de CO₂. Se realizan comparaciones entre los carbones obtenidos y otros materiales adsorbentes, examinando si los materiales preparados en esta investigación pueden tener interés práctico para la adsorción de dióxido de carbono.

8.1 Adsorción de CO₂ a 273 K y 1 bar en los materiales carbonosos de partida.

En la Figura 8-1 se presentan las isotermas de adsorción de CO₂ que se obtuvieron para los materiales carbonosos de partida. En la Figura 8-1a se muestran las isotermas de adsorción CO₂ para la serie CAGP, las isotermas obtenidas son Tipo I de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [1], las muestras CAGP36 y CAGP40 presentan volúmenes adsorbidos similares, sin embargo en esta serie el aumento en la concentración del agente activante H₃PO₄, favorece la adsorción de CO₂, este comportamiento se relaciona con el aumento en el volumen de poro (V_o) y de la microporosidad estrecha (V_n) que se genera en los sólidos tal y como se discutió en el capítulo 4. En los monolitos de carbón activado de la serie MP, las isotermas de CO₂ son tipo I (Figura 8-1b), en esta serie los materiales MP32, MP36 y MP40 presentan volúmenes adsorbidos similares debido a que poseen parámetros texturales semejantes, en la muestra MP48 se observa que a

partir de una $P/P^0=0,02$ este monolito tiene una mayor capacidad de adsorción con respecto a los demás, la cual se puede atribuir a que tiene una mayor área superficial y volúmenes de poro que le confiere mayor capacidad de adsorción.

En la Figura 8-1c se observa que en la serie CAGZn el aumento en la concentración del activante (ZnCl₂) disminuye la capacidad de los sólidos para adsorber CO₂, las muestras CAGZn32 y CAGZn36 tienen los mayores volúmenes de CO₂ adsorbido y son similares entre si, en los carbones CAGZn40 y CAGZn48 la adsorción disminuye y los sólidos alcanzan la misma cantidad de gas retenido.

Para los monolitos de carbón que se activaron con ZnCl₂ (Serie MZn) en la Figura 8-1d se observa que el incremento en la concentración del activante favorece la adsorción de CO₂ debido a que se generan características texturales y químicas que mejoran la interacción del sólido con la molécula.

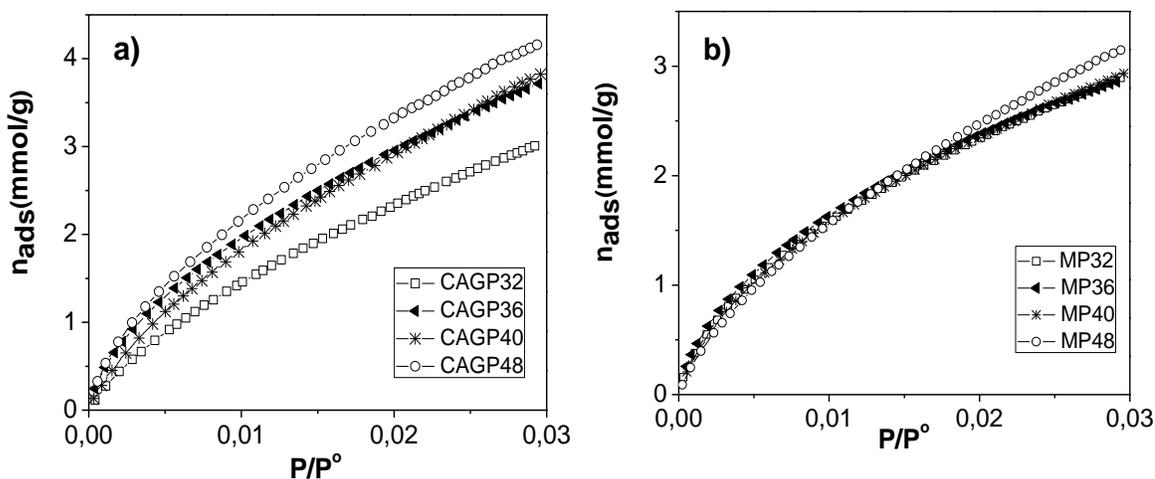
En las Figuras 8-1e y 8-1f se encuentran las isotermas de adsorción de CO₂ para las muestras de las series CAGCa y MCa, estas isotermas son tipo I. Con el aumento en la concentración de CaCl₂ se evidencia una disminución en la capacidad de adsorción de CO₂, este hecho se puede explicar por la reducción del área superficial y los volúmenes de poro que se discutió en el capítulo 4, en estas dos series las muestras presentan entre sí mayores diferencias en su capacidad de adsorción de CO₂ que las muestras de las series preparadas empleando H₃PO₄ y ZnCl₂.

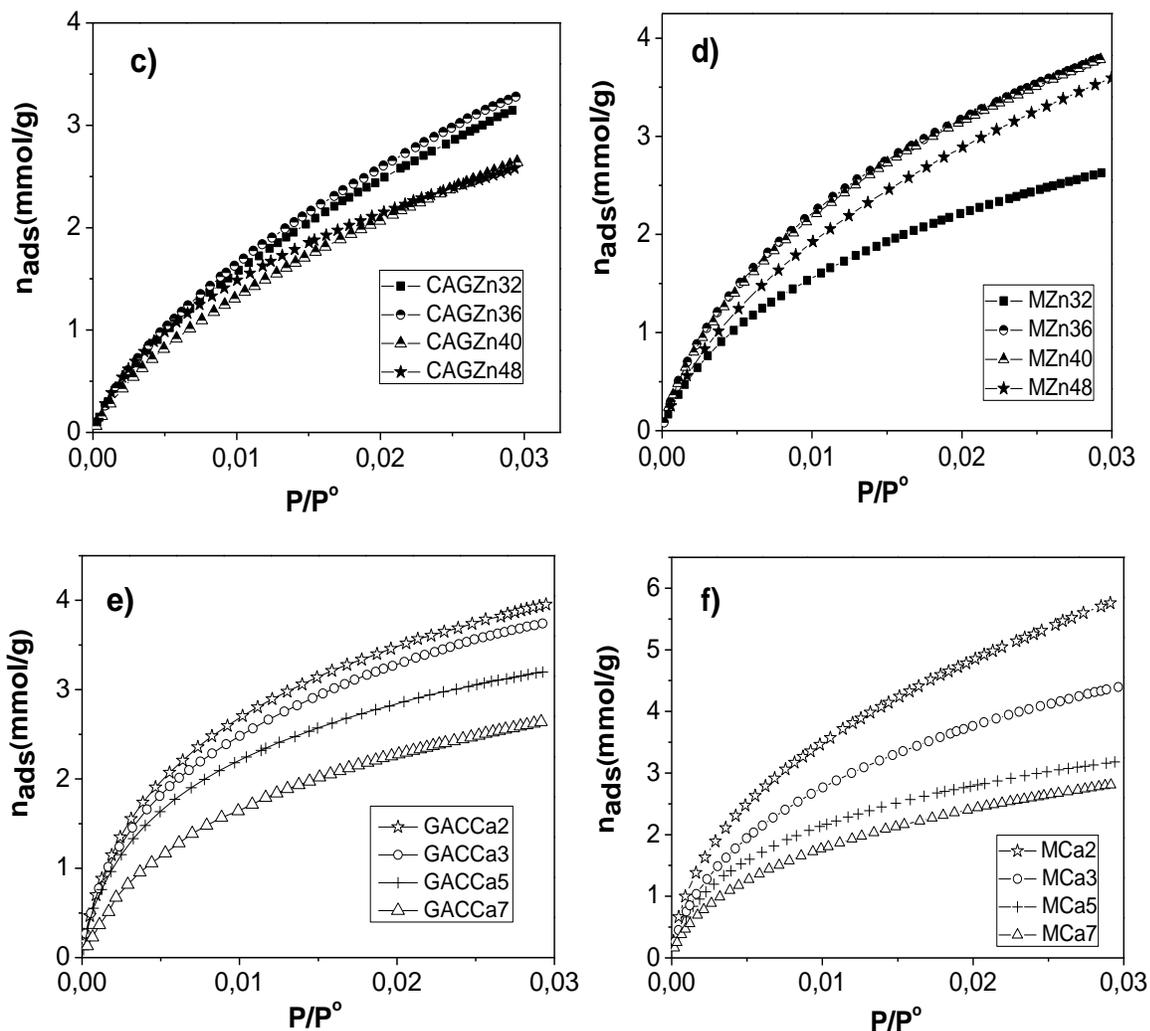
De acuerdo con trabajos previos en los que se estudia el mecanismo de adsorción de CO₂ en carbones activados preparados mediante activación física de antracita, y la captura de CO₂ mediante adsorción con carbones activados enriquecidos con nitrógeno, la forma de las isotermas de adsorción de CO₂ a 273K se relaciona con el mecanismo de adsorción de este gas, según los investigadores si el CO₂ interactúa con las paredes de los poros más pequeños de 2 nm, su adsorción puede producirse por el llenado de microporos y/o por un mecanismo de cobertura de la superficie, conforme a los resultados obtenidos en los estudios mencionados una tendencia de las isotermas cerca a la rectilínea se puede relacionar con un mecanismo de adsorción de CO₂ en el que la cobertura de la superficie se asocia con tamaños de poro de dos veces la dimensión

molecular del CO_2 (0,33nm) [2,3], para este trabajo todas las isotermas que se presentan en la Figura 8-1 evidencian una tendencia similar a la descrita en dichos estudios.

Con el objetivo de establecer el mecanismo mediante el cual el CO_2 se adsorbe, un estudio exhaustivo realizado por Presser et al. empleando TiC-CDC (carbones derivados de carburo de titanio) demuestra que la cantidad de CO_2 adsorbida a presión atmosférica (1 bar) presenta una mejor correlación con el volumen de poros menores de 0,8 nm que corresponde a una distancia entre paredes de poro de alrededor de dos veces el diámetro molecular, mientras que la cantidad de CO_2 adsorbida a presión subatmosférica (0,1 bar) se correlaciona mejor con el volumen de poros menores de 0,5 nm [4]. Estas observaciones han sido también reportadas en otras investigaciones similares, como las de: Hao et. al en la que se prepara carbón activado mediante activación hidrotérmica de residuos de biomasa como adsorbentes de CO_2 [5], en la de Wei et al. en la que se obtiene carbón activado granular a partir de Bambú mediante activación química con KOH para la adsorción de CO_2 [6], en la de Sevilla et al. en la cual se preparan materiales de carbono dopados con N, sintetizados a partir de carbones hidrotermales obtenidos mediante mezclas de algas y glucosa para adsorber CO_2 [7] y el trabajo de Wickramaratne y Jaroniec en el que a partir de resinas fenólicas se obtienen esferas de carbón activado obtenidas por el método de Stöber ligeramente modificado y se prueban como adsorbente de CO_2 . [8].

Figura 8–1: Isotermas de adsorción de CO_2 a 273K y 1 bar, para los materiales carbonosos.

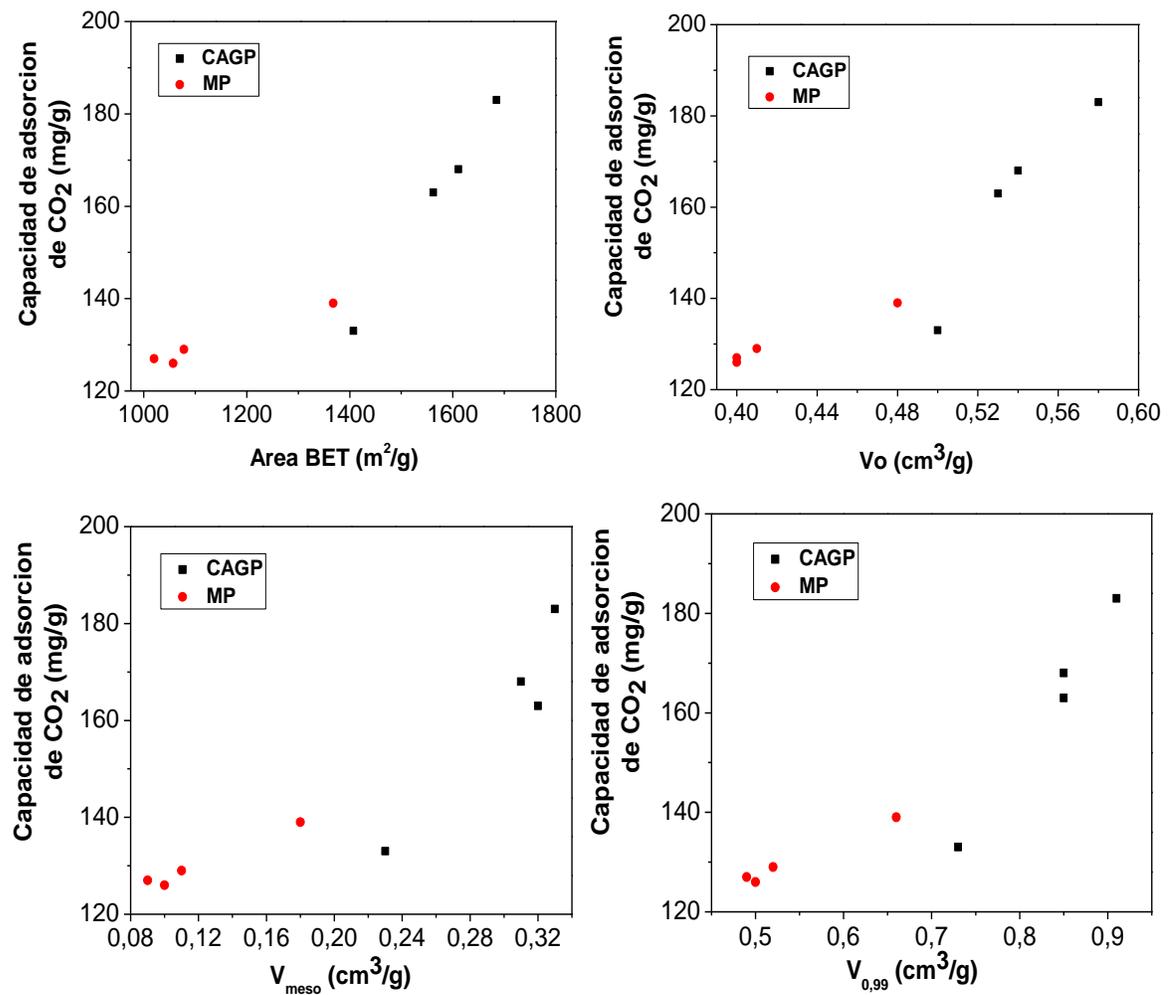


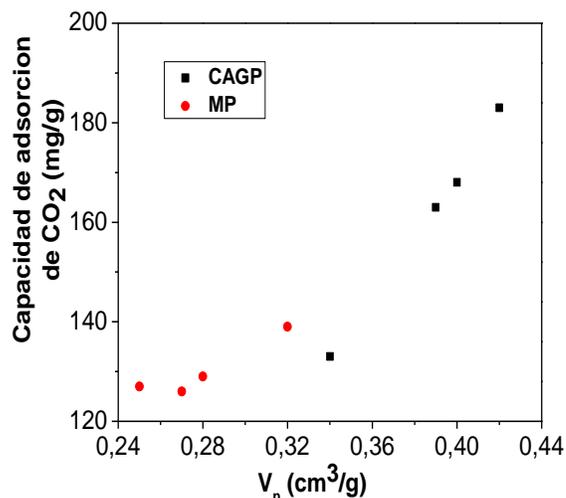


Para entender mejor el efecto de la estructura porosa en el proceso de adsorción de CO₂, se intenta correlacionar la cantidad total adsorbida de este gas en cada uno de los materiales carbonosos, a presión atmosférica, con los parámetros texturales obtenidos a partir de las medidas de adsorción de N₂ 77K (área superficial BET, volumen total de microporos (V_0), volumen adsorbido a 0,99 ($V_{0,99}$), volumen de mesoporos (V_{meso}) y CO₂ a 273K (volumen total de microporos estrechos (V_h)). En este sentido, las Figuras 8-2 muestran la correlación entre la cantidad de CO₂ adsorbida para las series CAGP y MP, con los parámetros texturales mencionados anteriormente, se observa que en los materiales carbonosos obtenidos mediante activación química con H₃PO₄, la capacidad de adsorción de CO₂ depende de todos los parámetros texturales determinados para estos sólidos, en estas series con el incremento en la concentración del activante

(H_3PO_4) se genera una red porosa desarrollada que se manifiesta en el aumento del área superficial de los carbones y de los volúmenes de poro, en los carbones se obtiene una porosidad amplia la cual favorece la adsorción de CO_2 gracias a que facilita el ingreso de la molécula a los microporos.

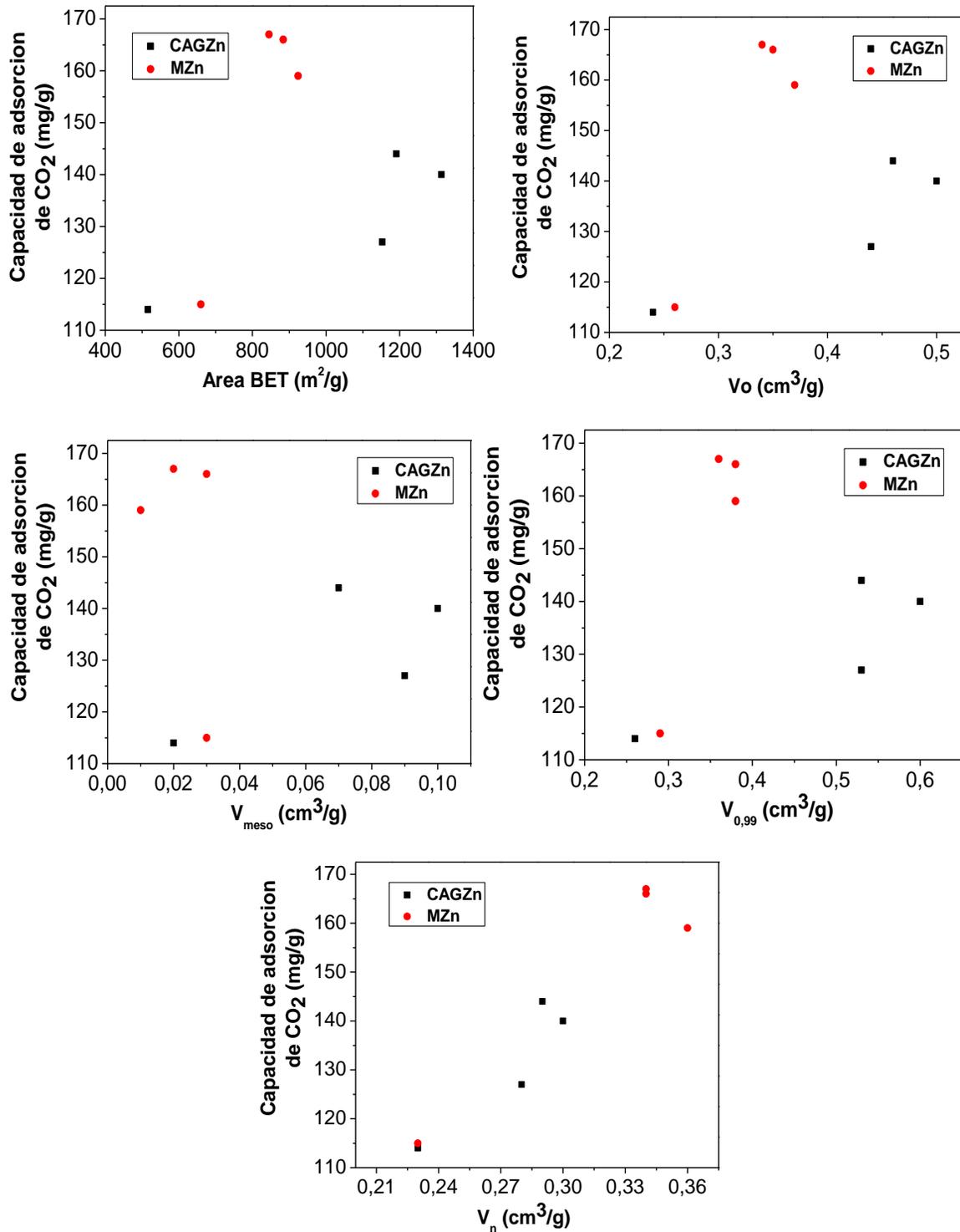
Figura 8–2: Capacidad de adsorción de CO_2 con respecto a los parámetros texturales de los materiales carbonosos de las series CAGP y MP.





En la Figura 8-3 se presentan las correlaciones establecidas entre los parámetros texturales de las series CAGZn y MZn con la capacidad de adsorción de CO₂, se evidencia que en estas series la adsorción de CO₂ no presenta una correlación clara con: el área superficial BET, el volumen total de microporos (V_0), el volumen total adsorbido ($V_{0,99}$) y el volumen de mesoporos (V_{meso}), sin embargo se observa que las cantidades adsorbidas del gas se correlacionan con el volumen de microporos estrechos (V_n) que poseen los carbones activados. Este comportamiento se explica con base en el hecho de que la activación con ZnCl₂ conduce a una microporosidad estrecha y uniforme en los sólidos y por ende en estos materiales dicha porosidad es el principal factor para la adsorción de CO₂.

Figura 8–3: Capacidad de adsorción de CO₂ con respecto a los parámetros texturales de los materiales carbonosos de las series CAGZn y MZn.

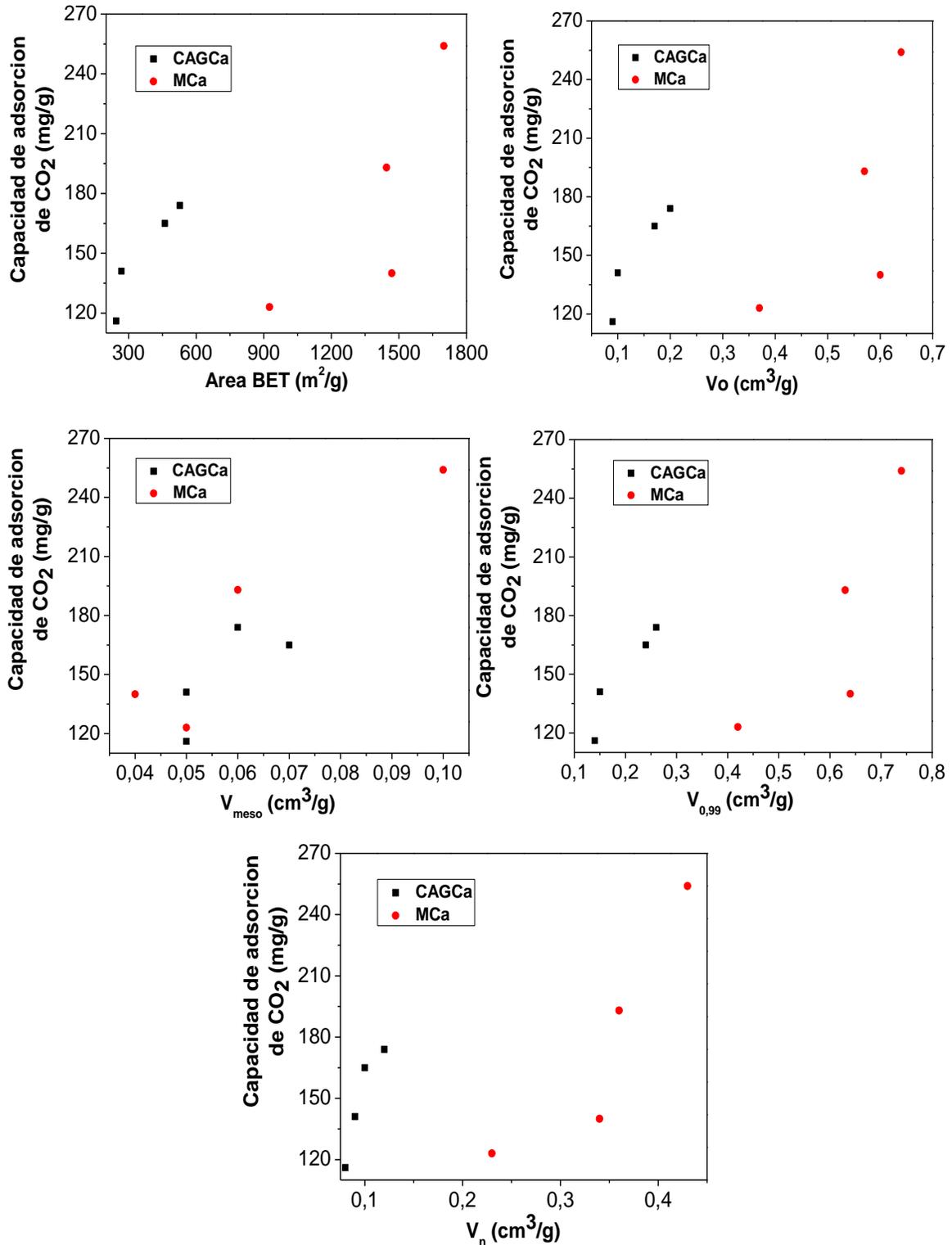


Las correlaciones establecidas entre los parámetros texturales de los carbones activados de las series CAGCa y MCa con la capacidad de adsorción de CO₂, se presentan en la Figura 8-4. Se observa que la capacidad de adsorción de CO₂ depende de todos los parámetros texturales determinados para estos sólidos. A pesar de que tal y como se discutió en el capítulo 4, la activación con CaCl₂ conduce a la formación de porosidad estrecha en los sólidos, también genera una proporción de mesoporos mayor en los carbones de esta serie, en comparación con la obtenida en las muestras activadas con ZnCl₂, con lo cual la adsorción de CO₂ no queda únicamente condicionada al volumen de microporosidad estrecha.

Un supuesto hecho al inicio del trabajo fue el que la obtención de mesoporos conduciría el gas, CO₂, a la microporosidad del sólido sobre la cual se realiza la adsorción y esto se aprecia en la Figura 8-4, en la que se observa una correlación entre la cantidad adsorbida y el V_{meso} y V_n .

De acuerdo con los resultados obtenidos para las correlaciones de la capacidad de adsorción de CO₂ con los parámetros texturales de todos los materiales carbonos se evidencia que existe un tipo específico de poros que resultan ser el factor clave que condiciona la adsorción de CO₂ en los materiales estudiados. Conforme a lo anterior la adsorción de CO₂ depende principalmente de la presencia de microporosidad estrecha junto con el área superficial desarrollada en los sólidos. Este comportamiento ha sido reportado por otros autores como Wahby et. al, quienes prepararon, Tamices moleculares de carbón (TMC) mediante activación química de brea de mesofase, obteniendo sólidos con una distribución de tamaño de microporo muy estrecha y alta área superficial [9].

Figura 8–4: Capacidad de adsorción de CO₂ con respecto a los parámetros texturales de los materiales carbonosos de las series CAGCa y MCa.



Debido a que el proceso de adsorción en materiales carbonosos no solo depende de las características texturales que presenten los sólidos, sino que además se deben tener en cuenta las interacciones específicas que pueda tener la molécula a adsorber con los grupos superficiales que poseen los sólidos. A continuación se evalúa el efecto de la acidez y basicidad de los materiales en el proceso de adsorción de CO₂, para ello se intenta correlacionar la cantidad total adsorbida de este gas en cada uno de los materiales carbonosos, a presión atmosférica, con los datos obtenidos a partir de la titulación Boehm.

En la Figura 8-5 se presenta el comportamiento de las cantidades de CO₂ adsorbidas con respecto a la acidez de las muestras preparadas, en las series CAGP, MP, MZn, CAGCa y MCa se observa que la adsorción de CO₂ aumenta con la acidez de los sólidos, mientras que en los carbones granulares de la serie CAGZn disminuye. El comportamiento ácido de las superficies de carbón se atribuye al contenido de grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos, mientras que los éteres, los carbonilos, quinonas y pironas, son responsables de sus propiedades básicas [10]. A pesar de que se ha establecido que el átomo de carbono del CO₂, el cual es deficiente en electrones, puede actuar como un ácido de Lewis para establecer interacciones con grupos tipo base de Lewis tales como las aminas [11]. En la actualidad se sabe que los grupos superficiales nitrogenados no son las únicas especies capaces de actuar como bases de Lewis. Los grupos funcionales oxigenados, tales como: carbonilos, alcoholes y éteres, contienen un átomo de oxígeno donante de electrones que también pueden participar en las interacciones electrostáticas con CO₂ [12-14]. Así mismo se ha demostrado que los ácidos carboxílicos son capaces de establecer interacciones de tipo ácido-base de Lewis con la molécula de CO₂, debido a que estos grupos no sólo presentan un grupo carbonilo que puede actuar como una base de Lewis hacia el átomo de carbono (ácido de Lewis) de la molécula de CO₂, sino que además posee un protón ácido que puede actuar como un ácido de Lewis hacia el átomo de oxígeno (bases de Lewis) de la molécula de CO₂ [13,15].

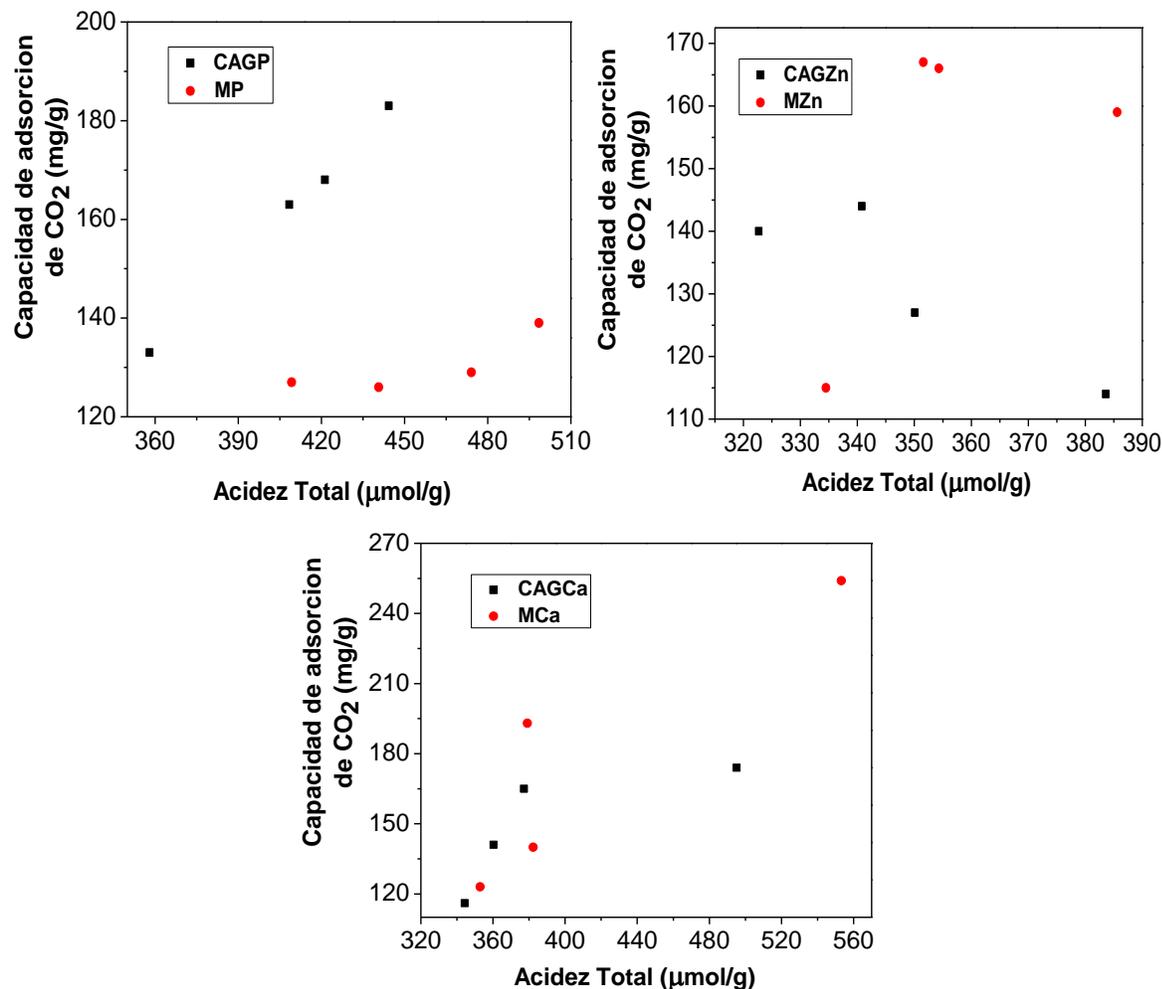
Por ejemplo en un estudio experimental realizado con un polímero orgánico microporoso se ha señalado recientemente que una red de ácidos carboxílicos muestra un mayor

calor isostérico de adsorción de CO_2 que una amina análoga [16]. Adicionalmente los resultados obtenidos mediante simulación molecular indican que la cantidad de CO_2 adsorbido aumenta en un 56% aproximadamente en poros tipo hendidura que poseen grupos carboxílicos [14].

Los procesos de fisisorción de CO_2 en carbones microporosos se asocian predominantemente con fuerzas de Van der Waals (también conocidas como fuerzas de dispersión-repulsión) y fuerzas electrostáticas (también conocidas como interacciones Culombicas), que provienen principalmente del dipolo, cuádruplo permanente, y de las interacciones altas por dipolo-inducido. Las fuerzas de Van der Waals están presentes en todos los sistemas, pero las interacciones electrostáticas sólo están presentes en sistemas que presentan cargas, como las presentes en los materiales carbonosos debido a los grupos funcionales o los defectos superficiales que estos presentan. En un sistema no polar, sólo hay las fuerzas de dispersión, mientras que en un sistema polar (como el carbón activado gracias a que posee grupos oxigenados), las fuerzas electrostáticas pueden desempeñar un papel importante en la adsorción. Así, debido al fuerte momento cuadrupolar permanente en la molécula de CO_2 esta será preferentemente atraída por átomos de la superficie con carga negativa [17,18].

De esta manera, se espera que la presencia de grupos funcionales de oxígeno en la superficie del carbón mejore la capacidad de adsorción CO_2 . Existe una amplia literatura de los tratamientos oxidativos en carbones [19-21]. Sin embargo, se presentan pocos reportes acerca de la influencia de estos tratamientos sobre la adsorción de CO_2 , la cual se ha explorado a fondo desde hace mucho tiempo con respecto a otros compuestos. En trabajos publicados alrededor de este tema se ha establecido que la interacción entre los carbonilos y CO_2 implica una mayor transferencia de electrones que la del benceno y CO_2 [22], por lo que se espera que estos grupos sean sitios de adsorción más fuertes que los electrones π deslocalizados encontrados en las capas grafénicas que constituyen el carbón activado. Deitz et al. han diferenciado tres formas de interacción del CO_2 con los carbones: fisisorción pura (presentada en un negro de carbono), la formación de complejos de adsorción tipo bicarbonato con los grupos hidroxilo de la superficie, y la formación de complejos más fuertes con estructura tipo carbonato [12].

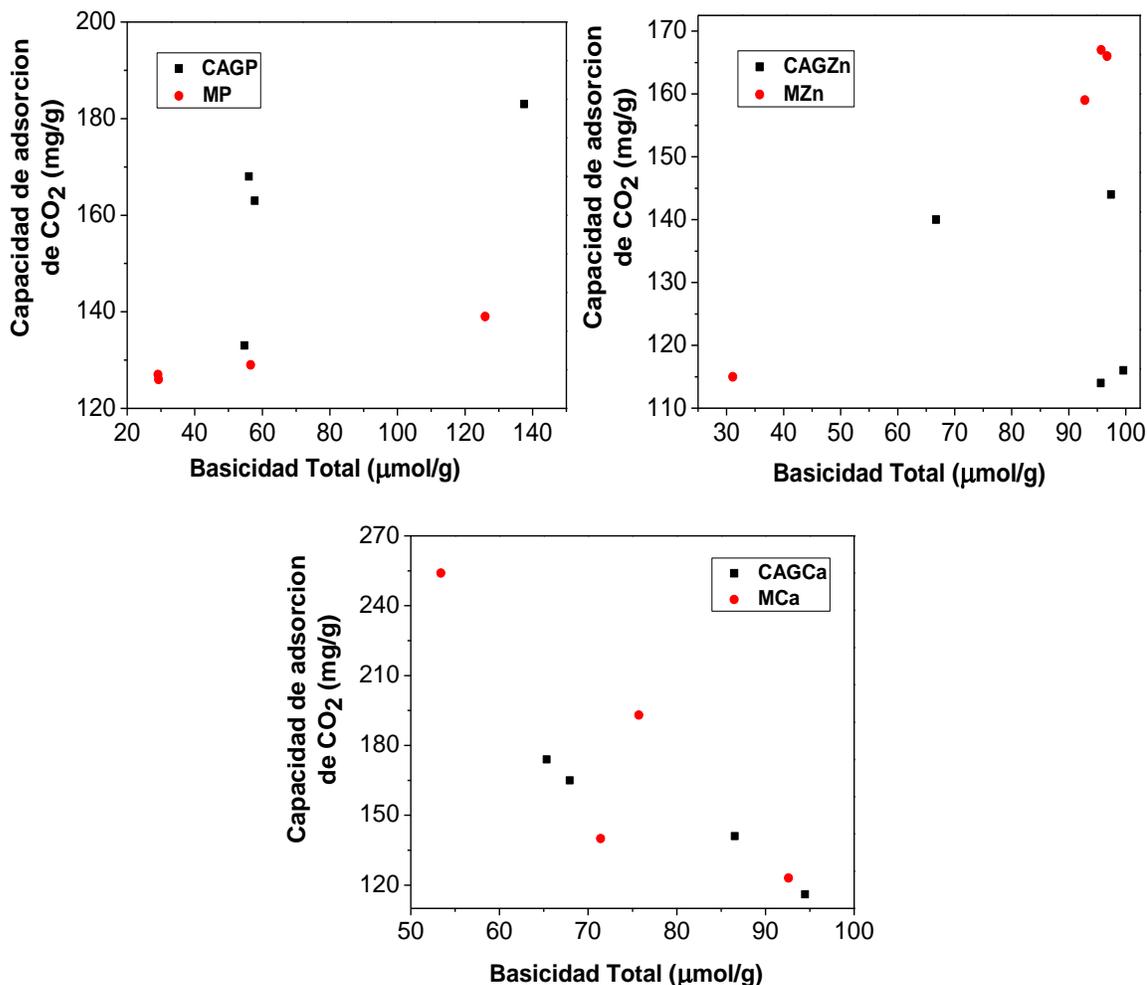
Figura 8–5: Capacidad de adsorción de CO₂ con respecto a la acidez de los materiales carbonosos.



En la Figura 8-6 se presenta la correlación entre la capacidad de adsorción de CO₂ de los carbonos activados con respecto a la basicidad total de las muestras. Se observa que para las series CAGP, MP Y MZn el incremento en el carácter básico de la superficie es un factor determinante en la adsorción del CO₂, lo cual resulta coherente de acuerdo con la discusión realizada previamente. Sin embargo en las series CAGZn, CAGCa y MCa se evidencia un comportamiento contrario al descrito anteriormente, el cual a primera vista resulta extraño ya que las muestras poseen valores de basicidad similares a las demás series (CAGP, MP Y MZn), no obstante al observar la química superficial se evidencia que los materiales de las series CAGZn, CAGCa y MCa tienen un mayor contenido de grupos carboxílicos con respecto a los demás materiales, lo que explica que en este

conjunto de muestras la interacción de la molécula de CO₂ con los grupos carboxílicos enmascara la función de la basicidad en el proceso de adsorción. Adicionalmente es importante recordar que durante años se ha tratado de establecer con seguridad el origen de la naturaleza básica de los carbones la cual se atribuye al contenido de éteres, carbonilos, quinonas y pironas, al igual que a los electrones π deslocalizados encontrados en las capas grafénicas [10], para establecer la influencia de este parámetro en el comportamiento de adsorción de los carbones activados frente a distintos adsorbatos.

Figura 8–6: Capacidad de adsorción de CO₂ con respecto a la basicidad de los materiales carbonosos.



En la Tabla 8-1 se reportan las cantidades de CO₂ que adsorben los materiales carbonosos a 273 K y 1 bar. Se observa que los sólidos presentan una capacidad de adsorción entre 114-254 mgCO₂/g. Las muestras de las series CAGP y MP pueden adsorber entre 128-183 mgCO₂/g, en estas muestras los carbones granulares logran adsorber entre un 4,5-24% más CO₂ que los monolitos, este comportamiento se atribuye a que los sólidos granulares de la serie CAGP tienen mayores áreas superficiales BET, volumen total de microporos (V_0), volumen total adsorbido ($V_{0,99}$), volumen de mesoporos (V_{meso}) y volumen de microporos estrechos (V_n) sugeridos como principales responsables de la capacidad de adsorción de CO₂.

Los carbones de las series CAGZn y MZn adsorben entre 114-167 mgCO₂/g, los monolitos MZn36, MZn40 y MZn48 presentan entre un 14-30% más capacidad de adsorción de CO₂ que sus respectivas series homologas granulares, estos sólidos a pesar de tener menores áreas superficiales BET, volumen total de microporos (V_0), volumen total adsorbido ($V_{0,99}$) y volumen de mesoporos (V_{meso}) que los carbones CAGZn, poseen mayor volumen de microporos estrechos (V_n) y esta condición en estas muestras parece ser suficiente para garantizar la adsorción de CO₂. El monolito MZn32 no supera la cantidad de CO₂ que adsorbe la muestra CAGZn32, debido a que el volumen de microporos estrechos (V_n) de este sólido es menor que el del carbón granular preparado bajo las mismas condiciones experimentales.

En el caso de los carbones activados preparados usando CaCl₂ se obtienen cantidades adsorbidas de CO₂ entre 116-254 mgCO₂/g, se evidencia que todos los monolitos de carbón MCa adsorben entre un 6-31% más CO₂ que los carbones granulares preparados bajo las mismas condiciones experimentales (Serie CAGCa), los monolitos de esta serie poseen mayores parámetros texturales que la serie homologa de carbones granulares preparados, y principalmente presentan volúmenes de microporosidad estrecha (V_n) superiores, con lo cual la adsorción del CO₂ se favorece notablemente en estos sólidos.

En este conjunto de sólidos se destaca la capacidad de adsorción CO₂ del monolito de carbón activado MCa2. Esta muestra logra adsorber hasta 254 mgCO₂/g, posee una de las distribuciones de tamaño de poro más ancha: $V_0 - V_n = 0,21$, (de acuerdo con Rodríguez-Reinoso et. al, los dos valores de V_0 y V_n son muy similares para carbones

que exhiben microporos estrechos y homogéneos, mientras que resultan diferentes ($V_o > V_n$) con el ensanchamiento de la porosidad [23]) el valor más alto de área superficial de BET (1700 m²/g) y el máximo volumen de microporos (0,64 cm³/g) así como el máximo volumen de microporos estrechos (0,43 cm³/g), sugeridos como principales responsables de la capacidad de adsorción de CO₂ observada. Con respecto a sus características químicas, este monolito de carbón activado tiene la mayor acidez de todas las muestras 553,2 μmol/g y su basicidad es de 53,4 μmol/g, un valor intermedio del conjunto de datos obtenidos para este parámetro en las muestras preparadas en el estudio, este aspecto resulta paradójico ya que el CO₂ es una molécula de carácter ácido y por lo tanto su interacción con los materiales adsorbentes se debe beneficiar con la basicidad de los sólidos, y el monolito MCa2 no presenta una de las mayores basicidades determinadas con respecto a las demás muestras. Esto indica que a pesar de que la química superficial del sólido juega un papel importante en la adsorción del CO₂, no es el único parámetro que condiciona la adsorción de este y por lo tanto se requiere que el adsorbente posea características texturales apropiadas que garanticen el ingreso del CO₂ al sólido poroso para su posterior adsorción en los microporos. Así mismo cabe resaltar las muestras CAGP48 y MCa5 las cuales exhiben capacidades de adsorción de CO₂ considerables en el conjunto de sólidos: 193 mgCO₂/g y 183 mgCO₂/g. Estos dos sólidos poseen una distribución de tamaño de poro ancha ($V_o - V_n = 0,21$ y $0,16$ respectivamente) y áreas superficiales BET (1685 m²/g y 1449 m²/g respectivamente) y volúmenes de poros V_o y V_n ($V_o=0,57$ y $0,58$, $V_n=0,42$ y $0,386$) altos. Adicionalmente la muestra CAGP48 presenta la mayor basicidad (137,5 μmol/g) de su serie lo cual favorece la adsorción de CO₂ en este carbón.

Con base en los resultados que se observan en la Tabla 8-1 se evidencia que la capacidad de adsorción de CO₂ en los carbones activados se organiza por grupos de muestras que presentan similitud en esta propiedad:

- Los sólidos CAP36, CAP40, MZn36, MZn40, MZn48 y MCa3 exhiben capacidades de adsorción de CO₂ similares a 273 K, entre 163-170 mgCO₂/g,
- Se encuentran cantidades de CO₂ adsorbido parecidas entre 133-144 mgCO₂/g, en los carbones: CAGP32, MP48, CAGZn32 y CAGZn36, este comportamiento se

atribuye a que al igual que en el anterior conjunto de muestras, los sólidos tienen volúmenes de microporos estrechos (V_n) cercanos entre 0,34-0,39 cm³/g.

- Los materiales MP32, MP36, MP40 y MCa7 tiene similares cantidades de CO₂ adsorbidas entre 123-129 mgCO₂/g gracias a que exhiben volúmenes de microporos estrechos (V_n) semejantes entre 0,23-0,28 cm³/g.
- Los carbones activados: CAGZn40, CAGZn48 y MZn32 exhiben capacidades de adsorción parecidas entre 114-117 mgCO₂/g, dado que poseen un volúmenes de microporos estrechos (V_n) semejantes entre 0,23-0,25 cm³/g.
- Los carbones granulares de la serie CAGCa tienen un intervalo de cantidades adsorbidas de CO₂ amplio que oscila entre 116-174 mgCO₂/g, de acuerdo con estos valores, dichos carbones se ubican en los grupos de muestras establecidos anteriormente, sin embargo las áreas superficiales y los volúmenes de microporos estrechos (V_n) que poseen son inferiores ($V_n=0,08-0,12$) a los obtenidos para las demás muestras ($V_n=0,23-0,24$), este hecho a simple vista parece extraño, sin embargo los materiales presentan distribuciones de poro estrechas ($V_o-V_n=0,01-0,08$), lo cual indica que poseen una proporción elevada de microporos efectivos para la adsorción de CO₂ que explica las cantidades de este gas adsorbidas.

Tabla 8-1. Cantidad CO₂ (mg/g) adsorbida a 273 K y bar de los materiales carbonosos.

Muestra	CAGP32	CAGP36	CAGP40	CAGP48
mg CO₂/g	133	163	168	183
Muestra	MP32	MP36	MP40	MP48
mg CO₂/g	127	126	129	139
Muestra	CAGZn32	CAGZn36	CAGZn40	CAGZn48

mg CO₂/g	140	144	117	114
Muestra	MZn32	MZn36	MZn40	MZn48
mg CO₂/g	115	167	166	159
Muestra	CAGCa2	CAGCa3	CAGCa5	CAGCa7
mg CO₂/g	174	160	141	116
Muestra	MCa2	MCa3	MCa5	MCa7
mg CO₂/g	254	170	193	123

8.2 Adsorción de CO₂ a 273 K y 1 bar en los materiales carbonosos funcionalizados.

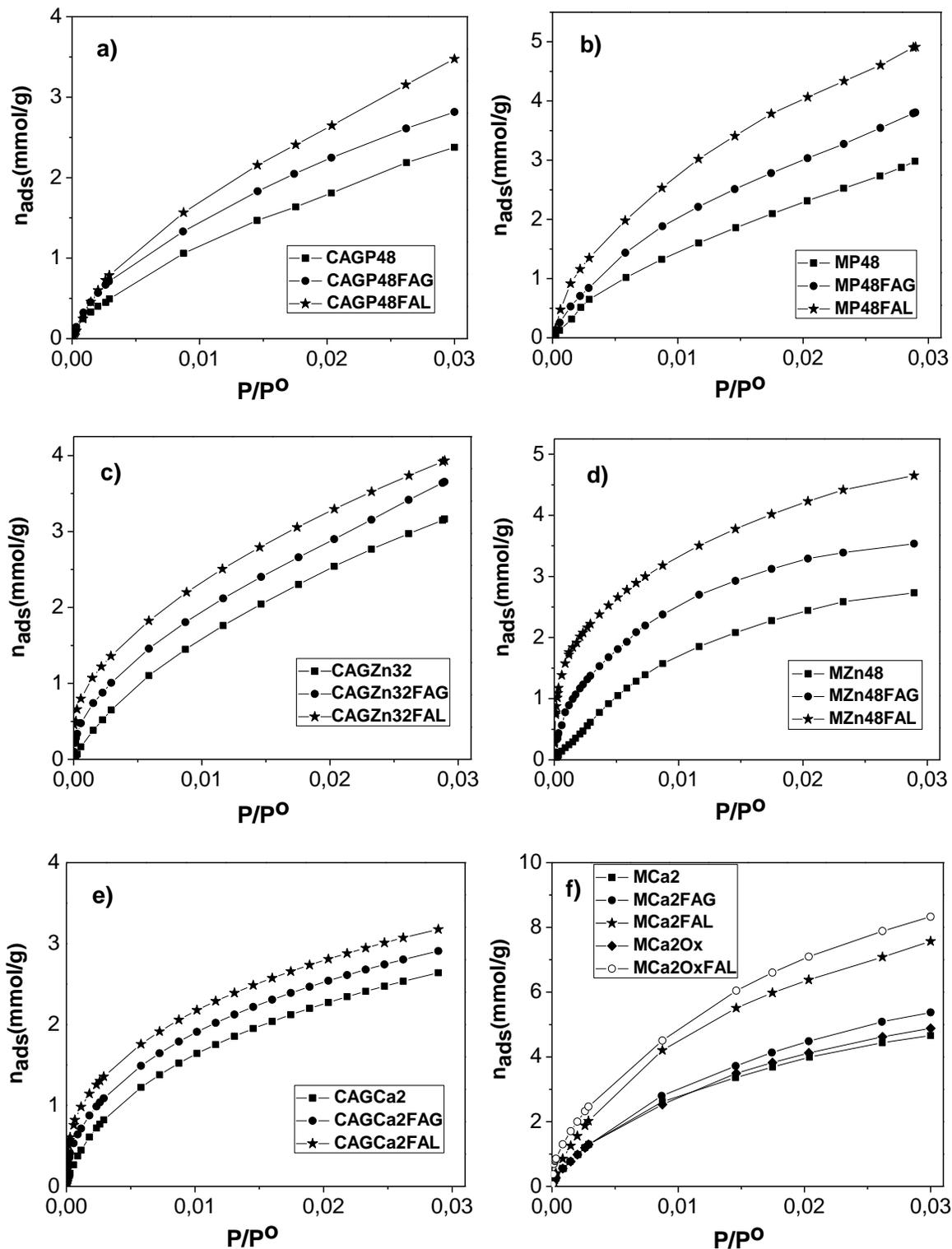
Como se ha mencionado anteriormente, la adsorción de CO₂ ha tomado gran importancia en los últimos años debido al impacto que causa en el medio ambiente. En tal sentido se requieren materiales no solo de un bajo costo, sino que además tengan una alta afinidad ante la molécula, para lo cual se realizan modificaciones químicas que aumenten la interacción del gas con el sólido adsorbente. Las investigaciones, se han centrado en la incorporación de funcionalidades de nitrógeno sobre la superficie de los carbones activados para incrementar su desempeño como adsorbentes en aplicaciones de captura de CO₂ [24-28]. Bajo esta perspectiva se evaluó la capacidad de adsorción de CO₂ de los materiales carbonosos de partida y funcionalizados, en la Figura 8-7 se muestra una comparación entre las isothermas de adsorción de los carbones de partida con las isothermas de los materiales luego de los procesos de funcionalización al que se sometieron. Se aprecia que en las muestras funcionalizadas hay un aumento en la capacidad de adsorción del gas. Las isothermas de adsorción son tipo I de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [1]. De acuerdo con trabajos previos la forma de las isothermas de adsorción de CO₂ a 273K está relacionada con el mecanismo de adsorción. Según lo

expuesto en dichos estudios, las isothermas de las muestras de partida y las modificadas al tener una tendencia cerca a la rectilínea, indican que el proceso de adsorción de CO₂ en los sólidos está relacionado con un mecanismo en el que la cobertura de la superficie se asocia con tamaños de poro de dos veces la dimensión molecular del CO₂ (0,33nm) [2,3].

Se observa que con el proceso de funcionalización en fase líquida con NH₄OH, los sólidos logran incrementar la capacidad de adsorción de CO₂ en mayor proporción con respecto a la funcionalización en fase gaseosa.

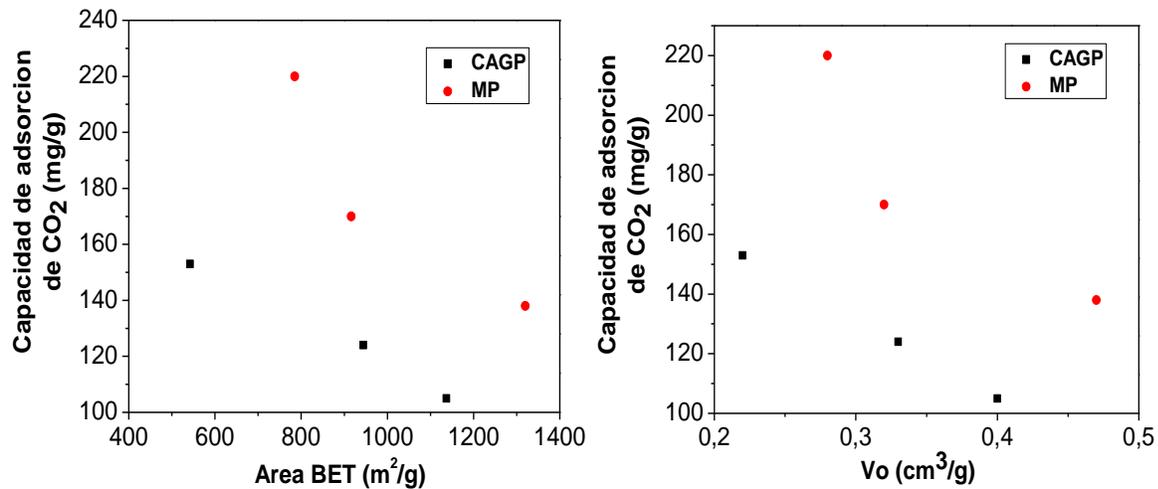
En la Figura 8-7f se muestran las isothermas de CO₂ para el monolito MCa2 que se oxidó con H₃NO₃ (MCa2Ox) y para el mismo sólido que se sometió posteriormente a funcionalización con NH₄OH (MCa2OxFAL), se observa que con el proceso de oxidación del monolito la capacidad de adsorción de CO₂ permanece casi invariable, sin embargo con este proceso se incrementa el contenido de grupos carboxílicos en la superficie del material MCa2 (Tabla 7-9), y por lo tanto se puede incrementar moderadamente la afinidad del sólido por el gas tal y como se discutió anteriormente. Así mismo es evidente que con el proceso de oxidación-funcionalización el monolito logra aumentar en mayor proporción su capacidad de adsorción de CO₂, gracias a que al generarse mayor sitios ácidos en el carbón activado, la modificación con NH₄OH resulta más efectiva y por ende el enriquecimiento del material con Nitrógeno se favorece y esto se traduce en un incremento en la capacidad de adsorción de CO₂ del monolito.

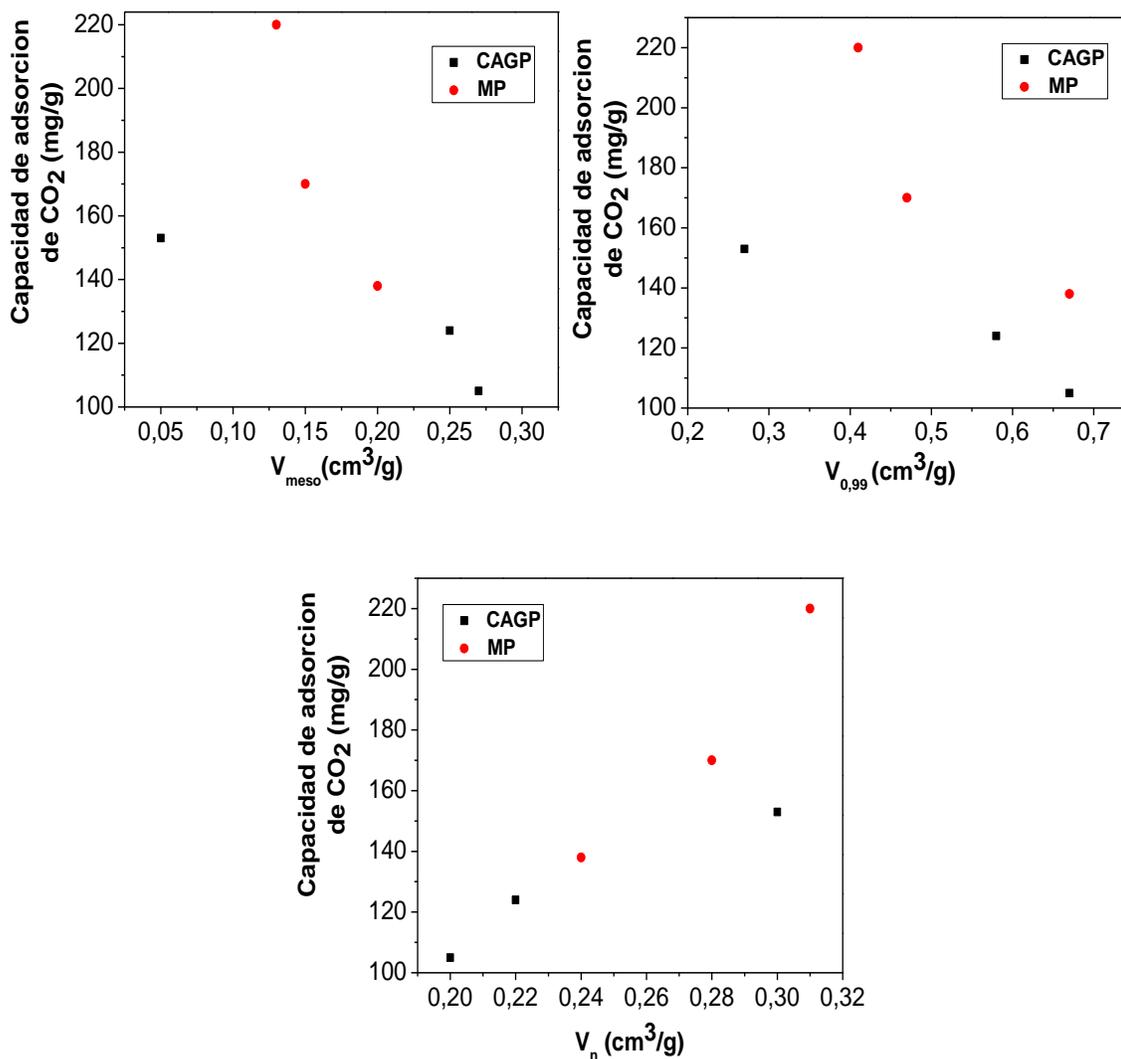
Figura 8–7: Isotermas de adsorción de CO₂ a 273K y 1 bar, para los materiales carbonosos de partida y funcionalizados.



En la Figura 8-8 se presenta la correlación entre la cantidad total adsorbida de este gas en cada uno de los materiales carbonosos funcionalizados, a presión atmosférica, con los parámetros texturales obtenidos, a partir de las medidas de adsorción de N₂ 77K (área superficial BET, volumen total de microporos (V_0), volumen adsorbido a 0,99 ($V_{0,99}$), volumen de mesoporos (V_{meso}) y CO₂ a 273K (volumen total de microporos estrechos (V_n)). En las muestras funcionalizadas de las series CAGP y MP se evidencia que la capacidad de adsorción de CO₂ no depende del Área BET, V_0 , V_{meso} y $V_{0,99}$, pero si está estrechamente relacionada con el volumen de microporosidad estrecha (V_n), tal y como se estableció para todas las series preparadas en este estudio. Cabe señalar que el cambio en los parámetros texturales con las modificaciones químicas a los que se sometieron los carbones activados, se discutió en el capítulo 7.

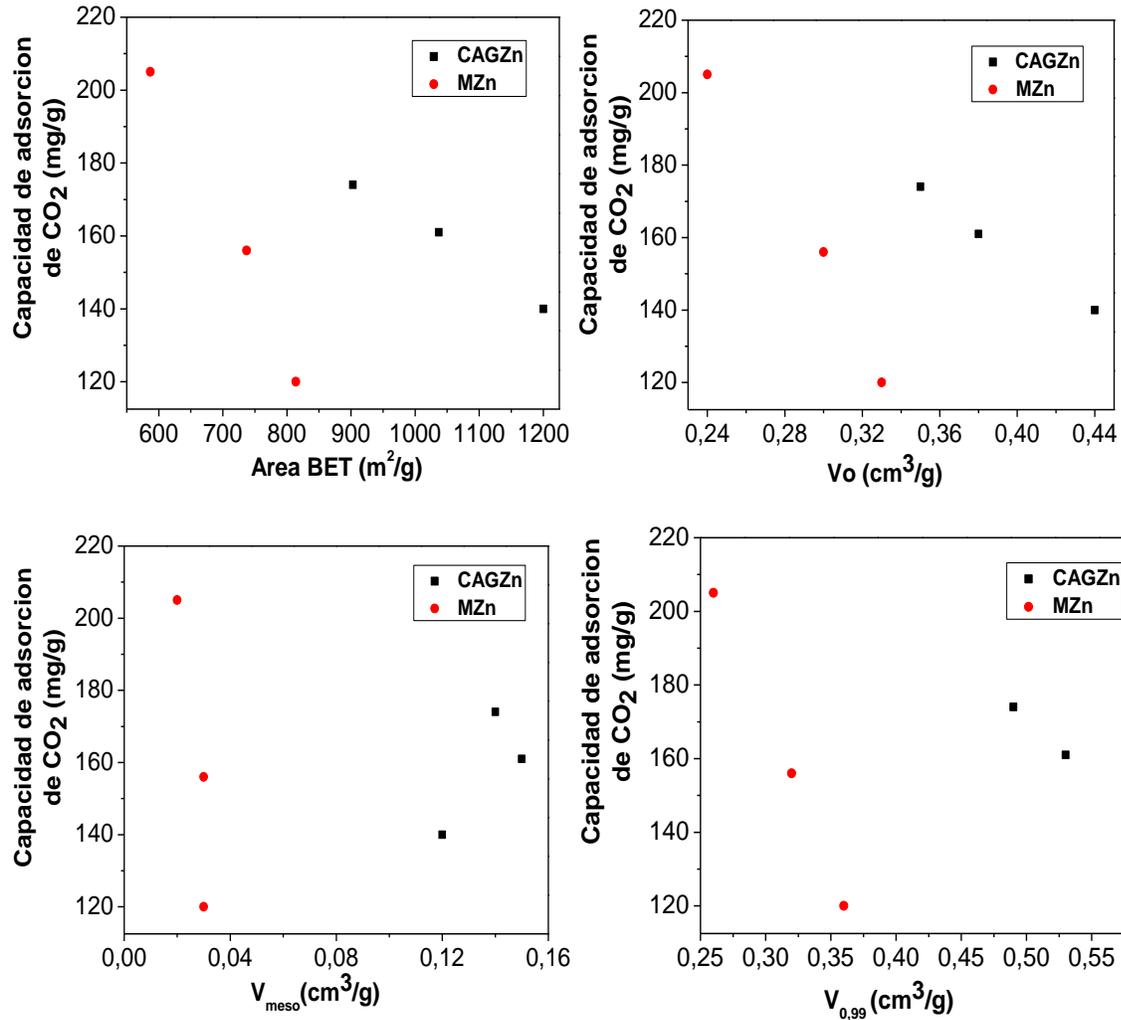
Figura 8–8: Capacidad de adsorción de CO₂ a 273K y 1 bar con respecto a los parámetros texturales de los materiales carbonosos de partida y funcionalizados de las series CAGP y MP.

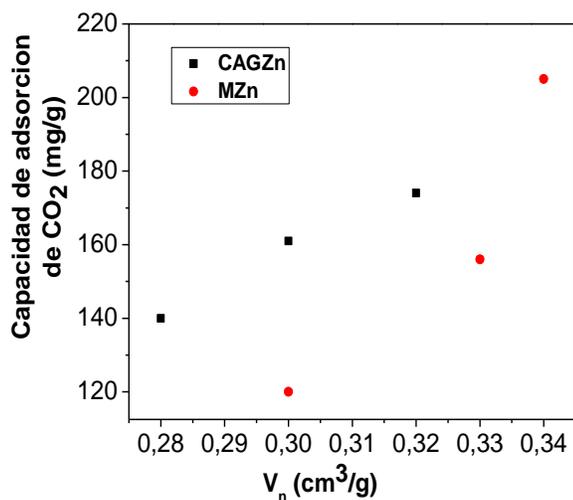




La Figura 8-9 presenta la relación entre la capacidad de adsorción de CO₂ con los diferentes parámetros texturales de los sólidos funcionalizados de las series CAGZn y MZn, en este conjunto de muestras se observa que la capacidad de adsorción de CO₂ no se ve favorecida con el Área BET, V_o , V_{meso} y $V_{0,99}$, pero aumenta notablemente con el volumen de microporosidad estrecha (V_n) de los sólidos, tal y como se estableció para todas las series preparadas en este estudio.

Figura 8–9: Capacidad de adsorción de CO₂ a 273K y 1 bar con respecto a los parámetros texturales de los materiales carbonosos de partida y funcionalizados de las series CAGZn y MZn.

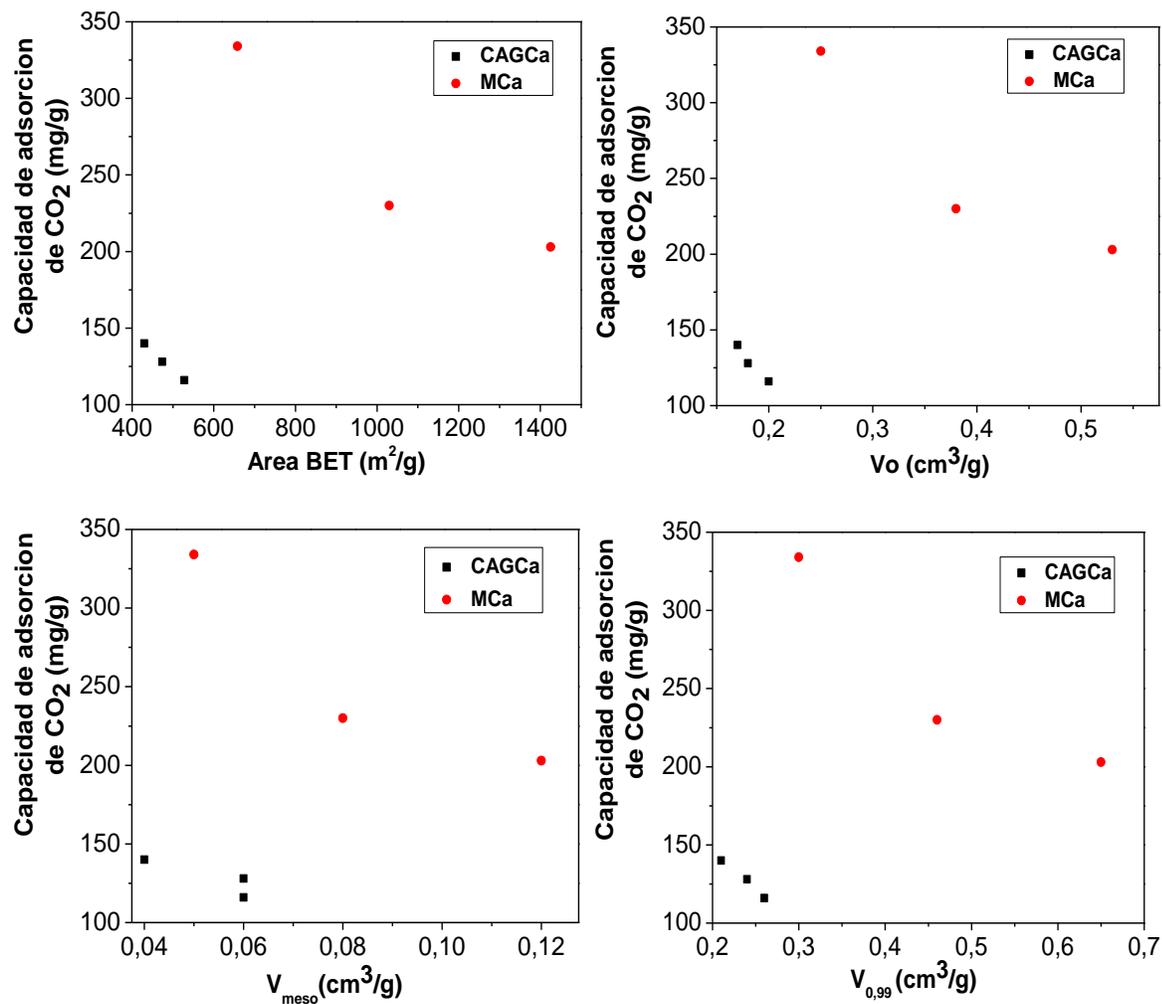


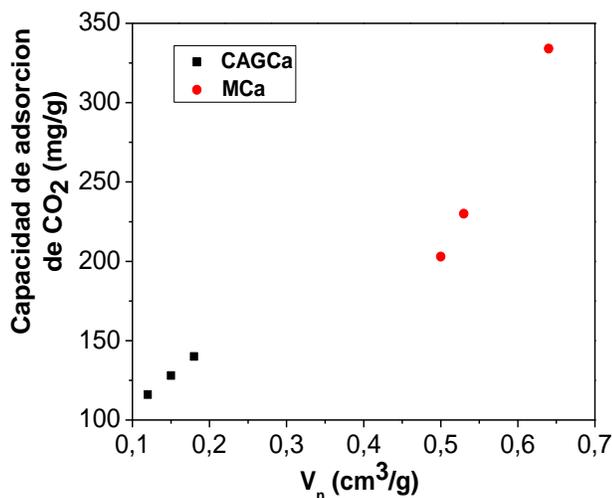


En la Figura 8-10 se evidencia que la capacidad de adsorción de CO₂ en los carbones activados funcionalizados de las series CAGCa y MZn disminuye con el incremento del Área BET, V_o, V_{meso} y V_{0,99}, pero aumenta notablemente con el volumen de microporosidad estrecha (V_n) de los sólidos, tal y como se estableció anteriormente para todas las series funcionalizadas en este estudio.

Los comportamientos descritos coinciden con lo observado antes para todas las muestras de partida y concuerda con el expuesto por otros autores que afirman que la adsorción de CO₂ depende principalmente de la presencia de microporosidad estrecha (V_n) [2-9].

Figura 8–10: Capacidad de adsorción de CO₂ a 273K y 1 bar con respecto a los parámetros texturales de los materiales carbonosos de partida y funcionalizados de las series CAGCa y MCa.

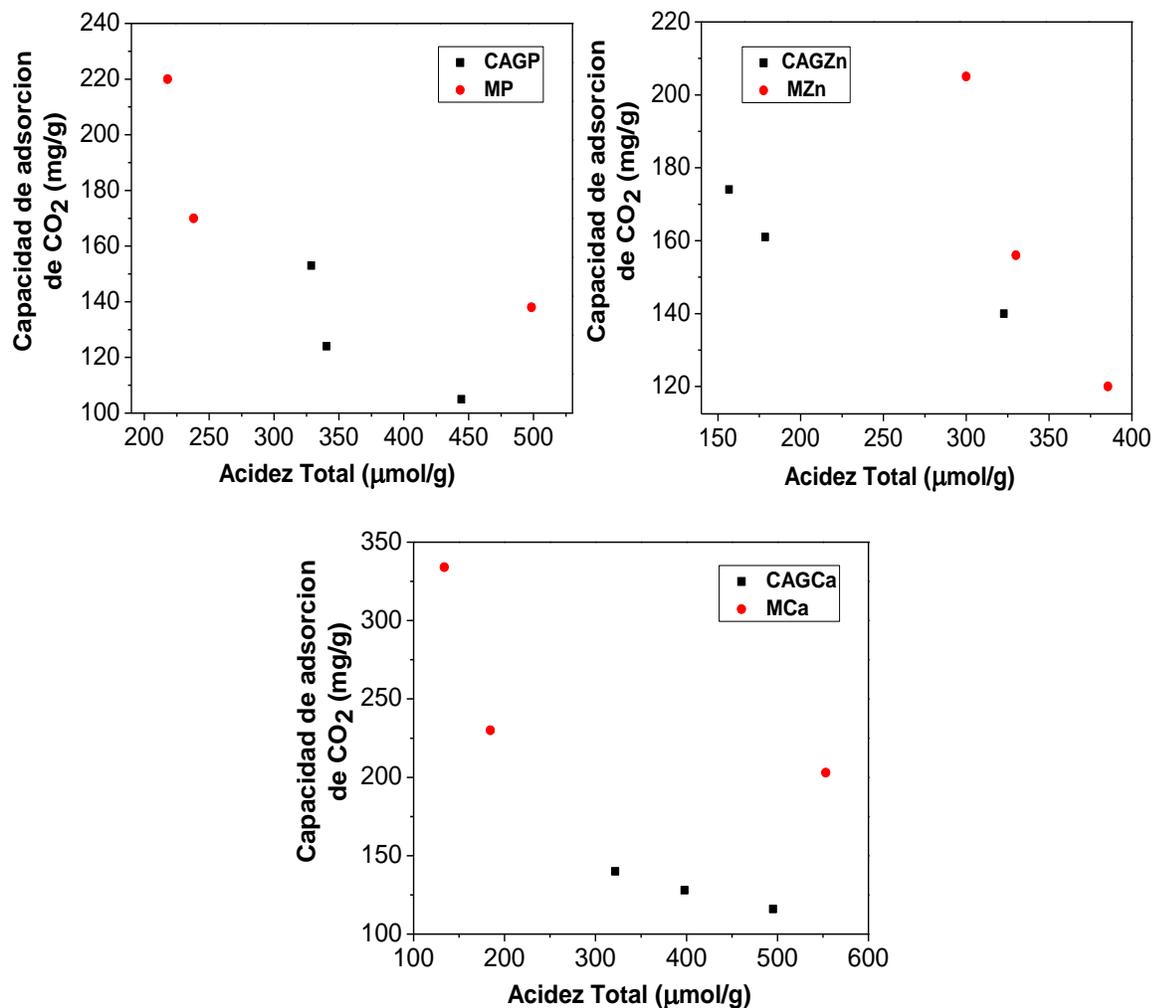




A continuación se evalúa el efecto de la acidez y basicidad de los materiales funcionalizados en el proceso de adsorción de CO₂, para ello se intenta correlacionar la cantidad total adsorbida de este gas en cada uno de los materiales carbonosos de partida y funcionalizados, a presión atmosférica, con los datos obtenidos a partir de la titulación Boehm.

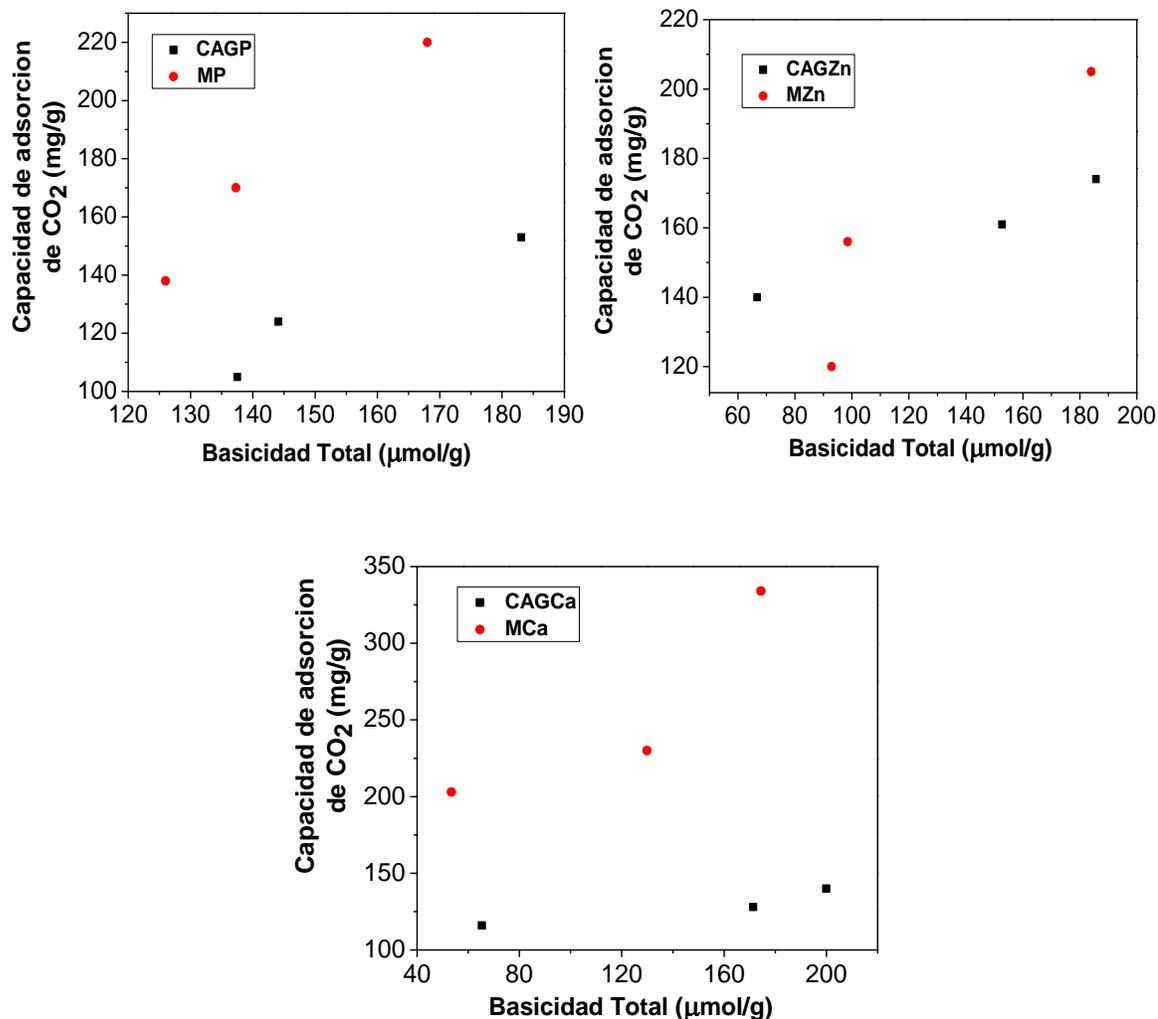
En todas las series funcionalizadas se observa que la capacidad de adsorción de CO₂ disminuye con la acidez de los sólidos (Figura 8-11), con los procesos de funcionalización decrece la acidez de la superficie ya que parte de los grupos oxigenados, principalmente carboxílicos, se emplean en la reacción con el amoníaco e hidróxido de amonio para generar grupos nitrogenados, con lo cual se incrementa la basicidad de los carbonos. De esta manera la interacción de la molécula de CO₂ con los materiales se da principalmente por la basicidad de los sólidos y pierde importancia el efecto de los grupos oxigenados, descrito antes, sobre la adsorción de este gas.

Figura 8–11: Capacidad de adsorción de CO₂ a 273K y 1 bar con respecto a la acidez de los materiales carbonosos de partida y funcionalizados.



En la Figura 8-12 se presenta el comportamiento de la capacidad de adsorción de CO₂ con la basicidad de los sólidos funcionalizados. Como se mencionó antes, el objetivo principal de la funcionalización de los carbones activados con amoníaco e hidróxido de amonio es la inclusión de grupos nitrogenados que puedan actuar como Bases de Lewis y por lo tanto logren incrementar las interacciones ácido-base de Lewis con la molécula de CO₂, y de esta manera la cantidad adsorbida aumente [29]. De acuerdo con lo anterior resulta coherente que la capacidad de adsorción de CO₂ en todos los materiales funcionalizados se favorezca con el aumento en la basicidad de los sólidos.

Figura 8–12: Capacidad de adsorción de CO₂ a 273K y 1 Bar con respecto a la basicidad de los materiales carbonosos de partida y funcionalizados.



En la Tabla 8-2 se presentan las cantidades de CO₂ adsorbido en los carbones funcionalizados y en los materiales de partida. Los sólidos funcionalizados exhiben una capacidad de adsorción entre 124-370 mgCO₂/g. Luego de los procesos de funcionalización los materiales de partida logran incrementar su afinidad por la molécula de CO₂ y por ende se elevan sus capacidades de adsorción del gas. La funcionalización con amoníaco genera un aumento en la adsorción de CO₂ entre el 10-30%, mientras que con hidróxido de amonio el aumento es mayor lográndose entre un 20-70% más de CO₂ adsorbido, este hecho demuestra que en los sólidos, debido a la modificaciones con amoníaco e hidróxido de amonio se logra incrementar el contenido de nitrógeno y la

basicidad tal como lo demostraron las técnicas de caracterización empleadas (Capítulo 7) y de esta manera se genera un aumento en las cantidades de CO₂ adsorbidas. Las mayores cantidades adsorbidas del gas se obtienen para las muestras MP48FAL y MCa2FAL, MCa2OxFAL, los dos primeros materiales pese a no presentar las mayores basicidades del conjunto de sólidos funcionalizados, reúnen las características texturales y químicas que favorecen la adsorción de CO₂, adicionalmente cabe resaltar que con base en los resultados consignados en la Tabla 8-2, se observa que los monolitos de carbón activado adsorben mayor cantidad de CO₂ que sus respectivos carbones granulares homólogos, lo cual indica que la estructura monolítica facilita la adsorción del CO₂, por ejemplo al realizar una comparación entre el carbón granular CAGP48FAL y el monolito MP48FAL, se observa que este carbón granular posee una mayor basicidad y contenido de grupos carboxílicos con respecto al monolito, con lo cual desde un punto de vista químico se espera que interactúe en mayor proporción con la molécula de CO₂ que el monolito, adicionalmente los volúmenes de microporos estrechos (V_n) para estas dos muestras son iguales, por lo tanto de acuerdo a la discusión hecha anteriormente acerca de los factores que favorecen la adsorción de CO₂ en los materiales, la muestra CAGP48FAL debería adsorber una mayor cantidad de gas que el monolito, pero no lo hace, por ende se puede decir que la forma monolítica efectivamente favorece la adsorción de CO₂ ya que probablemente facilita la difusión del gas dentro del sólido.

Se observa que con el proceso de oxidación con ácido nítrico al que se sometió el monolito MCa2, se produce un incremento del 4,4% en la adsorción de CO₂ (muestra MCa2Ox) sobre el material, dicho aumento pueda atribuirse a que con la generación de grupos carboxílicos aumenta la afinidad del sólido por la molécula del gas, tal y como se discutió anteriormente. Por su parte la muestra MCa2OxFAL que se obtuvo mediante un proceso de oxidación y posterior funcionalización del monolito MCa2, exhibe la mayor capacidad de adsorción de CO₂ de todos los sólidos preparados en este trabajo 370 mgCO₂/g, conforme a dicha capacidad se evidencia que con la oxidación previa de la superficie y posterior reacción con NH₄OH se logra aumentar en un 82% la adsorción de CO₂ del sólido MCa2. De acuerdo con lo anterior resulta mucho más efectivo este proceso para el aumento de la adsorción de CO₂ del material, que la funcionalización directa del carbón activado, ya que esta última opción genera tan solo un incremento del 70% como máximo.

Tabla 8-2. Capacidad de adsorción de CO₂ (mg/g) a 273K y 1 bar de los materiales carbonosos de partida y funcionalizado.

Muestra	CAGP48	CAGP48FAG	CAGP48FAL
mg CO₂/g	105	124	153
Muestra	MP48	MP48FAG	MP48FAL
mg CO₂/g	138	170	220
Muestra	CAGZn32	CAGZn32FAG	CAGZn32FAL
mg CO₂/g	140	161	174
Muestra	MZn48	MZn48FAG	MZn48FAL
mg CO₂/g	120	156	205
Muestra	CAGCa2	CAGCa2FAG	CAGCa2FAL
mg CO₂/g	116	128	140
Muestra	MCa2	MCa2FAG	MCa2FAL
mg CO₂/g	203	230	334
Muestra	MCa2	MCa2Ox	MCa2OxFAL
mg CO₂/g	203	212	370

Como se indica anteriormente las muestras MP48FAL, MCa2FAL y MCa2OxFAL adsorben: 220 mgCO₂/g, 334 mgCO₂/g y 370 mgCO₂/g respectivamente. Estos valores

son satisfactorios, si se comparan con las capacidades de adsorción de CO₂ a 273K y 1 bar que se obtienen para otros sólidos y son mostradas en la Tabla 8-3, en la cual se observa que se han logrado cantidades adsorbidas de hasta 400 mg CO₂/g, en un Metal-Organic Framework (MOF)- Co-MOF-74(M) enriquecido con Co con un área superficial de 1314 m²/g y un V_n de 0,51 cm³/g, y de 380 mg CO₂/g, en un tamiz molecular de carbón VR-5-M con un área superficial de 3100 m²/g y un V_n de 1.40 cm³/g.

Tabla 8-3. Capacidad de adsorción de CO₂ de diferentes materiales porosos a 273K y 1 bar. (Fuente Autor).

Muestra	Capacidad de adsorción de CO ₂ (mg/g)	S _{BET} m ² /g	V _o (cm ³ /g)	Referencia
CPM-5 MOF	132	2187	--	Sabouni et. al 2013 [30]
Microporous polymelamine network	174	827	--	Liu et. al 2013 [31]
Carbon Fiber P-R	189	998	0,26	An et. al 2013 [32]
PAC- grass cuttings	176	841	0,28	Hao et. al 2013 [5]
ATS-2-700	255	1330	0,54	Sevilla y Fuertes 2012 [33]
Zeolita MCM-22	123	481	0,16	Yang et. al 2012 [34]
CAGC M-30	167	2350	0,79	Sevilla y Fuertes 2012 [33]
Template Carbon CMK-3	140	970	0,12	Sevilla y Fuertes 2012 [33]
Carbon nitride-carbón MCN/C	134	338	0,057	Deng et. al 2012 [35]
TMC C-1012	232	2000	0,73	Wabhy et. al 2012 [36]
Co-MOF-74(M)	400	1314	0,51	Cho et. al 2012 [37]
Zr-MOF	155	1434	0,65	Abid et. al 2012 [38]
Molecular sieve carbón ACS-1	235	1030	0,40	Carruthers et. al 2012 [39]
TMC VR-5-M	380	2450	1,42	Wabhy et. al 2010 [9]
Norit RNO300	176	950	0,37	Plaza et. al 2010 [40]
MP48FAL	220	785	0,31	En este trabajo
MCa2FAL	334	658	0,64	En este trabajo
MCa2Ox FAL	370	604	0,70	En este trabajo

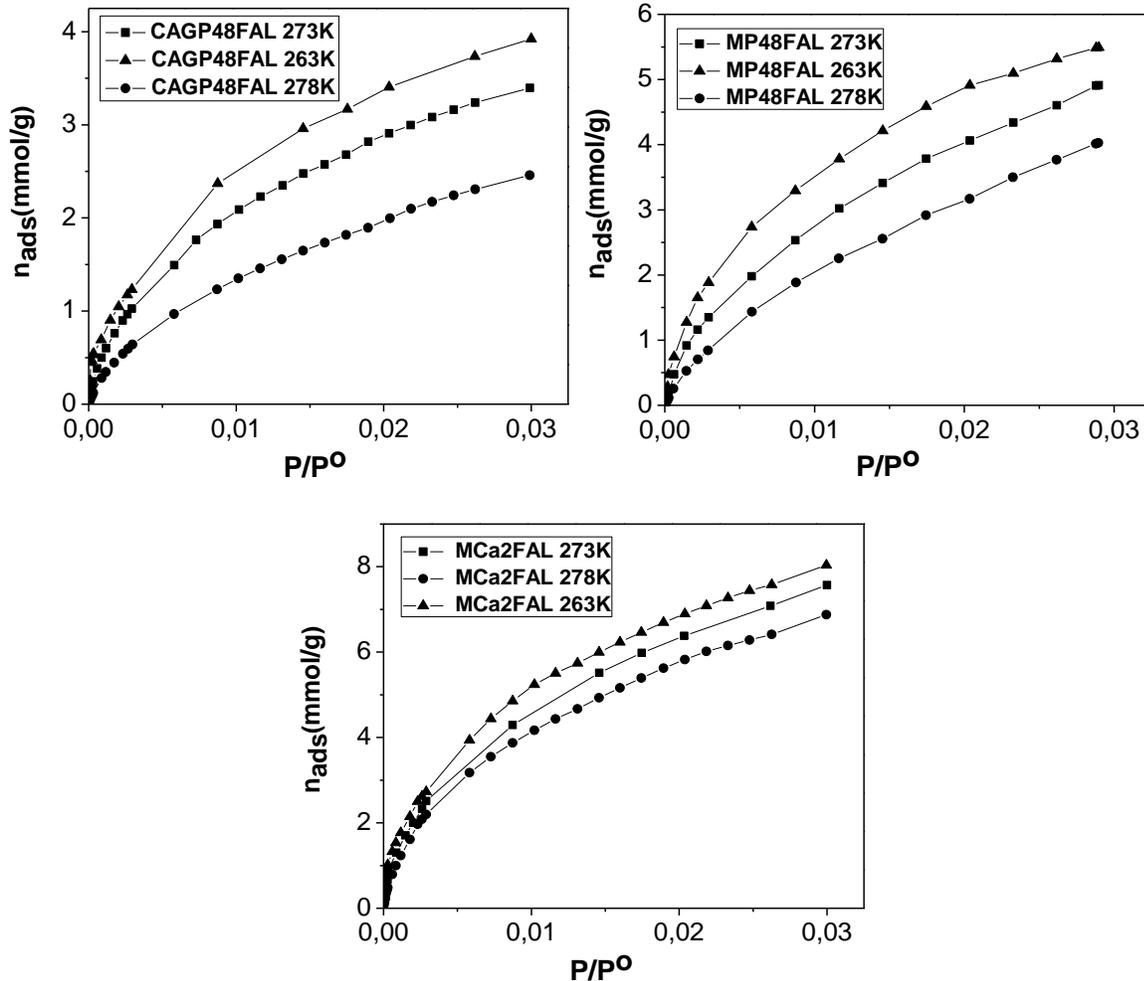
8.3 Estudio energético del proceso de adsorción de CO₂ en algunos sólidos

El estudio energético del proceso de adsorción de un gas, es una etapa importante para conocer el comportamiento de un absorbente en los procesos cíclicos de separación de mezclas gaseosas. El calor isostérico de adsorción (q_{iso}), puede definirse como la diferencia entre la energía de activación de la adsorción y la desorción, que representa la fuerza de la interacción adsorbato-adsorbente [41].

En este estudio para la determinación de los calores isostéricos de adsorción (q_{iso}) de tres muestras del conjunto de sólidos preparados: CAGP48FAL, MP48FAL y MCa2FAL, se realizan las isothermas de adsorción de CO₂ de los sólidos a 263K, 273K y 278K. Dichas isothermas se presentan en la Figura 8-13. Se observa que con el aumento de la temperatura la capacidad de adsorción de CO₂ disminuye en todas las muestras y presentan un aumento con la disminución de este parámetro. Este comportamiento es coherente con el proceso de adsorción ya que es un proceso fisicoquímico superficial y espontáneo exotérmico, en el que un componente se traslada desde una fase de tres dimensiones a una de dos dimensiones, lo que genera un descenso en el cambio de la energía libre del sistema (ΔG) y en el cambio de la entropía (ΔS), de acuerdo con la expresión [42]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8.1)$$

Figura 8–13: Isotermas de adsorción de CO₂ a 273K, 263K y 278K, y 1 bar para las muestras CAGP48FAL, MP48FAL y MCa2FAL.



En la Tabla 8-4 se reportan las cantidades de CO₂ adsorbidas en los carbonos CAGP48FAL, MP48FAL y MCa2FAL a presión atmosférica y a tres temperaturas diferentes. Las cantidades adsorbidas oscilan entre 108-353 mgCO₂/g. Como se menciona antes, los monolitos exhiben una capacidad de adsorción de CO₂ mayor que la muestra granular, independientemente de la temperatura a la cual se realiza la adsorción. Evidenciando la viabilidad en el uso de estructuras monolíticas en los procesos de adsorción de gases ya que favorecen la difusión del gas en los sólidos [43].

Tabla 8-4. Cantidad de CO₂ adsorbida en los carbones CAGP48FAL, MP48FAL y MCa2FAL a tres temperaturas diferentes y 1 bar.

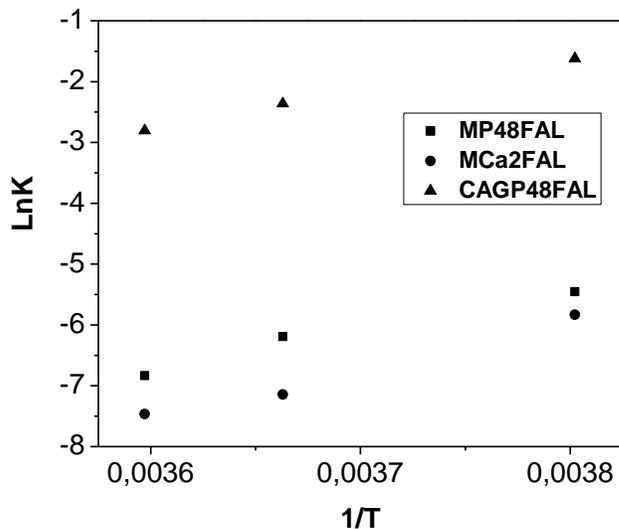
Muestra	Cantidad de CO ₂ adsorbida (mg/g)		
	263K	273K	278K
CAGP48FAL	172	153	108
MP48FAL	241	220	180
MCa2FAL	353	334	302

Con los datos de las isothermas de adsorción de CO₂ a diferentes temperaturas, se emplea la ecuación de Van't Hoff que permite el cálculo del calor isostérico de un proceso en equilibrio químico teniendo en cuenta la temperatura, mediante la siguiente relación:

$$\mathbf{LnK} = \frac{q_{Iso}}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (8.2)$$

Donde K es la constante del modelo Langmuir, R la constante de los gases, T₁ y T₂ las temperaturas y q_{iso} el calor isostérico de adsorción [44]. En la Figura 8-14 se muestra la representación grafica de LnK vs 1/T que se usa para el cálculo de q_{iso} de los tres materiales.

Figura 8–14: Determinación del calor isostérico de adsorción q_{iso} de CO₂ para las muestras CAGP48FAL, MP48FAL y CAGP48FAL.



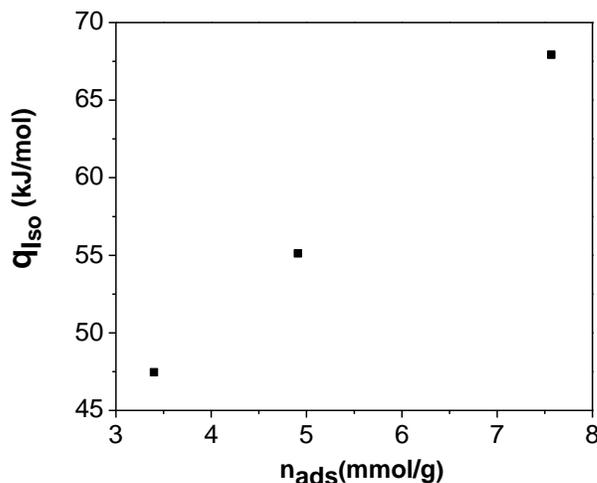
En la Tabla 8-5 se presentan los calores isostéricos de adsorción determinados para las muestras. Los calores isostéricos se encuentran entre 47,45-67,93 kJ/mol, estos valores reflejan que la adsorción que se lleva a cabo en los materiales carbonosos estudiados es de naturaleza física, estos resultados son importantes ya que muestran que a pesar de que los carbones se funcionalizan para generar grupos nitrogenados que aumenten la interacción de la superficie de los sólidos con la molécula de CO₂, dichas interacciones no son fuertes del orden del enlace químico, lo cual facilitaría la regeneración de los carbones activados para aplicaciones prácticas.

Tabla 8-5. Calores isostéricos de adsorción de CO₂ en los carbones CAGP48FAL, MP48FAL y MCa2FAL a tres temperaturas diferentes y 1 bar.

Muestra	Temperatura K	q_{iso} kJ/mol
CAGP48FAL	263	47,45
	273	
	278	
MP48FAL	263	54,12
	273	
	278	
MCa2FAL	263	67,93
	273	
	278	

Adicionalmente los calores de adsorción han sido considerados como un indicador de la heterogeneidad energética de un adsorbente en la adsorción. Para un adsorbente con superficie energéticamente homogénea, el calor isostérico de adsorción de un gas puro no depende de la cantidad de adsorbato. Sin embargo, el calor isostérico de adsorción disminuye con el incremento de la cantidad de sustancia adsorbida, cuando el adsorbente es energéticamente heterogéneo, pero en muchas ocasiones puede incrementarse al aumentar la cantidad de adsorbato, cuando existen fuertes interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas [45]. La heterogeneidad energética de un adsorbente depende de la distribución de micro y mesoporos de diferente forma y tamaño, así como de la distribución de sitios de adsorción de diferente naturaleza química (polaridad) dentro de los poros [45]. En la Figura 8-15 se presenta el comportamiento del calor isostérico de adsorción con respecto a la cantidad de CO₂ adsorbida en los materiales, se observa un aumento en el calor isostérico con respecto a la capacidad de adsorción de los sólidos. Como se ha puesto de manifiesto en otros estudios, el aumento del calor de adsorción con la cantidad adsorbida puede explicarse por la presencia de interacciones moleculares del CO₂ adsorbido, de acuerdo con lo anterior resulta coherente que el monolito MCa2FAL el cual presenta la mayor capacidad de adsorción de CO₂ de las tres muestras estudiadas tenga el calor isostérico más alto.

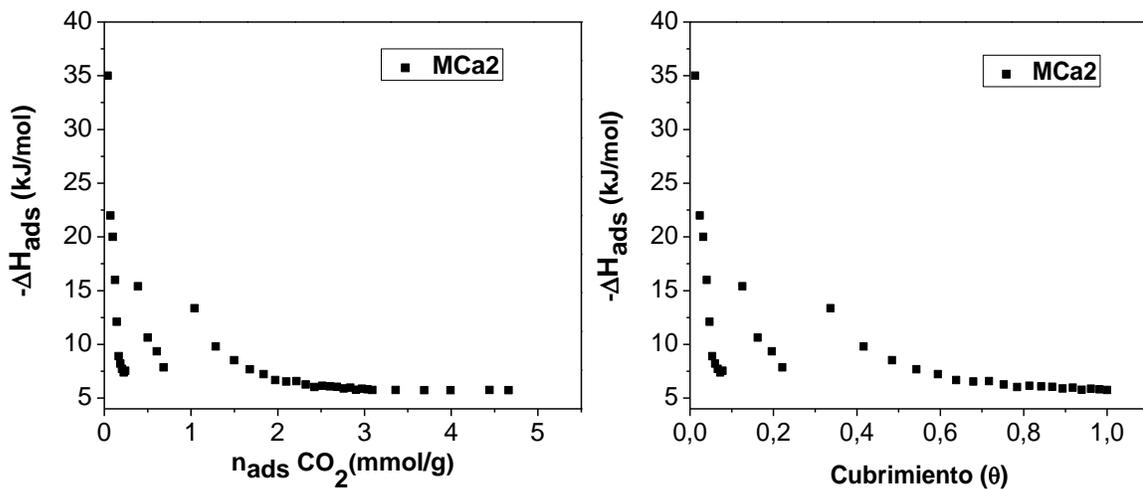
Figura 8–15: Comportamiento del calor isostérico de adsorción q_{iso} de CO₂ con respecto a la cantidad de gas adsorbida para las muestras CAGP48FAL, MP48FAL y CAGP48FAL a 1 bar.

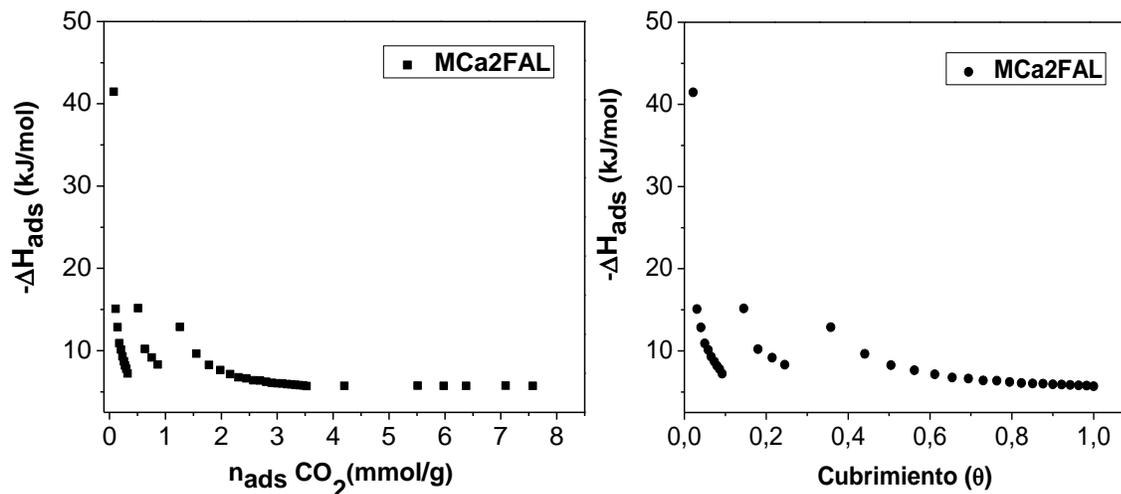


Teniendo en cuenta la importancia del conocimiento del calor de adsorción generado por la interacción de la molécula de CO₂ con los materiales carbonosos, se realizó la medida directa de los calores de adsorción generados en cada punto de la isoterma de adsorción del gas a 273K, usando la calorimetría de adsorción, como se menciona antes, dichas medidas proporcionan información acerca de la heterogeneidad energética de un adsorbente en la adsorción. En la Figura 8-16 se presentan los calores diferenciales de adsorción con respecto a la cantidad adsorbida del gas y el cubrimiento, para las muestra MCa2 y MCa2FAL. Se observa que para ambas muestras los sólidos exhiben heterogeneidad energética para la adsorción de CO₂. A una cantidad adsorbida o cubrimiento cercano a cero el calor de adsorción para el monolito MCa2 es de 35,03 kJ/mol, mientras que para la muestra MCa2FAL la magnitud del calor de adsorción es mayor 41,47 kJ/mol, dicho calor está asociado a la presencia de interacciones fuertes entre la molécula de CO₂ adsorbida y las paredes de los microporos estrechos, adicionalmente en el caso del monolito MCa2FAL el cual fue funcionalizado, la magnitud de la interacción se incrementa debido a que la incorporación de grupos nitrogenados en la superficie carbonosa favorece la afinidad del sólido por la molécula, además de que aumentan las interacciones moleculares entre el CO₂ adsorbido, lo cual se traduce en un calor de adsorción mayor a ese cubrimiento. Posteriormente se observa que el calor de adsorción disminuyen significativamente hasta un cubrimiento de 0,07 para la muestra

MCa2 y de 0,09 para la muestra MCa2FAL, lo cual evidencia la ocupación de sitios de adsorción en el sólido, luego entre un cubrimiento entre 0,07-0,40 para la muestra MCa2 y entre 0,09-0,44 en la muestra MCa2FAL se evidencian dos valores máximos en el calor de adsorción que indican el aumento de la interacción del CO₂ con sitios vacantes en los sólidos y el incremento en la interacciones adsorbato-adsorbato. A partir de los cubrimientos mencionados anteriormente los calores de adsorción disminuyen hasta alcanzar valores casi constantes, lo que probablemente obedece a la ocupación de sitios de adsorción de bajo potencial que fueron ocupados antes a $\theta > 0,44$. Es importante señalar que para las muestras MCa2 y MCa2FAL, luego de un θ de 0,07 y 0,09 los calores de adsorción son similares para estos sólidos.

Figura 8–16: Calores diferenciales de adsorción de CO₂ en las muestras MCa2 y MCa2FAL.





8.4 Estudio cinético del proceso de adsorción de CO₂ a 273K y 1 bar en algunos sólidos.

El estudio cinético del proceso de adsorción es un aspecto importante ya que permite establecer la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente e indica el tiempo en que se alcanza el equilibrio. Dentro del gran número de propiedades que se esperan de un buen adsorbente, uno de los aspectos más importantes es una rápida cinética de adsorción, ya que la eficiencia de un adsorbente en procesos dinámicos, por ejemplo, la adsorción en una columna de lecho fijo y su capacidad para soportar grandes flujos de adsorbato, están asociados con su tasa de adsorción [46]. De acuerdo a lo anterior en este trabajo para la predicción de los parámetros cinéticos del proceso de adsorción de CO₂ en los carbones preparados, se ajustaron los datos experimentales a un conjunto de modelos establecidos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular. En la Tabla 8-6 se presentan las ecuaciones de modelos empleados en este trabajo, donde t es el tiempo transcurrido desde el inicio del proceso de adsorción, q es la cantidad adsorbida en un punto dado en el tiempo, y q_e representa la cantidad adsorbida en el equilibrio.

Tabla 8-6. Modelos cinéticos empleados en este trabajo [47, 48].

Modelo Cinético	Ecuación	Linealización
Seudo Primer Orden	$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q)$	$\text{Log}(q_e - q) = \text{Log}(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t$
Seudo Segundo Orden	$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2$	$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} - \frac{1}{q_e} t$
Difusión intraparticular	$q = K * \sqrt{t}$	$q = K * t^{1/2} + c$

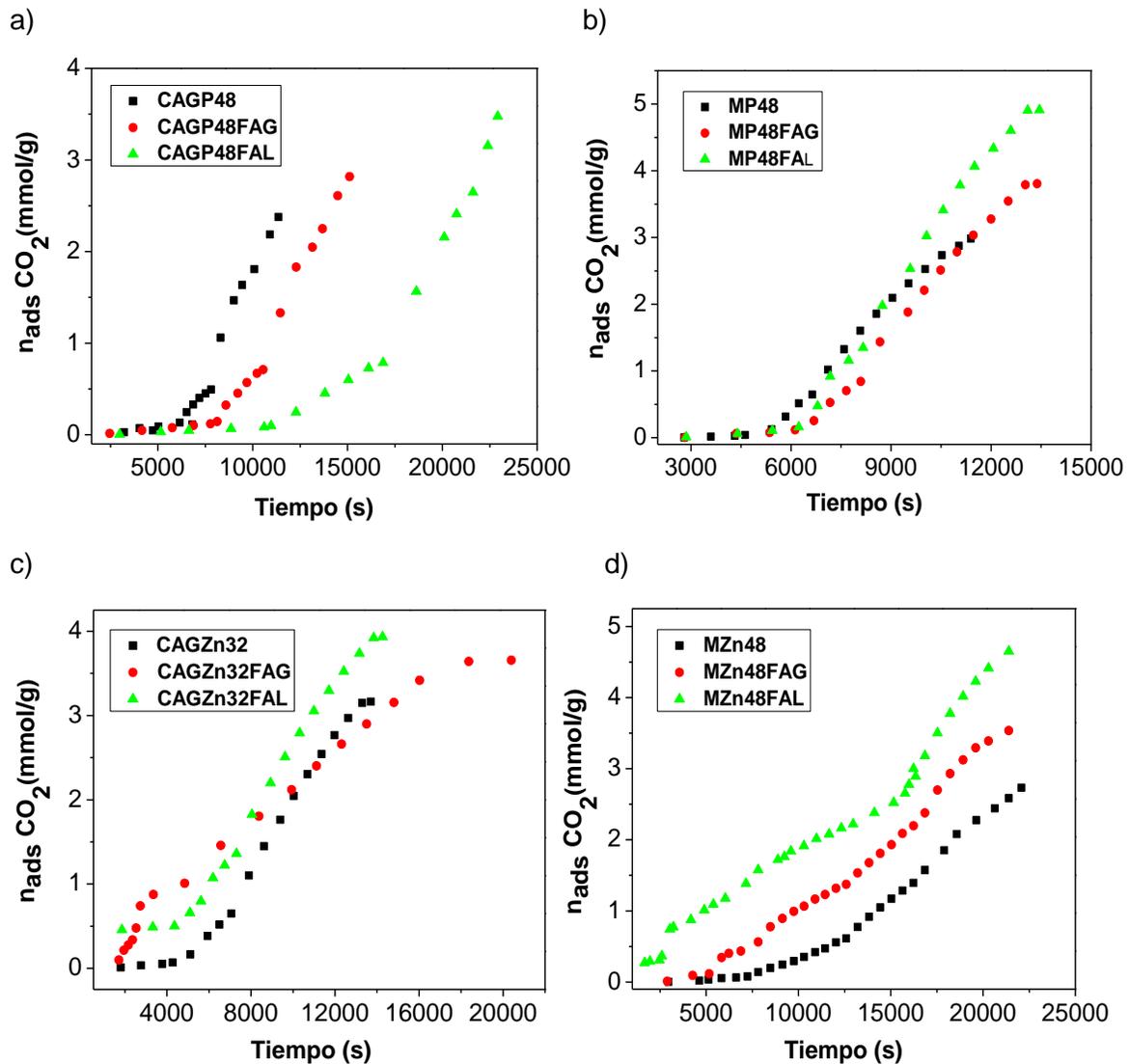
En la Figura 8-17 se presentan las cinéticas de adsorción obtenidas para las muestras de partida y los materiales funcionalizados, el comportamiento de las cinéticas obtenidas son similares a los obtenidos en los trabajos de Serna y Sayari en el que se realiza un estudio de la adsorción de CO₂ en sílice mesoporosa funcionalizada con aminas [46] y el de Li et. al en el que se hace un estudio de la adsorción y de la cinética de CH₄ y CO₂ en carbones [49]. Se observa que con los procesos de funcionalización el carbón granular CAGP48 aumenta su capacidad de retención de CO₂, pero disminuye la velocidad de adsorción del gas, requiriendo mayor tiempo de equilibrio la adsorción en el material CAGP48FAL. Los monolitos de carbón MP48, MP48FAG y MP48FAL presentan similitud en la velocidad de adsorción a bajos volúmenes de CO₂ adsorbido, sin embargo al aumentar la cantidad del gas retenido por los sólidos la muestra funcionalizada con NH₄OH facilita la adsorción del CO₂ disminuyendo el tiempo de equilibrio del proceso.

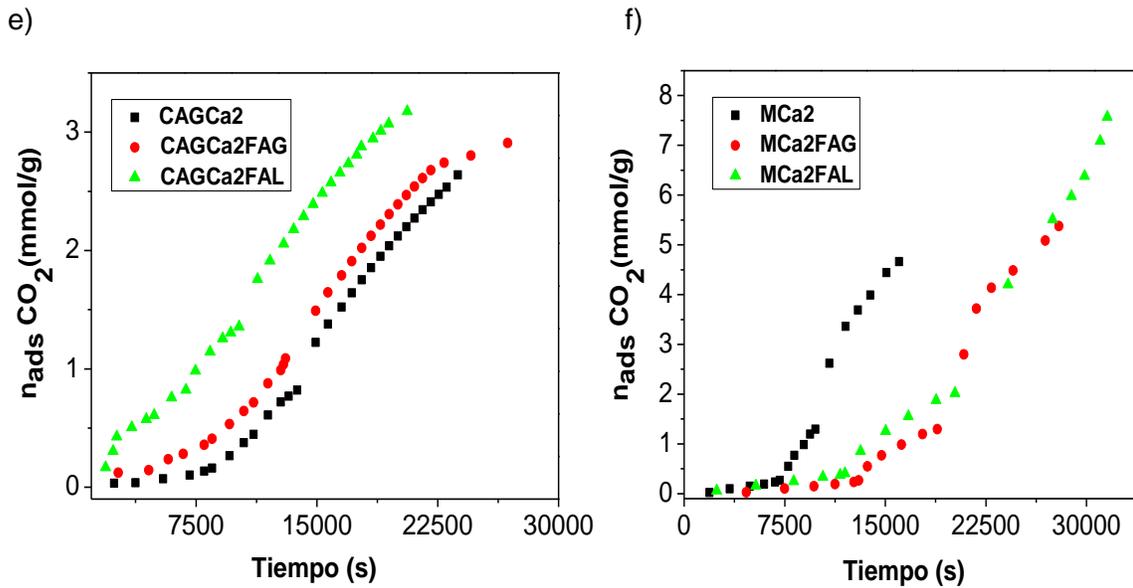
En el carbón granular de partida CAGZn32 la funcionalización con NH₃ aumenta la velocidad de adsorción del CO₂ a bajas cantidades de gas retenido, con el incremento del CO₂ adsorbido el monolito CAGZn32FAL disminuye el tiempo del proceso. Para las muestras MZn32 y CAGCa2, se observa una diferencia marcada entre las velocidades de adsorción de CO₂ de las muestras de partida con respecto a las funcionalizadas, alcanzando el equilibrio más rápidamente los carbones modificados en fase líquida

(MZn32FAL y CAGCa2FAL) , posteriormente los materiales funcionalizados en fase gaseosa (MZn32FAG y CAGCa2FAG) y finalmente los carbones de partida.

Se observa que en el monolito MCa2 con los procesos de funcionalización disminuye la velocidad del proceso de adsorción de la molécula de CO₂, los sólidos funcionalizados MCa2FAG y MCa2FAL presentan similitud en el tiempo de equilibrio que requiere la adsorción del gas.

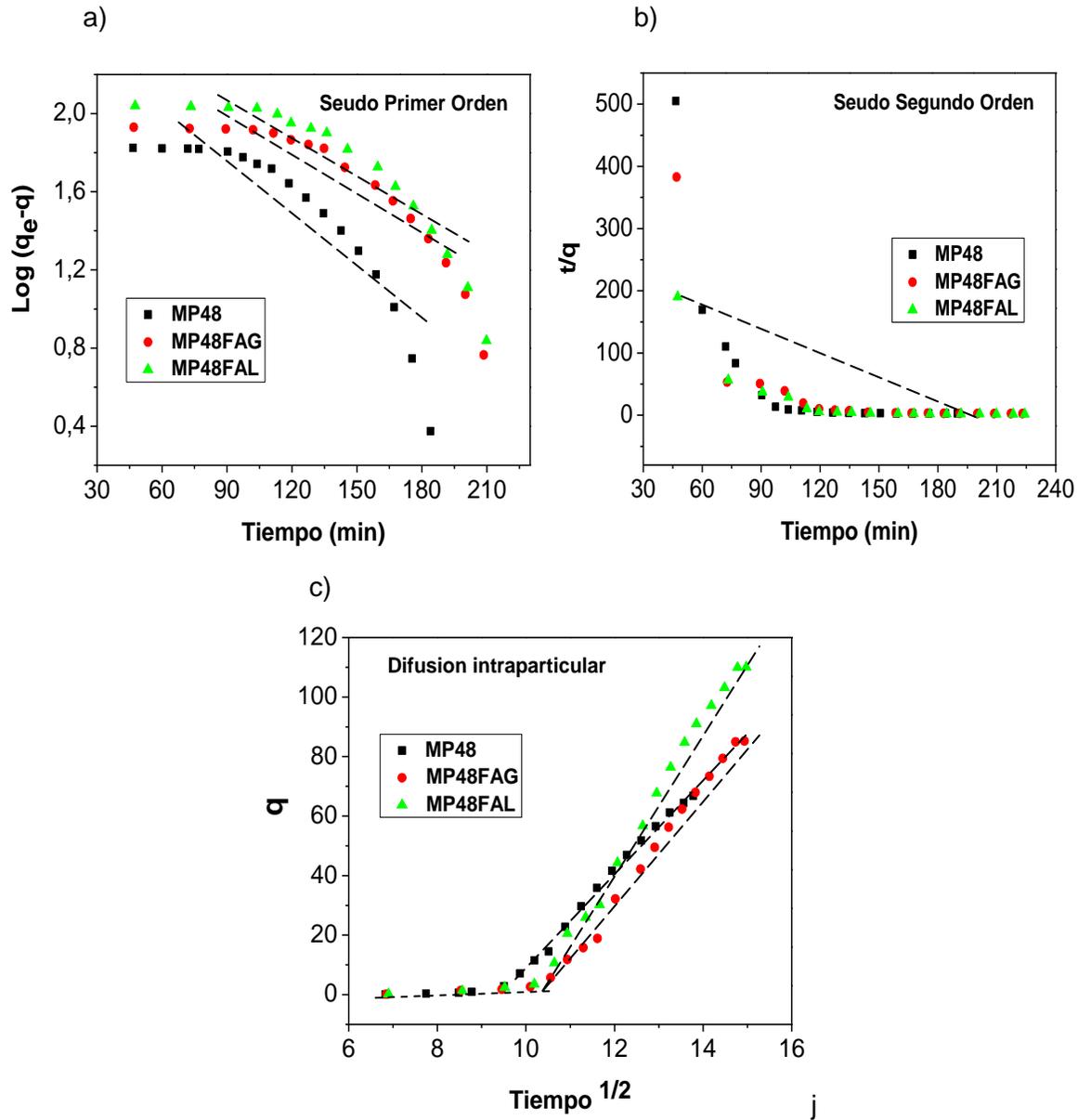
Figura 8–17: Cinéticas de adsorción de CO₂ a 273K y 1 bar sobre los materiales de partida y los funcionalizados.





Como se mencionó anteriormente los datos experimentales fueron ajustados a los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular. En la Figura 8-18 se presenta el ajuste de los datos de los monolitos MP48, MP48FAG y MP48FAL a los modelos cinéticos empleados. Se observa que los datos experimentales no se ajustan a los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden, mientras que presentan un mejor ajuste al modelo de difusión intraparticular, en el cual la cinética de adsorción del CO₂ se presenta en dos etapas en las que se determinan los parámetros cinéticos de los tres carbones activados.

Figura 8–18: Ajuste de los datos experimentales de adsorción de CO₂ a 273K y 1 bar de los materiales MP48, MP48FAG y MP48FAL a los modelos de: a) Seudo primer orden, b) Seudo segundo orden, c) Difusión intraparticular.



En la Tabla 8-7 se presentan los parámetros cinéticos determinados para las muestras mediante los modelos que se emplearon. Los coeficientes de correlación de los materiales al modelo de seudo primer y segundo orden oscilan entre $R^2=0,611-0,794$ y $R^2=0,075-0,876$ respectivamente. Se observa que los modelos de seudo primer y seudo segundo orden presentan limitaciones con respecto a la predicción de la adsorción de

CO₂ a 273K en los materiales carbonosos preparados en este estudio. Adicionalmente los valores de las constantes de velocidad obtenidos mediante estos modelos no presentan relación con los parámetros texturales y químicos de los carbones activados. Lo anterior indica que el mecanismo de adsorción de CO₂ no se está determinado por la transferencia de masa, ni por la quimisorción o adsorción química debida a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en una monocapa en la superficie [50,51].

Se observa que los datos experimentales de todas las muestras presentan un mejor ajuste al modelo de difusión intraparticular basado en la teoría propuesta por Weber y Morris [52]. En la Figura 8-18c se evidencia que el proceso de adsorción se lleva a cabo en dos etapas, en la primera etapa los coeficientes de correlación oscilan entre 0,904-0,998, esta se debe a una adsorción instantánea o adsorción en la superficie externa, donde el adsorbato viaja hacia el adsorbente, es la etapa inicial del proceso en la que las funcionalizaciones incrementan el tiempo de equilibrio de adsorción debido a que al aumentar las interacciones iniciales entre el sólido y la molécula de CO₂ una mayor cantidad de gas se aproxima a la superficie y por ende el tiempo en él se alcanza el equilibrio aumenta. En la segunda etapa los coeficiente de correlación están entre 0,907-0,997, en esta se evidencia que en los sólidos ocurre una adsorción gradual donde la difusión intrapartícula es la limitante de la velocidad, es decir, el adsorbato viaja dentro de los poros del adsorbente hasta alcanzar los sitios de adsorción, en este proceso el monolito funcionalizado en fase líquida combina la afinidad del adsorbente por el CO₂ y adicionalmente facilita la difusión del gas hacia los microporos. En los tres materiales no se observa una etapa de equilibrio final donde la difusión intrapartícula comience a disminuir debido a la baja concentración de adsorbato [50]. Las diferentes regiones de velocidad de adsorción observadas indican que la velocidad de adsorción es lenta en la etapa I y aumenta en la etapa II, sin presentar una tercera etapa de equilibrio.

Como se menciona anteriormente en la primera etapa ocurre un proceso de adsorción superficial en el que la cantidad de CO₂ adsorbido en las tres muestras es baja, posteriormente gracias a la difusión del gas entre la estructura porosa de los carbones, que facilita la llegada de la molécula a lo sitios de adsorción, la cantidad de gas adsorbida aumenta gradualmente hasta alcanzar una máximo a presión atmosférica, es

interesante observar que en los sólidos no existe una disminución de la velocidad de difusión con el paso del tiempo que limite la adsorción del CO₂, lo cual resultaría útil en aplicaciones a gran escala. En todas la muestras la K₁ es menor a la K₂, lo cual indica que la segunda etapa la adsorción es mas lenta, pero las cantidades de CO₂ adsorbidas son mayores.

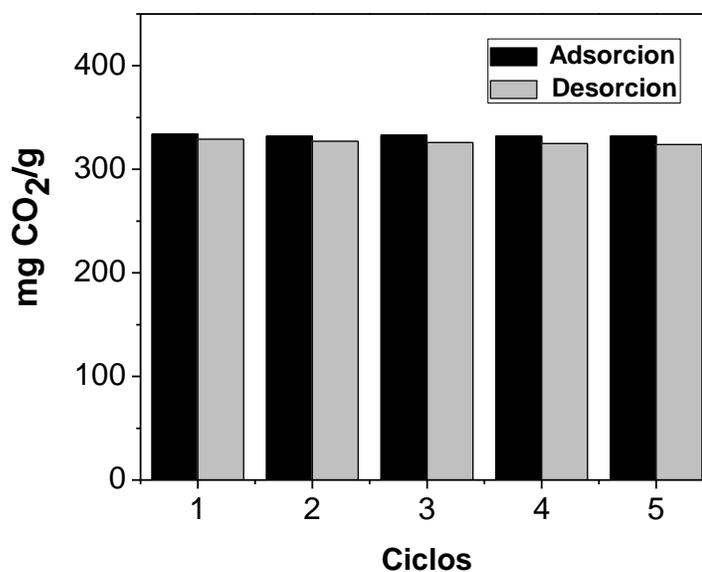
Tabla 8-7. Constantes de los modelos de cinéticos de adsorción aplicados a los materiales de partida y funcionalizados.

Muestra	Seudo primer orden		Seudo segundo orden		Difusión Intraparticular			
	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	K ₂ (gmmol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	K ₁ (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	K ₂ (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
CAGP48	0,004	0,611	7226	0,876	0,324	0,973	11,88	0,952
CAGP48FAG	0,005	0,619	9980	0,722	0,575	0,994	20,75	0,980
CAGP48FAL	0,002	0,618	33273	0,642	0,280	0,998	12,63	0,907
MP48	0,009	0,788	141182	0,427	0,405	0,953	15,79	0,995
MP48FAG	0,006	0,774	38518	0,378	0,724	0,977	19,40	0,995
MP48FAL	0,007	0,793	7226	0,470	0,976	0,989	24,15	0,992
CAGZn32	0,008	0,643	2510	0,558	0,427	0,983	12,59	0,991
CAGZn32FAG	0,005	0,750	0,276	0,147	6,741	0,938	8,813	0,987
CAGZn32FAL	0,008	0,670	0,469	0,528	0,359	0,936	3,932	0,917
MZn48	0,004	0,680	25,23	0,621	0,373	0,917	7,476	0,948
MZn48FAG	0,004	0,710	4,801	0,832	5,007	0,963	12,84	0,980
MZn48FAL	0,003	0,664	0,029	0,075	4,897	0,995	16,82	0,985
CAGCa2	0,004	0,806	586,2	0,763	0,440	0,908	8,024	0,988
CAGCa2FAG	0,004	0,851	17,00	0,771	1,247	0,904	7,286	0,982
CAGCa2FAL	0,004	0,865	0,229	0,740	3,405	0,969	6,794	0,997
MCa2	0,319	0,726	0,035	0,770	0,976	0,977	20,51	0,972
MCa2FAG	0,003	0,704	672,8	0,789	0,852	0,970	17,94	0,945
MCa2FAL	0,002	0,758	525,8	0,847	0,989	0,977	18,98	0,957

8.5 Ciclos de adsorción-desorción de CO₂ en el monolito MCa₂FAL

En los procesos de adsorción es importante establecer la capacidad de regeneración de los adsorbatos. En tal sentido en este trabajo se realiza una primera aproximación de la capacidad de regeneración de la muestra MCa₂FAL, que es una de las que más adsorbe este gas. Para ello se realizaron isotermas con ciclos de adsorción-desorción a 273K es importante mencionar que después de cada ciclo se desgasifica la muestra a 423K durante 1 hora, bajo vacío del orden de 10⁻⁶ bar. En la Figura 8-19 se presentan las cantidades adsorbidas y desorbidas en cada ciclo, es evidente que este material logra desorber hasta un 99,19% del CO₂ adsorbido. Esto indica, no sólo, la facilidad de regeneración de este carbón, sino también la viabilidad de recuperación del CO₂ capturado. Adicionalmente se evidencia la ausencia de CO₂ quimiadsorbido que pueda encarecer el proceso de recuperación.

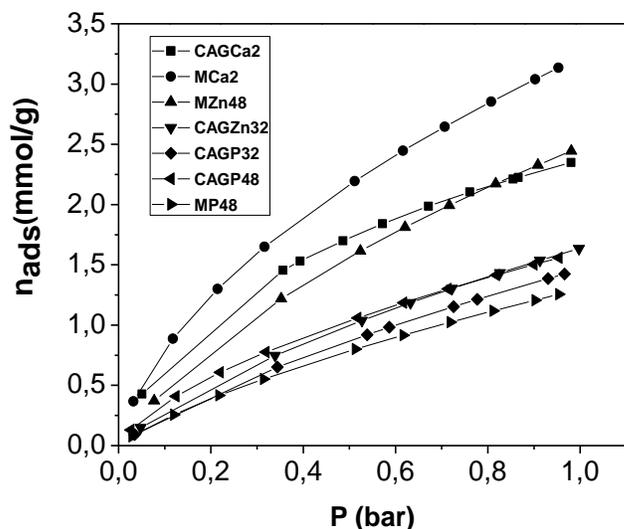
Figura 8–19: Ciclos de adsorción-desorción de CO₂ a 273K y 1 bar para la muestra MCa₂FAL.



8.6 Adsorción de CO₂ a 298K y 1 bar en los materiales carbonosos seleccionados.

En la Figura 8-20 se presentan las isothermas de adsorción de CO₂ a 298K y 1 bar para los materiales carbonosos de partida que presentan las mejores capacidades de adsorción del conjunto de sólidos. Las isothermas son Tipo I de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Se observa que el monolito MCa2 presenta la mayor capacidad de adsorción de CO₂ del conjunto de sólidos estudiados a estas condiciones experimentales 3,13 mmol/g. El monolito MZn48 y el CAGCa2 tienen capacidades de adsorción similares 2,43mmol/g. Los demás carbonos activados logran adsorber cantidades de CO₂ por debajo de 1,63 mmol/g.

Figura 8–20: Isothermas de adsorción de CO₂ a 298K y 1 bar para los materiales carbonosos.



En la Tabla 8-8 se presenta la capacidad de adsorción de CO₂ (mg/g) a 298K y 1 bar de los materiales carbonosos. Las cantidades de CO₂ adsorbidas oscilan entre 55-138 mg CO₂/g. Como se mencionó anteriormente, las muestras que adsorben las mayores cantidades de CO₂ bajo estas condiciones experimentales son los monolitos MCa2 y MZn48 encontrando una capacidad máxima de adsorción de 138 mg CO₂/g y 107 mg CO₂/g respectivamente. Este material presenta una baja cantidad adsorbida con respecto

a materiales como los Metal-Organic frameworks (MOF), que en condiciones experimentales similares la muestra Mg-MOF-74 con un área BET de 1174 m²/g adsorbe 378 mg CO₂/g [53]. Sin embargo es comparable con diferentes tamices moleculares de carbón que poseen áreas entre 77-2000 m²/g y cantidades adsorbidas entre 4-164 mg CO₂/g [36], el MOF CPM-5 que con un área de 2187 m²/g adsorbe 101 mgCO₂/g [30] y carbones mesoporosos que poseen un área BET de 798 m²/g y adsorben 66 mg CO₂/g [35].

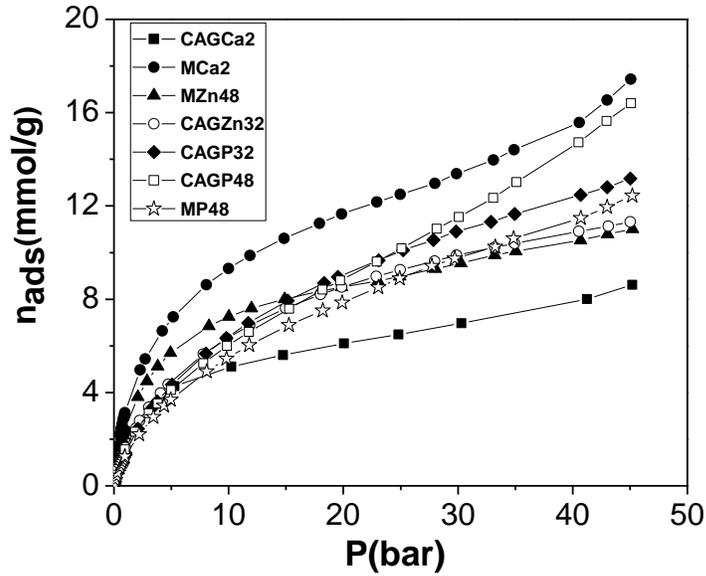
Tabla 8-8. Capacidad de adsorción de CO₂ (mg/g) a 298K y 1 bar de los materiales carbonosos.

Muestra	Cantidad de CO₂ adsorbida (mg/g)
CAGP32	63
CAGP48	70
MP48	55
CAGZn32	72
MZn48	107
CAGCa2	103
MCa2	138

8.7 Adsorción de CO₂ 298K y hasta 45 bar en los materiales carbonosos seleccionados.

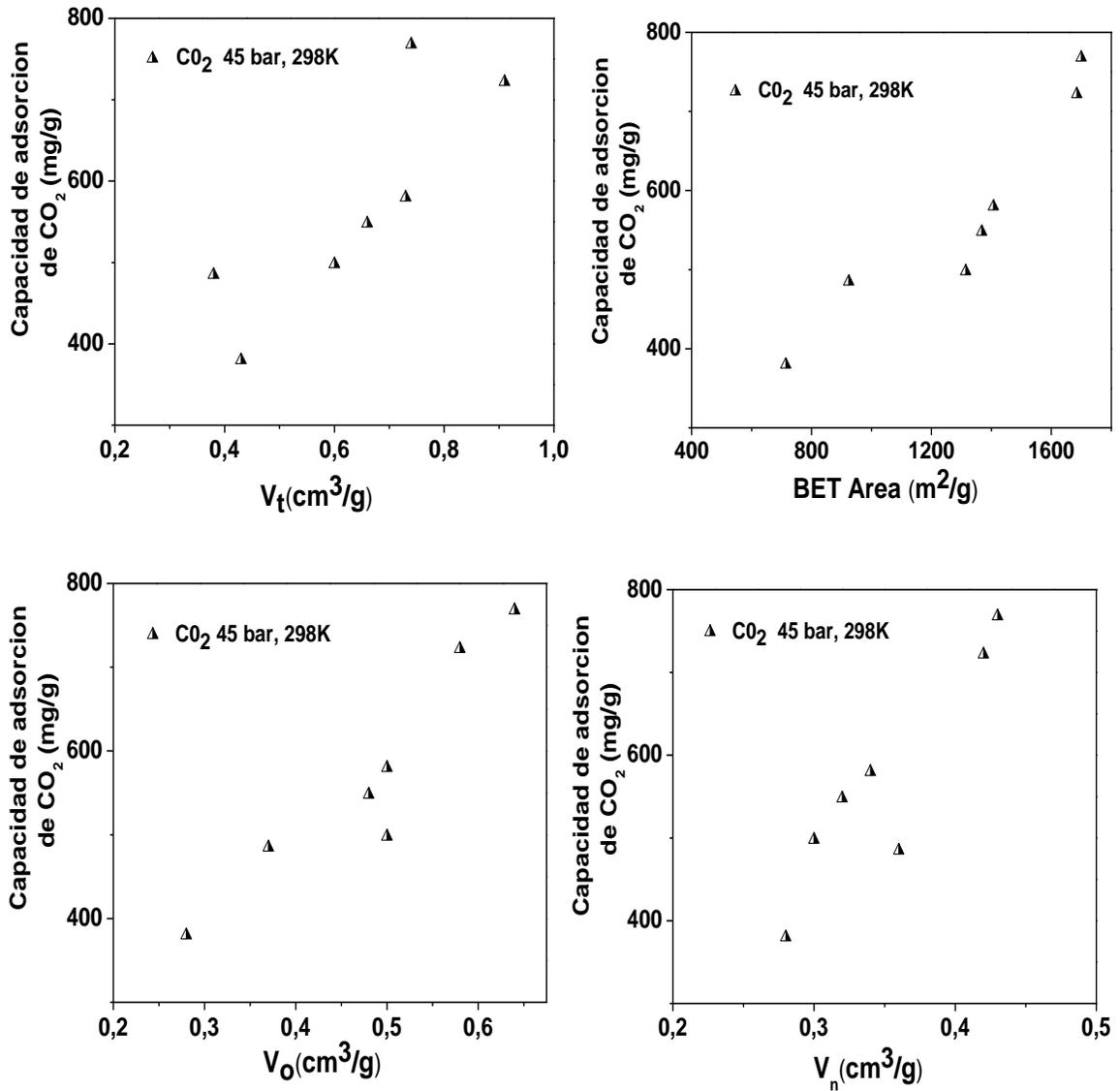
En la Figura 8-21 se presentan las isothermas de adsorción de CO₂ a 298K hasta una presión de 45 bar para los materiales carbonosos de partida que presentan las mejores capacidades de adsorción del conjunto de sólidos. Se observa que el monolito MCa2 posee la mayor capacidad de adsorción de CO₂ tal y como sucede a 273K, 298K y 1 bar.

Figura 8–21: Isothermas de adsorción de CO₂ a alta presión y 298K para los materiales carbonosos.



Se realizaron correlaciones entre la capacidad de adsorción de los carbones a 45 bar y 298K y algunos parámetros texturales, los comportamientos obtenidos se muestran en la Figura 8-22, se observa que la capacidad de almacenamiento de CO₂ a 298 K y 45 bar está determinada por el aumento de V_t , V_o , Area BET y V_n . Los cuales favorecen el proceso de adsorción bajo estas condiciones experimentales.

Figura 8–22: Capacidad de adsorción de CO₂ a 298K y 45 bar con respecto a los parámetros texturales de los materiales carbonosos de partida y funcionalizados.



En la Tabla 8-9 se presentan las cantidades de CO₂ adsorbidas a 298K y 45 bar estas oscilan entre 380-768 mg CO₂/g. La muestras que adsorben las mayores cantidades de CO₂ bajo estas condiciones experimentales son el carbón granular CAGP48 y MCa2 encontrando una capacidad máxima de adsorción de 768 mg CO₂/g, en estudios similares en los que se han empleado materiales como: metal-organic frameworks (MOF-177), IRMOF-1, Silice (MCM-41-100), Carbones activados (MaxsorbAC, NoritAC) y Zeolita (13X), [9, 54-58], se han reportado bajo estas condiciones experimentales una capacidad de almacenamiento hasta de 1760 mg CO₂/g en MOF-177 con un área BET

de 4508 m²g⁻¹, bajo esta perspectiva la muestra MCa2 presenta una capacidad adsortiva menor, sin embargo supera otros materiales como la sílice MCM-41-100 que almacena 646,8 mg CO₂/g, la Zeolita 13X con 324,28 mg CO₂/g la SBA-15 con 431 mg CO₂/g y el material carbonoso NoritAC con 496,32 mg CO₂/g [9, 55-60].

Tabla 8-9. Capacidad de adsorción de CO₂ (mg/g) a 298K y 45 bar de los materiales carbonosos.

Muestra	Cantidad de CO₂ adsorbida (mg/g)
CAGP32	580
CAGP48	722
MP48	548
CAGZn32	498
MZn48	485
CAGCa2	380
MCa2	768

8.8 Conclusiones

Se estable que la capacidad de adsorción de CO₂ en los sólidos preparados esta relacionada con la presencia de microporosidad estrecha junto con el área superficial desarrollada, adicionalmente en las muestras se observa que la presencia de mesoporosidad favorece la difusión del gas hacia los microporos, que son los sitios efectivos de adsorción de CO₂.

La adsorción de CO₂ en los materiales carbonosos está estrechamente relacionada con la química superficial de los sólidos ya que condiciona la interacción de la superficie con la molécula del gas. En este sentido tal y como se pensaba al inicio de esta investigación, al aumentar la basicidad de la superficie de los carbones, se logra incrementar la afinidad del sólido por la molécula de CO₂ la cual presenta características ácidas. Sin embargo en

los carbones que presentan un alto contenido de grupos carboxílicos, la función de la basicidad sobre la adsorción de CO_2 no es clara, ya que tal y como se ha puesto en evidencia en otros estudios, los grupos funcionales oxigenados, tales como: carbonilos, alcoholes y éteres, contienen un átomo de oxígeno donante de electrones que también pueden participar en las interacciones electrostáticas con CO_2 , además los ácidos carboxílicos son capaces de establecer interacciones de tipo ácido-base de Lewis con la molécula de CO_2 , debido a que estos grupos no sólo presentan un grupo carbonilo que puede actuar como una base de Lewis hacia el átomo de carbono (ácido de Lewis) de la molécula, sino que además posee un protón ácido que puede actuar como un ácido de Lewis hacia el átomo de oxígeno (bases de Lewis) de la molécula de CO_2 .

Los monolitos de carbón activado presentan mayor capacidad de adsorción de CO_2 que los respectivos carbones granulares preparados siguiendo la misma metodología experimental, este hecho está asociado con la disminución del espacio interpartícula que se genera en el precursor y con los canales paralelos que atraviesan los monolitos ya que estos facilitan el proceso de difusión del gas desde el exterior del material hasta los sitios efectivos de adsorción que son los microporos.

Los procesos de funcionalización de los materiales logran incrementar el contenido de nitrógeno y por ende la basicidad de la superficie carbonosa, lo cual favorece la afinidad los sólidos por la molécula de CO_2 . Esto se traduce en una mayor capacidad de adsorción del gas en los carbones activados funcionalizados.

Mediante la caracterización energética del proceso de adsorción de CO_2 , se establece que los calores isostéricos se encuentran entre 47,45-67,93 kJ/mol, lo que refleja que la adsorción que se lleva a cabo en los materiales carbonosos estudiados es de naturaleza física, estos resultados son importantes ya que muestran que a pesar de que los carbones se funcionalizan para generar grupos nitrogenados que aumenten la interacción de la superficie de los sólidos con la molécula de CO_2 , dichas interacciones no son fuertes del orden del enlace químico, lo cual facilita la regeneración de los carbones activados tal y como lo evidencian los ciclos de adsorción-desorción que se realizan.

El proceso de adsorción de CO₂ en los carbones activados preparados, se justan al modelo de difusión intraparticular. El cual se lleva a cabo en dos etapas, en la primera, ocurre una adsorción instantánea o adsorción en la superficie externa, donde el adsorbato viaja hacia el adsorbente, es la etapa inicial del proceso en la que las funcionalizaciones incrementan el tiempo de equilibrio de adsorción debido a que al aumentar las interacciones iniciales entre el sólido y la molécula de CO₂ una mayor cantidad de gas se aproxima a la superficie y por ende el tiempo en él se alcanza el equilibrio aumenta. En la segunda etapa se evidencia que en los sólidos ocurre una adsorción gradual donde la difusión intrapartícula es la limitante de la velocidad, es decir, el adsorbato viaja dentro de los poros del adsorbente hasta alcanzar los sitios de adsorción.

Bibliografía

1. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl Chem.* 1985. **57**(4): 603-619.
2. Martin-Martínez, JM.; Torregosa-Macia, R.; Mittelmeijer-Hazeleger, MC. Mechanisms of adsorption of CO₂ in the micropores of activated anthracite. *Fuel.* 1995, **74**: 111–114.
3. Plaza, M.G.; Pevida, C.; Arenillas, A.; Rubiera, F.; Pis, J.J. CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel.* 2007, **86**: 2204–2212.
4. Presser, V.; McDonough, J.; Yeon, S-H.; Gogotsi, Y. Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon. *Energy & Environmental Science.* 2011, **4**: 3059-3066.
5. Hao, W.; Björkman, E.; Lilliestråle, M.; Hedin, N. Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO₂. *Appl Energ.* 2013. In press-Online.
6. Wei, H.; Deng, S.; Hu, B.; Chen, Z.; Wang, B.; Huang, J et al. Granular bamboo-derived activated carbon for high CO₂ adsorption: the dominant role of narrow micropores. *ChemSusChem.* 2012, **5**: 2354–2360.

7. Sevilla, M.; Falco, C.; Titirici, M.; Fuertes, A.B. High-performance CO₂ sorbents from algae. *RSC Adv.* 2012, **2**:12792–12797.
8. Wickramaratne, N.P.; Jaroniec, M. Importance of small micropores in CO₂ capture by Phenolic resin-based activated carbon spheres. *J. Mater Chem A.* 2013, **1**:112–116.
9. Wahby, A.; Ramos-Fernández, J.M.; Martínez-Escandell, M.; Sepúlveda-Escribano, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. High-Surface-Area Carbon Molecular Sieves for Selective CO₂ Adsorption. *ChemSusChem.* 2010, **3**(8): 974–981.
10. López-Ramón, M.V., Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marin, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon.* 1999, **37**: 1215–1221.
11. Caplow, M. Kinetics of carbamate formation and breakdown. *J. Am. Chem. Soc.* 1968. **90**: 6795–6803.
12. Deitz, V.R.; Carpenter, F.G.; Arnold, R.G. Interaction of carbon dioxide with carbon adsorbents below 400 °C. *Carbon.* 1964, **1**: 245–254.
13. Sylwester, F.; Artur, P.T.; Piotr, A.G.; Peter, J.F.H.; Piotr, K. The influence of carbon surface oxygen groups on Dubinin–Astakhov equation parameters calculated from CO₂ adsorption isotherm. *J. Phys Condens Matter.* 2010, **22**(8): 085003.
14. Liu, Y.; Wilcox, J. Molecular simulation studies of CO₂ adsorption by carbon model compounds for carbon capture and sequestration applications. *Environ Sci Technol.* 2013, **47**: 95–101.
15. Bell, P.W.; Thote, A.J.; Park, Y.; Gupta, R.B.; Roberts, C.B. Strong Lewis Acid–Lewis Base interactions between supercritical carbon dioxide and carboxylic acids: effects on self-association. *Ind Eng Chem Res.* 2003. **42**: 6280–6289.
16. Dawson, R.; Adams, D.J.; Cooper, A.I. Chemical tuning of CO₂ sorption in robust nanoporous organic polymers. *Chem Sci.* 2011, **2**: 1173–1177.
17. Liu, Y.; Wilcox, J. Effects of Surface Heterogeneity on the Adsorption of CO₂ in Microporous Carbons. *Environ. Sci. Technol.* 2012, **46**: 1940–1947.
18. Wilcox, J. *Carbon Capture*; Springer Publishing: New York. 2012.
19. Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marin, F.; Mueden, A. The creation of acid carbon surfaces by treatment with (NH₄)₂S₂O₈. *Carbon.* 1997, **35**: 1619–1626.

20. Jagiello, J.; Bandosz, T.J.; Schwarz, J.A. Application of inverse gas chromatography at infinite dilution to study the effects of oxidation of activated carbons, *Carbon*. 1992, **30**: 63–69.
21. Saha, B.; Tai, M.H.; Streat, M. Study of activated carbon after oxidation and subsequent treatment, *Transactions. Inst Chem E*. 2001, **79**: 211–217.
22. Nelson, M.R.; Borkman, R.F. Initio calculations on CO₂ binding to carbonyl groups. *J. Phys Chem A*. 1998. **102**: 7860–7863.
23. Rodríguez-Reinoso, F.; Garrido, J.; Martín-Martínez, J.; Molina-Sabio, M.; Torregrosa, M.R. The combined use of different approaches in the characterization of microporous carbons. *Carbon*. 1989. **27**: 23-32.
24. Drage, T.C.; Arenillas, A.; Smith, K.M.; Pevida, C.; Piippo, S.; Snape, C.E. Preparation of carbon dioxide adsorbents from the chemical activation of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins. *Fuel*. 2007. **86**: 22–31.
25. Pevida, C.; Plaza, M.G.; Arias, B.; Feroso, J.; Rubiera, F.; Pis, J.J. Surface modification of activated carbons for CO₂ capture. *Appl Surf Sci*. 2008. **254**:7165–7172.
26. Plaza, M.G.; Rubiera, F.; Pis, J.J.; Pevida, C. Ammoxidation of carbon materials for CO₂ capture. *Appl Surf Sci*. 2010. **256**: 6843–6849.
27. Plaza, M.G.; Pevida, C.; Arias, B.; Feroso, J.; Casal, M.D.; Martín, C.F.; Rubiera, F.; Pis, J.J. Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture, *Fuel*. 2009. **88**: 2442–2447.
28. Plaza, M.G.; Pevida, C.; Martín, C.F.; Feroso, J.; Pis, J.J.; Rubiera, F. Developing almond shell-derived activated carbons as CO₂ adsorbents. *Sep Purif Technol*. 2010. **71**: 102–106.
29. Przepiórski, J.; Skrodzewicz, M.; Morawski, A.W. High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO₂ adsorption. *Appl Surf Sci*. 2004. **225**(1-4): 235–242.
30. Sabouni, R.; Kazemian, H.; Rohani, S. Carbon Dioxide Adsorption in Microwave-Synthesized Metal Organic Framework CPM-5: Equilibrium and Kinetics study. *Micropor Mesopor Mat*. In press. 2013.
31. Liua, L.; Lia, P.Z.; Zhua, L.; Zoub, R.; Zhaoa, Y. Microporous polymelamine network for highly selective CO₂ adsorption. *Polymer*. 2013. **54**(2): 596–600.

32. Ana, H.; Fenga, B.; Sub, S. Effect of monolithic structure on CO₂ adsorption performance of activated carbon fiber–phenolic resin composite: A simulation study. *Fuel*. 2013. **103**: 80–86.
33. Sevilla, M.; Fuertes, A.B. CO₂ adsorption by activated templated carbons. *J. Colloid Interface Sci.* 2012. **366**: 147–154.
34. Yang, S.T.; Kim, J.Y.; Kim, J.; Ahn, W.S. CO₂ capture over amine-functionalized MCM-22, MCM-36 and ITQ-2. *Fuel*. 2012. **97**: 435–442.
35. Deng, Q.F.; Liua, L.; Lina, X.Z.; Dub, G.; Liua, Y.; Yuana, Z.Y. Synthesis and CO₂ capture properties of mesoporous carbon nitride materials. *Chem Eng J.* 2012. **203**: 63–70.
36. Wahby, A.; Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano A.; Rodríguez-Reinoso, F. CO₂ adsorption on carbon molecular sieves. *Micropor Mesopor Mat.* 2012. **164**: 280–287
37. Cho, H.Y.; Yang, D.A.; Kim, J.; Jeong, S.Y.; Ahn, W.S. CO₂ adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating. *Catal. Today.* 2012. **185**(1):35-40
38. Abid, H.R.; Tian, H.; Ang, H-M.; Tade, M.O.; Buckley, C.E.; Wang, S. Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage. *Chem Eng J*, 2012. **187**: 415-420
39. Carruthers, J-D.; Petruska, M.A.; Sturm, E.A.; Wilson, S.M. Molecular sieve carbons for CO₂ capture. *Micropor Mesopor Mat.* 2012. **154**: 62-67.
40. Plaza, M.G.; Rubiera, F.; Pis, J.J.; Pevida, C. Ammoxidation of carbon materials for CO₂ capture. *Appl Surf Sci.* 2010. **256**(22): 6843-6849.
41. Szekely J.; Evans J.W.; Sohn, H.Y. *Gas-Solid Reactions*, Academic Press, New York. 1976.
42. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. Chapter 4 Characterization of Activated Carbon En: Activated Carbon. San Diego: Elsevier. pp. 143-242. 2006.
43. Águeda, V.I.; Crittenden, B.D.; Delgado, J.A.; Tennison, S.R. Effect of channel geometry, degree of activation, relative humidity and temperature on the performance of binderless activated carbon monoliths in the removal of dichloromethane from air. *Sep. Purif. Technol.* 2011. **78**: 154–163.
44. Radosław, P.; Wesółowski, P.A.; Gauden, A. P.; Terzyk, S. F. The applicability of the numerical algorithm for the evaluation of isosteric heat of adsorption. *Carbon.* 2004. **42**(1): 53-58.

45. Zhao, Z.; Cui, X.; Ma, J.; Li, R. Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents. *Int J Greenh Gas Con.* 2007. **1**: 355–359.
46. Serna-Guerrero, R.; Sayari, A. Modeling adsorption of CO₂ on amine-functionalized mesoporous silica. 2: Kinetics and breakthrough curves. *Chem Eng J.* 2010. **161**: 182–190.R
47. Ho, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard Mat.* 2006. **136**(3): 681-689.
48. Tan, I.A.W.; Ahmad, A.L.; Hameed, B.H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Hazard Mat.* 2008. **154**(1–3): 337-346.
49. Li, D.; Liu, Q.; Weniger, P.; Gensterblum, Y.; Busch, A.; Krooss, B.M. High-pressure sorption isotherms and sorption kinetics of CH₄ and CO₂ on coals. *Fuel.* 2010. **89**: 569–580.
50. Hameed, B.H.; Tan, I. A. W.; Ahmad, A.L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.* 2008. **144**(2): 235-244.
51. Kavitha, D.; Namasivayam, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresour. Technol.* 2007. **98**(1): 14-21.
52. Weber, W.J.; Morris, J.C. Proc. Int. Conf. Water pollution symposium. Vol. 2. Oxford, Pergamon. 1962. pp. 231-266.
53. Bao, Z.; Yu, L.; Ren, Q.; Lu, X.; Deng, S. Adsorption of CO₂ and CH₄ on a magnesium-based metal organic framework. *J. Colloid Interf Sci.* 2011. **353**(2): 549-556.
54. Grande, C.A.; Blom, R.; Möller, A.; Möllmer J. High-pressure separation of CH₄/CO₂ using activated carbon. *Chem Eng Sci.* 2013. **89**: 10-20.
55. Millward, A.R.; Yaghi, O.M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *J.Am.Chem.Soc.* 2005. **127**, 17998-17999.
56. Belmabkhout, Y., Serna-Guerrero, R., Sayari, A.: Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41silica at ambient temperature and high pressure. 1: Pure CO₂ adsorption. *Chem Eng Sci.* 2009. **64**, 3721-3728.

57. Cavenati, S.; Grande, C.A.; Rodriguez, A.E. Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolites 13X at high pressures. *J.Chem.Eng. Data*. 2004. **49**: 1095–1101.
58. Himeno, S.; Komatsu, T.; Fujita, S. High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons. *J.Chem.Eng.Data*. 2005. **50**: 369–376.
59. Wang, X.; Ma, X.; Song, C.; Locke, D.R.; Siefert, S.; Winans, R.E; Möllmer, J.; Lange, M.; Möller, A.; Gläser, R. Molecular basket sorbents polyethylenimine–SBA-15 for CO₂ capture from flue gas: Characterization and sorption properties. *Micropor Mesopor Mat*. 2013. **169**: 103-111.
60. Heydari-Gorji, A.; Sayari, A. CO₂ capture on polyethylenimine-impregnated hydrophobic mesoporous silica: Experimental and kinetic modeling. *Chem Eng J*. 2011. **173**(1): 72-79.

Conclusiones Generales

Con la realización de esta tesis doctoral se contribuye al desarrollo de materiales carbonosos de tipo granular y monolítico, que presentan características texturales y químicas adecuadas para la adsorción de CO_2 . Se ha puesto de manifiesto, en una amplia cantidad de materiales de origen carbonoso, que la capacidad de almacenamiento de CO_2 está directamente relacionada con el volumen de microporos estrechos (V_n) de las muestras, siendo importante la presencia de poros más amplios que faciliten la difusión del CO_2 a los microporos que son los sitios activos de adsorción de este gas. Así mismo, se establece que mediante la funcionalización de los carbones activados disminuye el área superficial aparente y el volumen de microporo de la matriz carbonosa, sin embargo está perdida en las características texturales, necesaria para la adsorción del adsorbato, se compensa por el incremento en la cantidad de nitrógeno y por ende con el aumento de los sitios básicos que incrementan la afinidad de los materiales ante el CO_2 , puesto que la presencia de dicho centros aumenta la interacción específica adsorbato-adsorbente. La funcionalización con amoníaco genera un aumento en la adsorción de CO_2 entre el 10-30%, mientras que con hidróxido de amonio el aumento es mayor lográndose un 20-70% más de CO_2 adsorbido. Lo cual indica que la modificación de los sólidos en fase líquida resulta ser más efectiva para incrementar la adsorción de CO_2 en los materiales carbonosos. Adicionalmente se evidencia que la metodología más adecuada para el incremento de la capacidad de adsorción de CO_2 resulta ser la oxidación previa de la superficie y posterior reacción con hidróxido de amonio, debido a que se logra aumentar en un 82% la adsorción del gas de interés, mientras que la funcionalización directa del carbón activado, genera tan solo un incremento del 70% como máximo.

De manera general, pese a que los carbones activados preparados en este trabajo no superan las cantidades de CO₂ hasta el momento reportadas en otros sólidos, como los Metal-Organic Frameworks sus capacidades de adsorción son superiores a otros materiales adsorbentes. Adicionalmente la adsorción del gas en los sólidos estudiados resulta favorable desde el punto de vista energético y cinético, lo cual facilitaría el uso de los sólidos en aplicaciones prácticas y su posterior regeneración.

Recomendaciones

- Realizar pruebas de oxidación de los carbones activados con otras sustancias, para establecer la influencia de dichas modificaciones sobre los tratamientos de funcionalización en fase líquida y gaseosa.
- Emplear otras técnicas de caracterización de la química superficial de los carbones, para establecer el tipo y la estabilidad de los grupos nitrogenados generados con las funcionalizaciones hechas.
- Realizar un mayor número de ensayos de regeneración de los carbones activados y evaluar el porcentaje de recuperación del sólido.
- Evaluar una metodología que permita la recuperación del CO₂ adsorbido, para que pueda ser usado posteriormente en otras aplicaciones prácticas.