

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

**ACTIVACIÓN QUÍMICA DE CUESCO DE PALMA  
AFRICANA (*ELAEIS GUINEENSIS*) CON SOLUCIONES DE  
SALES METÁLICAS EN LA PREPARACIÓN DE  
CARBONES ACTIVADOS PARA LA ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>**

Sergio Alberto Acevedo Corredor

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias

Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2019



**ACTIVACIÓN QUÍMICA DE CUESCO DE PALMA  
AFRICANA (*ELAEIS GUINEENSIS*) CON SOLUCIONES DE  
SALES METÁLICAS EN LA PREPARACIÓN DE  
CARBONES ACTIVADOS PARA LA ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>**

**Sergio Alberto Acevedo Corredor**

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Doctor en Ciencias Química**

Línea de Investigación: Termodinámica  
Grupo de Investigación: Calorimetría

Directora:  
Doctora Liliana Giraldo Gutiérrez  
Profesora Titular del Departamento de Química

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

2019

*A mi madre Aura Leila Corredor*

*El motor de mi vida y quien, por medio de su  
confianza y cariño incondicional, me ha enseñado que las  
metas siempre se hacen realidad.*

*A los profesores Liliana y Juan Carlos por su apoyo  
permanente, gracias por todas las enseñanzas que me  
brindaron*

## **Agradecimientos**

*Quiero agradecer a Dios por darme la oportunidad de culminar esta etapa en mi vida pese a todos los obstáculos y situaciones que se han presentado, siempre tú has sido mi fortaleza para nunca desfallecer.*

*A la Universidad Nacional de Colombia por brindarme esta oportunidad de mejora profesional y personal en mi vida. Al personal administrativo y de Laboratorio de los Departamentos de Química de la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad de los Andes y el Convenio Marco entre las Universidades. A Colciencias y Colfuturo por el apoyo económico mediante la convocatoria 647 doctorados Nacionales.*

*A la Profesora Liliana Giraldo por creer en mis capacidades, por su apoyo incondicional, su ejemplo como persona y a nivel profesional me ha dejado. Le agradezco también su preocupación no solo por la academia sino por estar pendiente de mi bienestar. Al Profesor Juan Carlos Moreno por su apoyo y exigencia en todo momento, que me ha permitido sacar lo mejor de mí. Al profesor Fernando Gómez por su colaboración constante conmigo. A la profesora María del Rosario Sun y al Profesor Juan Manuel Nieto, por su calidez y apoyo durante mi estancia de investigación en la Pontificia Universidad Católica del Perú y la Universidad de la Habana.*

*A mis compañeros del grupo de investigación por estar compartiendo este proceso conmigo: Ana García, Gaby M, Daniel, Jonathan, Claudia, Diana H, Diana V, Paola, Ana C, Mafe, Valentina, Janeth, Rafael y Yesid. A mis amigos incondicionales por su apoyo en momentos donde quería decaer y siempre encontraba en ustedes lo necesario para continuar Harold, Yuli, José, Lorena, Jaime y Dina. Un agradecimiento especial a Renzo, Fabiola, Jorge, Ángela, Henry, Diana F, Katty, Sandy, Fátima, Sheyla, Alejo y Eduardo quienes hicieron de mis estancias de investigación en Perú y Cuba las mejores experiencias de mi vida, los llevaré siempre en mi corazón. Finalmente, a mi familia, Laura Alejandra, Ana Yibet, Flor Alba, quienes siempre me han estado apoyando en mi vida en especial en este sueño.*



## Resumen

En este trabajo se obtuvieron carbones activados a partir de la activación química del Cuesco de Palma Africana (*Elaeis Guineensis*) con soluciones de nitrato cúprico, nitrato férrico, cloruro de magnesio y cloruro de calcio a cinco diferentes concentraciones. Los materiales preparados fueron caracterizados para evaluar sus propiedades físico-químicas. Con base en los resultados obtenidos se seleccionó el carbón activado con los mayores valores de área superficial y volumen de poro para evaluar la adsorción y afinidad por el CO<sub>2</sub>.

Los carbones activados obtenidos presentan áreas superficiales y volúmenes de poro con valores entre 3 y 1361 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, y entre 0,01 y 0,51 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> respectivamente. Los valores de las entalpías de inmersión de los sólidos en agua se encuentran entre -9,10 y -44,8 Jg<sup>-1</sup>, en benceno entre -14,7 y -181,3 Jg<sup>-1</sup>, y diclorometano entre -17,3 y -186,5 Jg<sup>-1</sup>. Los resultados muestran que la activación con las sales de MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> producen carbones activados micro-mesoporosos con mesoporos amplios que facilitan la entrada de la molécula de interés al interior del material. Se realizó la caracterización de la acidez y la basicidad total de los carbones activados obteniendo valores entre 0,097– 0,952 meqg<sup>-1</sup> y 0,081– 1,648 meqg<sup>-1</sup> respectivamente, también se determinó el pH en el punto de carga cero, pH<sub>PCC</sub>, los espectros infrarrojos (DR-FTIR) y SEM-EDX.

La adsorción de CO<sub>2</sub> mostró valores que para el conjunto de los carbones activados a 273 K y 1 bar entre 88 - 255 mgCO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>. El estudio cinético evidenció que el modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue el modelo intrapartícula para todos los sólidos obtenidos con coeficientes de correlación que oscilan entre 0,942-0,998.

**Palabras clave.** Carbón activado, modificación superficial, activante químico, activación química, entalpía de inmersión, isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>, energías de adsorción, cinética de adsorción.

## Abstract

In this work activated carbons were obtained by chemical activation of the African Palm Shells (*Elaeis Guineensis*) with solutions of cupric nitrate, ferric nitrate, magnesium chloride and calcium chloride at five different concentrations. The prepared materials were characterized in order to evaluate their physico-chemical properties. Based on the results obtained, activated carbon was selected with the highest values of surface area and pore volume to evaluate the adsorption and affinity for CO<sub>2</sub>.

The activated carbons obtained have surface areas and pore volumes with values between 3 and 1361 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> and 0.01 and 0.51 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> respectively. The values of the immersion enthalpies of solids in water are between -9.10 and -44.8 Jg<sup>-1</sup>, in benzene between -14.7 and -181.3 Jg<sup>-1</sup> and dichloromethane between -17.3 and -186.5 Jg<sup>-1</sup>. The results show that the activation with the salts of MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> produce activated micro-mesoporous carbons with wide pore size distribution that facilitate the entry of the molecule of interest into the pores of these materials. The characterization of the acidity and the total basicity of the activated carbons was obtained, and the values ranging between 0,097– 0,952 meqg<sup>-1</sup> and 0,081– 1,648 meqg<sup>-1</sup> respectively, the pH was also determined at the point of zero charge, pH<sub>PCC</sub>, the infrared spectra (DR- FTIR) and SEM-EDX.

The adsorption of CO<sub>2</sub> showed values that for the set of carbons activated at 273 K and 1 bar between 88 - 255 mgCO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>. The kinetic study showed that the model that best adjusted the experimental data was the intraparticle model for all the solids which showed high coefficients of correlation between 0,942-0,998.

**Keywords:** Activated carbon, surface modification, chemical activator, chemical activation, immersion enthalpy, CO<sub>2</sub> adsorption isotherms, adsorption energies, adsorption kinetics.



# Contenido

	Pág.
<b>Resumen.....</b>	<b>VII</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>XI</b>
<b>Lista de tablas.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Lista de Símbolos y abreviaturas .....</b>	<b>XIV</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Capítulo 1. Estado del arte.....</b>	<b>3</b>
1.1. Métodos de Captura CO <sub>2</sub> .....	3
1.1.1. Absorción.....	3
1.1.2. Adsorción.....	4
1.1.3. Criogenia.....	4
1.1.4. Membranas.....	4
1.1.5. Ciclos de carbonatación-calcinación.....	4
1.2. Adsorción.....	5
1.3. Carbón Activado.....	6
1.4. Tipos de isotermas de Adsorción.....	9
1.5. Preparación de carbones activados.....	10
1.5.1. Activación con Sales Metálicas.....	11
1.5.2. Gasificación.....	13
1.6. Modelos de Cinética de Adsorción.....	13
1.6.1. Seudo Primer Orden.....	13
1.6.2. Seudo Segundo Orden.....	14
1.6.3. Modelo Intrapartícula.....	15
1.7. Caracterización Físicoquímica de los sólidos porosos.....	15
1.7.1. Caracterización textural.....	15
1.7.2. Caracterización química.....	19
1.8. Calorimetría de Adsorción.....	21
Bibliografía.....	22
<b>2. Capítulo 2. Metodología y técnicas de caracterización.....</b>	<b>29</b>
2.1. Preparación de los carbones activados.....	29
2.1.1. Material Precursor.....	29
2.1.2. Impregnación y carbonización.....	30
2.2. Caracterización de los carbones obtenidos.....	31
2.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA).....	31
2.2.2. Análisis Elemental.....	32

2.2.3.	Análisis proximal.....	32
2.2.4.	Isotermas de adsorción N <sub>2</sub> a 77 K.....	33
2.2.5.	Determinación de grupos funcionales.....	33
2.2.6.	Determinación del Punto de carga cero PCC.....	34
2.2.7.	Difracción de Rayos X.....	34
2.2.8.	Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).....	36
2.2.9.	Microscopía electrónica de barrido (SEM – EDX).....	37
2.3.	Calorimetría de inmersión.....	38
2.4.	Isotermas de adsorción CO <sub>2</sub> a 273K.....	39
2.4.1.	Cinética de adsorción.....	40
2.4.2.	Calorimetría adsorción.....	40
2.5.	Bibliografía.....	41
<b>3.</b>	<b>Capítulo 3. Caracterización textural de los carbones activados.....</b>	<b>45</b>
3.1.	Apariencia de los carbones activados obtenidos.....	45
3.1.1.	Análisis próximo y porcentaje de rendimiento de los carbones activados obtenidos... ..	45
3.2.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	50
3.3.	Análisis elemental de los carbones activados.....	53
3.4.	Adsorción de Gases.....	56
3.4.1.	Efecto de los agentes activantes sobre los parámetros texturales.....	63
3.4.2.	Distribuciones de tamaño poro.....	65
3.5.	Difracción de Rayos X (XRD).....	74
3.6.	Conclusiones.....	76
3.7.	Bibliografía.....	77
<b>4.</b>	<b>Capítulo 4. Influencia de la química superficial y las características energéticas en el estudio de adsorción de CO<sub>2</sub> en los carbones activados.....</b>	<b>81</b>
4.1.	Grupos funcionales.....	81
4.1.1.	Titulaciones Boehm y pH en el punto de carga cero.....	81
4.2.	Espectroscopia FTIR.....	86
4.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM - EDX).....	89
4.4.	Calorimetría de inmersión en Agua, Benceno y Diclorometano.....	94
4.5.	Adsorción de CO <sub>2</sub> a 273 K a presión atmosférica.....	101
4.5.1.	Calorimetrías de Adsorción.....	113
4.6.	Estudio cinético del proceso de adsorción de CO <sub>2</sub> a 273K y 1 bar de los carbones activados.....	114
4.7.	Conclusiones.....	120
4.8.	Bibliografía.....	121
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones.....</b>	<b>127</b>
5.1.	Conclusiones.....	127
5.2.	Recomendaciones.....	129
<b>A.</b>	<b>Anexo: Productos Obtenidos.....</b>	<b>131</b>

## Lista de figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1 - 1. Proceso de adsorción y desorción en carbones activados [18] .....	6
Figura 1 - 2. Representación esquemática del carbón activado [23] .....	7
Figura 1 - 3. Estructura interna de un carbón activado [27]. .....	8
Figura 1 - 4. Representación esquemática y molecular de los grupos funcionales en el CA [28].....	8
Figura 1 - 5. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC. ....	9
Figura 2 - 1. Fruto y Cuesco de la Palma Africana [2, 3]. .....	29
Figura 2 - 2. Proceso de impregnación con sales metálicas a. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ b. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ c. $\text{MgCl}_2$ d. CaCl <sub>2</sub> e. Horno horizontal Carbolite .....	31
Figura 2 - 3. Equipo TGA- ITACHI STA 7200.....	32
<b>Figura 2 - 4.</b> Titulador Automático.....	33
Figura 2 - 5. Equipo Difracción de rayos- XRD Rigaku Miniflex. ....	36
Figura 2 - 6. Equipo Thermo-Nicolet 6700 FT-IR. ....	37
Figura 2 - 7. Equipo FEI Quanta 600.....	37
Figura 2 - 8. Calorímetro de Conducción de Calor Tipo Calvet.....	39
Figura 2 - 9. Equipo para la determinación de Isothermas de adsorción de CO <sub>2</sub> .....	40
Figura 2 - 10. Equipo de Calorimetría de adsorción .....	41
Figura 3 - 1. Apariencia de los carbones activados obtenidos.....	45
<b>Figura 3 - 2.</b> Rendimiento de las series en función de la concentración de los agentes activantes empleados a. Muestras activadas con Cu, b. Muestras activadas con Fe .....	49
<b>Figura 3 - 3.</b> Termograma Cuesco de Palma Africana ( <i>Elaeis Guineensis</i> ) .....	51
<b>Figura 3 - 4.</b> Termogramas a) ACCu5-1073, b) ACFe7-1073, c) ACC1-1073, d) ACMg2-1073 ..51	51
Figura 3 - 5. Isothermas de adsorción de Nitrógeno para la serie de muestras obtenidas a) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a 1073 K, b) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a 973 K, c) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a 1073 K, d) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a 973 K, e) CaCl <sub>2</sub> a 973 y 1073 K, f) MgCl <sub>2</sub> a 973 y 1073 K, g) MgCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a 1173 K.....	57
Figura 3 - 6. Progreso del volumen de microporo y área superficial con la concentración de agente activante a) ACCu1073, b) ACCu973 c) ACFe1073, d) ACFe973.....	63
Figura 3 - 7. PSD calculado con QSDFT para las muestras a) ACCu5-1073, b) ACCu7-1073, c) ACCu2-1173, d) ACFe7-1073, e) ACCa1-1173, f) ACCa2-1173, g) ACMg1-1173, h) ACMg2- 1173.....	67
Figura 3 - 8. Isotherma experimental de Nitrógeno a 77K (en escala semilogaritmica) para la muestra de cada serie seleccionada junto con las isotherma calculadas mediante los modelos NLDFIT y QSDFT.....	72
Figura 3 - 9. Función de Patterson para la muestra ACCu5-1073 .....	74
Figura 3 - 10. Distribución de capas aromáticas por apilamiento para las muestras .....	75

Figura 3 - 11. Relación entre los parámetros $\bar{N}$ y Ps con el área superficial de los carbones activados. ....	76
Figura 4 - 1. Relación entre la acidez total y basicidad total de los materiales con la concentración del agente activante para las series: a) Muestras Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , b) Muestras Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	86
Figura 4 - 2. Espectros FTIR. a) Serie ACCu-1073, b) Serie ACFe-1073, c) Serie con MgCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 1173 K.....	87
Figura 4 - 3. Micrografías SEM al material precursor y algunas muestras: a). Cuesco de Palma Africana, b) ACCu2-1173, c) ACCu5-1073, d) ACFe7-1073, e) ACCa1-1173, f) ACMg1-1173. .	89
Figura 4 - 4. Comparación entre los termogramas obtenidos en la inmersión en benceno para quince muestras con los mayores parámetros texturales correspondientes a las series: a). Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 1073K, b). Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> a 1073K, c) MgCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 1173 K. ....	97
Figura 4 - 5. Relación entre las entalpías de inmersión en benceno con respecto al área BET de las series los carbones activados: Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 1073K, Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> a 1073K y MgCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 1173 K.....	99
Figura 4 - 6. Relación entre el punto de carga cero y el factor hidrofóbico de algunas muestras de carbón activado correspondientes a las series: Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 1073K, Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> a 1073K y MgCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 1173 K. ....	100
Figura 4 - 7. Relación entre la entalpía en benceno y el factor hidrofóbico de los carbones activados a). Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 1073K, b). Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> a 1073K.....	101
Figura 4 - 8. Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> a 273K y 1 bar, para las series: a). Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 1073K, b). Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 973K, c). Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> a 1073K, d). Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> a 973K, e) MgCl <sub>2</sub> 973 y 1073 K, f). CaCl <sub>2</sub> , 973 y 1073 K, g). MgCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 1173 K. ....	102
Figura 4 - 9. Cantidad de CO <sub>2</sub> adsorbido y volumen estrecho de poro a 273 K y 1 bar de los carbones activados: Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 1073K, Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , MgCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> , a 1073 y 1173 K.....	107
Figura 4 - 10. Área BET Vs entalpía de inmersión en benceno, en relación con la capacidad de adsorción de CO <sub>2</sub> : a). Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a 1073K, b). Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> a 1073K.....	108
Figura 4 - 11. a. Capacidad de adsorción de CO <sub>2</sub> con respecto a la acidez y basicidad total de los carbones activados: ACCu-1073, ACFe-1073, AC-Cu, Ca y Mg-1173.; b. Capacidad de adsorción de CO <sub>2</sub> con respecto al pH en el punto de carga cero pH <sub>PCC</sub> y al cambio en la entalpia de inmersión en agua de los carbones activados. ....	110
Figura 4 - 12. Calores diferenciales de adsorción de CO <sub>2</sub> en las muestras ACMg2-1173, ACCu3-1073, ACCa1-1173, ACFe5-1073.....	114
Figura 4 - 13. Cinéticas de adsorción de CO <sub>2</sub> a 273K y 1 bar a las muestras ACMg2-1173, ACCu3-1073, ACCa1-1173, ACFe5-1073.....	117
Figura 4 - 14. Ajuste de los datos experimentales de adsorción de CO <sub>2</sub> a 273K y 1 bar de presión a las muestras ACMg2-1173, ACCu3-1073, ACCa1-1173, ACFe5-1073 a los modelos de: a) Seudo primer orden, b) Seudo segundo orden, c) Difusión intraparticular. ....	118

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
Tabla 1 - 1. Los valores de $pK_a$ de los distintos cationes de metales.....	12
Tabla 3 - 1. Análisis proximal y porcentaje de rendimiento de los carbones activados .....	47
Tabla 3 - 2. Análisis elemental de las muestras obtenidas.....	54
Tabla 3 - 3. Parámetros texturales de los carbones activados, obtenidos de la isoterma de adsorción de $N_2$ a 77 K .....	61
Tabla 3 - 4. Comparación del error promedio de ajuste (%) isoterma modelada vs. isoterma experimental, en diferentes formas de poro (rendija, cilíndrico y combinado) para superficies homogéneas (NLDFT) y superficies rugosas o heterogéneas (QSDFT). .....	65
Tabla 3 - 5. Comparación del Área BET y $V_o$ mediante los métodos de BET y QSDFT .....	71
Tabla 3 - 6. Resultados de la caracterización por STAC XRD a las muestras ACCu5-1073, ACMg1-1173, ACFe7-1073 y ACCa1-1173.....	75
Tabla 4 - 1. Contenido de grupos superficiales oxigenados determinados por el método de Boehm y punto de carga cero. ....	82
Tabla 4 - 2. Composición elemental de Cuesco de Palma Africana y las muestras ACCu5-1073, ACFe7-1073, ACCa1-1173, ACMg1-1173, determinado por EDX. ....	92
Tabla 4 - 3. Entalpías de inmersión en agua, benceno, diclorometano y el factor hidrofóbico de los carbones activados .....	95
Tabla 4 - 4. Cantidad de $CO_2$ adsorbida y volumen estrecho de poro a 273 K y 1 bar, aplicados a las series: $Cu(NO_3)_2$ a 1073K, $Fe(NO_3)_3$ a 1073K, $MgCl_2$ , $CaCl_2$ , $Fe(NO_3)_3$ , $Cu(NO_3)_2$ a 1173 K. 105	
Tabla 4 - 5. Comparación de la capacidad de adsorción de $CO_2$ y los parámetros texturales de diferentes materiales porosos a 273K y 1 bar. ....	112
Tabla 4 - 6. Constantes de los modelos de cinéticos de adsorción aplicados a las series: $Cu(NO_3)_2$ a 1073K, $Fe(NO_3)_3$ a 1073K, $MgCl_2$ , $CaCl_2$ , $Fe(NO_3)_3$ , $Cu(NO_3)_2$ a 1173 K.....	116

## Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolo	Término
$P$	<i>Presión de equilibrio</i>
$P^o$	<i>Presión de saturación</i>
$C$	<i>Parámetro energético del proceso de adsorción relacionado con la entalpía</i>
$M$	<i>Masa de adsorbente por litro (g/l)</i>
$V_m$	<i>Volumen adsorbido en la monocapa</i>
$R$	<i>Constante Universal de los gases</i>
$T$	<i>Temperatura</i>
$DR$	<i>Modelo de Dubinin-Raduskevich</i>
$\text{Área}_{BET}$	<i>Área superficial evaluada por el modelo BET</i>
$V_{ads}$	<i>Volumen adsorbido</i>
$V_0$	<i>Volumen de Microporos</i>
$V_{Meso}$	<i>Volumen de mesoporos</i>
$V_t$	<i>Volumen Total</i>
$V_n$	<i>Volumen de microporosidad estrecha</i>
$\Delta H_{imm}$	<i>Entalpía de Inmersión</i>
$pH_{PCC}$	<i>pH en el punto de carga cero</i>
$N_{AV}$	<i>Número de Avogadro.</i>
$E_0$	<i>Energía característica</i>
<b>STAC-XRD</b>	<i>Standard analysis of coal by XRD</i>
$I_{cor}$	<i>Intensidad obtenida experimentalmente</i>
$I_b$	<i>Intensidad de la línea base</i>
	<i>Número de capas aromáticas por apilamiento</i>
$P_s$	<i>Fracción de estructura apilada</i>
$I_m$	<i>Intensidad en el pico 002</i>
$I_a$	<i>Intensidad por debajo de la línea base</i>
$I_{sp}$	<i>Intensidad debida a la componente cristalina de la difracción</i>
$I_{002}$	<i>Intensidad corregida con respecto a la línea base y el factor de difusión</i>

# Introducción

El cambio climático ha generado conciencia en la comunidad internacional, que ha conducido al estudio de tecnologías para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O y O<sub>3</sub> entre otros, responsables de la contaminación a nivel atmosférico y, en general, del calentamiento global. El CO<sub>2</sub> se genera por la creciente demanda de energía lo que hace que sea difícil reducirlo, a corto plazo una de las opciones más viables para la reducción de las emisiones de este gas consiste en su captura y almacenamiento; según lo concertado por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) se tiene como objetivo ambicioso reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> en un 50% en 2050 [1].

El CO<sub>2</sub> se produce por diferentes tipos de actividades antropogénicas, alcanzando concentraciones hasta de 400 ppm en el ambiente [2,3]. Por esta razón, en las últimas décadas se han desarrollado nuevos materiales sólidos encaminados a su captura, dentro de estos materiales se encuentran los sólidos porosos en todas sus formas, los cuales se han implementado debido a su creciente demanda y a su gran versatilidad.

Existen diferentes tecnologías para la captura de dióxido de carbono en el proceso postcombustión, entre las técnicas se encuentran la absorción, criogenia, ciclos de carbonatación-calcinación, membranas y la adsorción; esta última presenta ventajas con respecto a los otros métodos ya que los primeros tienen una selectividad generalmente baja, mientras que el consumo de energía y costos son altos. Los adsorbentes a usar deben presentar una estructura porosa y química superficial adecuada. Dado que el CO<sub>2</sub> es un gas ácido, la superficie del sólido carbonoso debe ser la apropiada para aumentar la selectividad al momento de realizar este proceso [4].

Para la adsorción de CO<sub>2</sub> los sólidos que se estudian en la actualidad con interés son carbones activados, zeolitas, arcillas, Metal–Organic Frameworks (MOFs), Zeolite-like metal–organic frameworks (ZMOFs) [5]. Los carbones activados son sólidos porosos con gran versatilidad en el proceso de adsorción de CO<sub>2</sub>, tanto por su textura como por su química superficial.

En esta investigación se obtuvieron sólidos a partir de un material lignocelulósico por activación química con sales metálicas para producir materiales micro-mesoporos con mesoporos más amplios, los cuales favorecen el proceso de difusión de la molécula de CO<sub>2</sub> al interior del material preparado. Teniendo en cuenta estos parámetros se elige como material precursor para la preparación de los carbones activados el Cuesco de Palma Africana (*Elaeis Guineensis*), que es un residuo sólido resultante del procesamiento del fruto. El Cuesco de Palma Africana constituye un precursor adecuado para la preparación de carbón activado, ya que presenta un contenido de carbono de alrededor de 60% y se considera una materia prima económica y aprovechable.

La presente investigación muestra la diferencia que se produce en las características fisicoquímicas de los carbones activados cuando estos se preparan por impregnación con soluciones de MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a cinco diferentes concentraciones entre 1 a 7%p/v, estas sales catalizan la reacción de gasificación del material lignocelulósico obteniendo la formación de sólidos micro-mesoporosos con un tamaño de poro variado. Activar el precursor lignocelulósico con estas sales, eleva la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> la cual se relaciona estrechamente con la estructura porosa obtenida en los materiales, esto se atribuye al cambio de la ruta de descomposición del material precursor, ya que previene en parte la formación de alquitranes pesados, los cuales pueden bloquear la estructura de poros; siendo favorable a la formación de poros abiertos que permite una accesibilidad mayor para que el proceso de adsorción se lleve a cabo en un menor tiempo [6].

Para exponer a cabalidad los resultados obtenidos, esta tesis doctoral esta estructurado en 4 capítulos que procede, en primer lugar, a presentar el estado del arte sobre un panorama general acerca del proceso de adsorción, del carbón activado y de la adsorción de CO<sub>2</sub>; en segundo lugar , se realiza una descripción de la metodología experimental empleada en esta investigación; el tercer capítulo muestra la caracterización textural de los materiales carbonosos obtenidos; el cuatro capítulo presenta la influencia que tienen las características químicas y energéticas sobre el proceso de adsorción de CO<sub>2</sub>. Los capítulos cuentan con una breve introducción que le permite al lector tener una visión general acerca de la temática a tratar en cada sección, así mismo al final de cada uno se presentan las conclusiones más relevantes y se citan las referencias bibliográficas consultadas.



# 1. Capítulo 1. Estado del arte

En este capítulo se presenta los temas involucrados en la preparación de carbones activados por activación química con sales metálicas. También se muestran las técnicas de caracterización fisicoquímicas y los modelos cinéticos tenidos en cuenta para evaluar la adsorción de CO<sub>2</sub> en los sólidos carbonosos preparados.

## 1.1. Métodos de Captura CO<sub>2</sub>

El incremento de la temperatura global causado por la acumulación de CO<sub>2</sub> en la atmósfera es de sencilla explicación 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 [7]. Entonces, el sol la calienta por radiación lumínica, esta a su vez posee 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 CO<sub>2</sub>. Estos dos hechos combinados simultáneamente, provocan que al aumentar la cantidad de CO<sub>2</sub> acumulada en la atmósfera, escape menor cantidad de radiación del planeta, por tanto, la temperatura global aumenta dando lugar al llamado efecto invernadero. Existen diferentes tecnologías para la captura de dióxido de carbono en el proceso poscombustión, a continuación, se menciona algunas de las técnicas más usadas:

### 1.1.1. Absorción

Algunos de los disolventes preferidos para la eliminación de CO<sub>2</sub> son las aminas (por ejemplo, monoetanolamina MEA) [8], soluciones de amoníaco [9], Selexol (dimetileteres de polietilenglicol) [10], Rectisol (metanol frío) [11] etc. Inicialmente los gases de escape se enfrían, luego se tratan para eliminar partículas y otras impurezas, antes de ser alimentados por la columna de absorción, donde el amino-solvente absorbe CO<sub>2</sub> mediante una reacción química. La solución

rica en CO<sub>2</sub> se introduce en una columna de destilación donde se aumenta la temperatura (hasta aproximadamente 393 K) con el fin de liberar el CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> liberado se comprime y la solución absorbente regenerada se recicla en la columna.

### **1.1.2. Adsorción**

En la captura de CO<sub>2</sub> con sólidos adsorbentes se presentan ventajas, con respecto a otros métodos como la absorción que incluyen: reducción en los problemas de difusión, mayor eficiencia energética y la regeneración mediante ciclos de adsorción/desorción. La adsorción con sólidos es de gran importancia, ya que los adsorbentes a usar deben presentar una estructura porosa y química superficial adecuada. Dado que el CO<sub>2</sub> es un gas ácido, la superficie del sólido carbonoso debe ser la apropiada para aumentar la selectividad al momento de realizar este proceso [12].

### **1.1.3. Criogenia**

Se utiliza un principio de separación que se basa en la refrigeración y la condensación [13]. Esta tecnología se utiliza principalmente para separar las impurezas de una corriente de CO<sub>2</sub> de alta pureza y se aplica a la captura de CO<sub>2</sub> en corrientes de gas que contienen altas concentraciones de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, presenta inconvenientes como la excesiva presión que se necesita (más de 5 bar) y las reducidas temperaturas a las que hay que llevar el sistema alrededor de 216 K.

### **1.1.4. Membranas**

Este método se basa en las diferentes 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 [14]. Este método de separación de gases que utiliza membranas es relativamente nuevo y la selectividad es generalmente baja, mientras que el consumo de energía es alto.

### **1.1.5. Ciclos de carbonatación-calcinación**

Este proceso se realiza a alta temperatura utilizando CaO como absorbente regenerable. Las partículas de óxido pueden reaccionar con el CO<sub>2</sub> en la combustión a presión atmosférica y temperatura alrededor de 923 K para producir CaCO<sub>3</sub>. 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 lechos fluidos circulantes. Además, la pérdida de eficiencia irá asociada tanto a la etapa de compresión del CO<sub>2</sub> necesaria para su transporte, como a la calcinación del flujo de caliza requerido para mantener la actividad del absorbente [15].

El proceso que se tuvo en cuenta para la remoción de CO<sub>2</sub> en los carbones activados preparados en esta investigación fue la adsorción ya que la técnica que ofrece menor costo, mayor versatilidad y selectividad adecuada, en comparación con los otros métodos que demandan altos costos energéticos y económicos.

## 1.2. Adsorción

El proceso de adsorción se estudió en esta investigación para la remoción de CO<sub>2</sub> desde fase gas, sobre carbones activados que se prepararon con diferentes condiciones experimentales evidenciando cuáles de estas son las que favorecen dicho proceso. A continuación, se describen aspectos termodinámicos de interés con respecto a la adsorción.

Esta última se define como un proceso fisicoquímico superficial y espontáneo como se observa en la Figura 1-1, en el que un componente se traslada desde una fase de tres dimensiones a una de dos, debido a esta transición se reduce el desequilibrio de fuerzas atractivas que existen en la superficie del sólido y por tanto ocurre un descenso en el cambio de la energía libre del sistema ( $\Delta G$ ) y en el cambio de la entropía ( $\Delta S$ ), de acuerdo con la expresión:

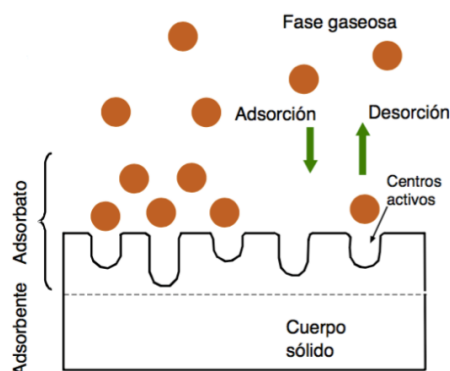
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-1)$$

Se deduce que el cambio en la entalpía ( $\Delta H$ ) debe ser negativa, por lo tanto el proceso de adsorción es exotérmico. Por su parte, el proceso de adsorción al sólido se le denomina “adsorbente”, y a la molécula adherida “adsorbato”, esta adherencia se debe a la atracción electrostática o química que de acuerdo con el tipo de interacción puede ser de carácter reversible o más fuerte, dando paso a la fisisorción para el primer caso y la quimisorción para el segundo, como se especifica a continuación [16].

En la fisisorción, las interacciones que predominan entre el adsorbato y el adsorbente son de tipo Van Der Waals. Se trata de una interacción de largo alcance pero débil, y la magnitud de la energía despreñida cuando se adsorbe una partícula físicamente es del mismo orden que la entalpía de

condensación. La entalpía de fisisorción se puede medir observando el aumento de temperatura, con un termómetro con la suficiente sensibilidad, de una muestra de capacidad calorífica conocida y sus valores típicos son del orden de 20 kJmol<sup>-1</sup>. Esta energía es insuficiente para producir la ruptura de un enlace, por lo que una molécula adsorbida físicamente mantiene su identidad, aunque podría estar distorsionada debido a las propiedades heterogéneas de la superficie [16]. En la quimisorción, se produce una reacción química entre la superficie del sólido y el adsorbato, que se mantienen unidos a través de enlaces químicos relativamente fuertes. Es decir, en este caso la superficie del adsorbente que entra en contacto con el adsorbato interacciona con sus electrones de enlace. La cantidad de energía liberada en estos procesos de quimisorción es del orden de 80 kJ.mol<sup>-1</sup> o superior, aunque estos valores varían de un sistema a otro [17].

**Figura 1 - 1. Proceso de adsorción y desorción en carbones activados [18]**



### 1.3. Carbón Activado

En este aparte, se analiza el uso del carbón activado (CA) y sus propiedades como adsorbente con énfasis en la captura de CO<sub>2</sub> que es el compuesto de interés de esta investigación. Los CAs son sólidos constituidos fundamentalmente por carbono y estructuralmente amorfos, 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 activado 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 [19-21].

La estructura de los CAs presenta capas de grafeno desordenadas que corresponde con la de un material no grafitizable, es decir, un material que no ha pasado por un estado fluido durante el proceso de carbonización. La estructura macromolecular o polimérica del precursor permanece durante el tratamiento térmico, porque se produce un entrecruzamiento que impide la fusión, con

sólo la pérdida de pequeñas moléculas por el proceso de pirólisis. Ese entrecruzamiento es el que conduce a una estructura rígida, con poca movilidad, lo que evita el ordenamiento que se produce durante el proceso de tratamiento térmico dando lugar a una estructura porosa [22].

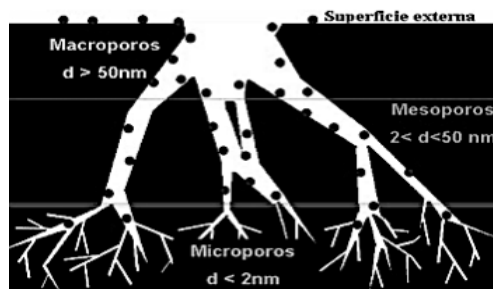
**Figura 1 - 2.** Representación esquemática del carbón activado [23]



La Figura 1 - 2 presenta un esquema, generalmente utilizado en la literatura, del carbón activado, que se conoce como el modelo del “papel arrugado”, donde el espesor del “papel” no es más que de dos o tres capas de grafeno. Estas láminas se pliegan dando lugar a canales o huecos de muy diferente tamaño y, usualmente, con forma de rendija, que están interconectados como un laberinto. El tamaño de los poros, así como la superficie específica dependerá del método y condiciones de activación [24]. En la Figura 1 – 3, se presenta nuevamente un esquema, en el que se puede distinguir los diferentes tipos de poros presentes en el CA. Según la IUPAC [25], los poros pueden clasificarse de acuerdo con su tamaño en:

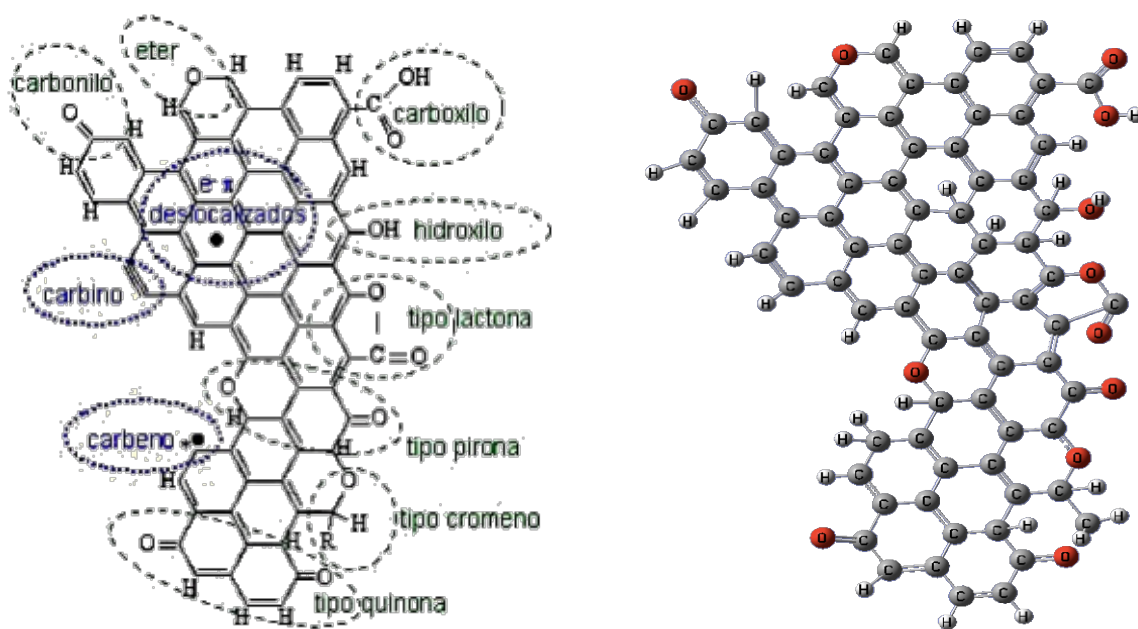
- Microporos: el ancho del poro (distancia pared a pared en un poro de tipo rendija o el diámetro de un poro cilíndrico) es igual o inferior a 2 nm. Se puede hacer una subclasificación dentro de este tipo de poros: microporos estrechos o ultramicroporos, hasta 0,7 nm; y microporos anchos o supermicroporos, menor a 0,7 nm [26].
- Mesoporos: el ancho de poro se encuentra entre 2 y 50 nm. En ellos se produce la condensación capilar del adsorbato, formando un menisco responsable de la aparición de ciclos de histéresis en las isothermas de adsorción del adsorbato.
- Macroporos: con valores de ancho de poro superior a 50 nm. Para llenarlos se requieren presiones relativas cercanas a la saturación.

**Figura 1 - 3.** Estructura interna de un carbón activado [27].



En la Figura 1 – 4 se aprecia una representación de los grupos oxigenados localizados en la superficie del carbón activado, 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. Por otro lado, los átomos de carbono de los planos basales poseen orbitales  $\pi$  que contienen electrones más o menos deslocalizados dentro de estos planos basales, que confieren a la superficie un carácter básico. La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones  $\pi$ , afecta a las interacciones del carbón activado con los adsorbatos [19].

**Figura 1 - 4.** Representación esquemática y molecular de los grupos funcionales en el CA [28].

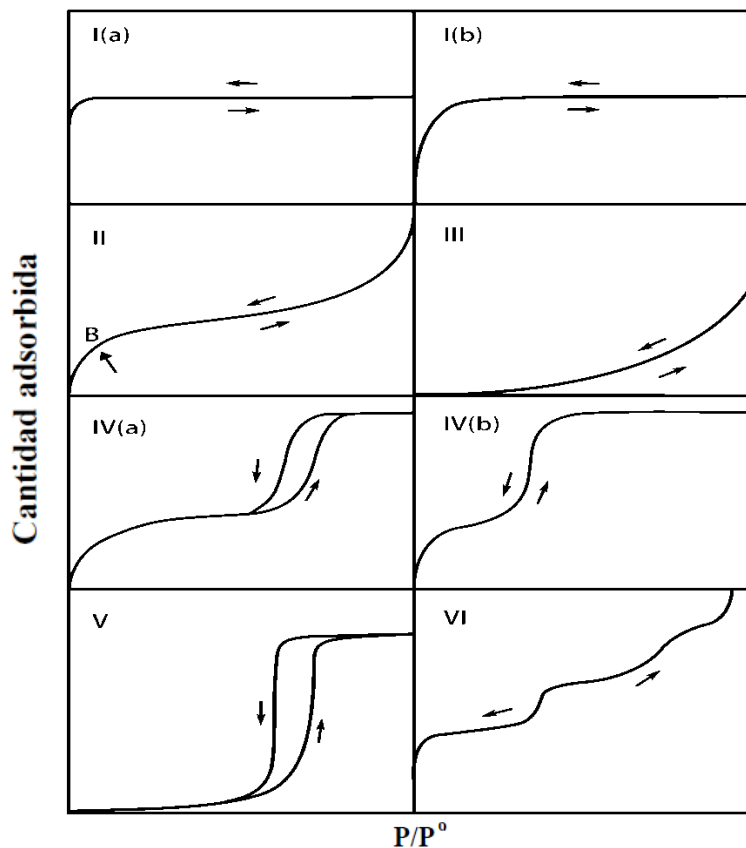


## 1.4. Tipos de isotermas de Adsorción

La isoterma de adsorción se puede obtener siguiendo un procedimiento gravimétrico (aumento de peso) o volumétrico (cambio en el volumen de un sistema por adsorción del gas o vapor sobre el carbón activado), eligiendo uno u otro en función del área de cada sólido [17]. A continuación, se explican los diferentes tipos de isotermas que se tendrán en consideración para evaluar los parámetros texturales de los materiales carbonosos obtenidos en este estudio.

Se han propuesto muchas clasificaciones de las isotermas de adsorción, en la actualidad se acepta como la más adecuada, la propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), que distingue seis tipos de isotermas. Los seis tipos de isotermas de adsorción se analizan a continuación [25].

**Figura 1 - 5.** Tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC.



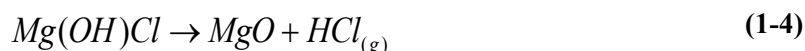
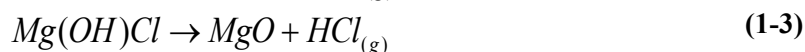
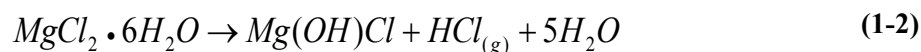
La isoterma tipo I es característica de la adsorción en monocapa y son típicas de adsorbentes microporosos en donde la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato es alta; las isotermas tipo I (b) pertenecen a materiales con microporos más anchos; las isotermas tipo II se obtienen con

adsorbentes no porosos ó macroporosos; las isothermas tipo III se presentan cuando la interacción entre el adsorbente y el adsorbato es débil; las isothermas tipo IV presentan una región inicial similar a las isothermas tipo II pero a presiones altas presentan dos ramas, la de adsorción y la de desorción que forman un lazo de histéresis; este fenómeno indica la existencia de meso y macroporos sobre los cuales se puede presentar la condensación capilar; las isothermas tipo V también presentan baja afinidad entre el adsorbente y el adsorbato como ocurre en las tipo III, pero en este caso sobre sólidos microporosos ó mesoporosos; y, finalmente, las isothermas tipo VI se asocian con la adsorción capa por capa sobre una superficie altamente uniforme como es el caso del carbón grafitizado - grafito exfolado.

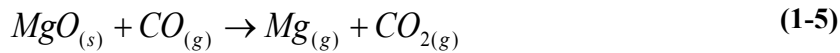
## 1.5. Preparación de carbones activados

Los factores que se consideraron para elegir un precursor adecuado en la preparación de CAs fueron: buena disponibilidad; bajo costo; bajo contenido en materia mineral; alto contenido en carbono; y que el carbón activado resultante posea unas buenas propiedades mecánicas y capacidad de adsorción. Los residuos de madera, las cáscaras de coco, frutos secos, las semillas de algunas frutas, los carbones minerales, y el coque de petróleo son los precursores más usados [32]. Teniendo en cuenta estos aspectos, se eligió como material precursor el Cuesco de Palma Africana, dado que es un residuo agroindustrial y se considera una materia prima económica, aprovechable y de la que no se obtiene suficiente beneficio al ser un residuo en los cultivos en Colombia. Existen numerosos compuestos que se suelen usar como agentes activantes, sin embargo, los que más se emplean son el cloruro de zinc (ZnCl<sub>2</sub>), el ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), el hidróxido de potasio (KOH) y otras sales tales como el CaCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, entre otros, estos agentes activantes favorecen la deshidratación y luego una reordenación estructural a temperaturas relativamente bajas. Por esta razón, se trabajó con sales metálicas de Mg, Ca, Fe y Cu para el estudio de su efecto en la preparación.

El mecanismo de reacción en la activación con MgCl<sub>2</sub> se ha propuesto a partir de las siguientes reacciones [33-35]:



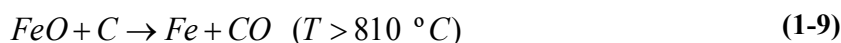
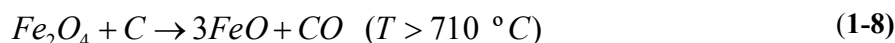
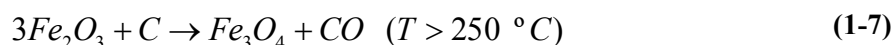




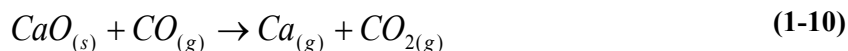
Como resultado de estas, puede presentarse la siguiente reacción indirecta:



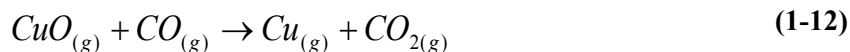
En el caso de la activación con hierro, se han propuesto las siguientes reacciones [36]:



El mecanismo de reacción en la activación con calcio se ha realizado a partir de las siguientes:



Finalmente, en el caso del mecanismo de reacción en la activación con cobre, se ha propuesto las siguientes reacciones



### 1.5.1. Activación con Sales Metálicas

En esta investigación se tuvo en cuenta la activación del Cuesco de Palma Africana con sales metálicas que constituyen cuatro diferentes agentes químicos para evaluar los efectos sobre los sólidos preparados, para ello, se tuvo en cuenta el desarrollo de materiales de carbono con una proporción controlada de micro y mesoporosidad, que es importante para lograr una buena capacidad de adsorción con una rápida cinética de adsorción en diferentes procesos [20,37]. Los carbones activados preparados de esta manera exhiben una porosidad desarrollada la cual se encuentran principalmente en la región de los microporos, con un desarrollo de mesoporosidad. Por tal razón, el trabajar con este tipo de sales permite incrementar el desarrollo de mesoporosidad más amplia en los carbones activados con el propósito de mejorar el acceso a los microporos en los que se lleva a cabo la adsorción del CO<sub>2</sub> que fue el propósito de este trabajo. Para ello se han

estudiado los beneficios de añadir especies metálicas tales como las que se proponen Ca, Mg, Fe, Cu para catalizar las reacciones de gasificación del carbono (C-CO<sub>2</sub> y C- H<sub>2</sub>O), lo que conduce a sólidos con una distribución de tamaño de poro más amplio [38-40].

La hidrólisis de biomasa lignocelulósica, utilizando un ácido catalizador, ha sido conocida por décadas, es más eficaz y de bajo costo de tratamiento previo. Sin embargo, el ácido es corrosivo y requiere un manejo especial en equipos, aumentando su costo-efectividad. Así mismo, el pretratamiento con sales metálicas se considera como un sistema de reacción de bajo pH con mayor actividad catalítica [41]. Las sales de metal pueden ser clasificados según su grupo de la tabla periódica como metales alcalinos (Li, Na, K); metales de tierras alcalinas (Ca, Mg); metales de transición (Cr, Fe, Cu, Mn, Co, Zn); y un grupo IIIA metal (Al). Ellos existen en forma de cloruro, fosfato, sulfato o nitrato [42-44].

Se tuvo en cuenta el estudio realizado por Liu y colaboradores, en el que evaluaron el efecto catalizador de varias sales metálicas (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) sobre la degradación de celulosa y hemicelulosa en panca de maíz [45]. En este estudio, las sales de metales alcalinotérreos mostraron un ligero efecto positivo disolviendo la fracción de hemicelulosa.

La Tabla 1 - 1 muestra que una vez formada la solución de la sal, los iones en el agua van a sufrir las reacciones de hidrólisis para producir óxido o hidróxido de especies, por lo tanto, pierden la mayor parte de su carácter ácido de Lewis, este pretratamiento influye en el proceso de activación en la preparación de los materiales carbonosos [46].

**Tabla 1 - 1.** Los valores de pK<sub>a</sub> de los distintos cationes de metales

<b>Catión</b>	<b>pK<sub>a</sub></b>	<b>Dureza de la química (eV)[47]</b>
Fe(III)	2,46	13,1
Fe(II)	9,49	7,30
Cu(II)	6,50	8,30
Al(III)	4,85	45,8
Na(I)	14,1	21,1
Mg(II)	11,4	32,5
Ca(II)	12,7	19,7

## 1.5.2. Gasificación

La gasificación de carbón en presencia de  $\text{CO}_2$  ofrece una solución potencial para la mitigación de la emisión de gases de efecto invernadero. La gasificación de materiales carbonosos con  $\text{CO}_2$  ha sido el tema de interés en los últimos años, particularmente en esta investigación sobre la gasificación limpia del carbón [48]. En trabajos realizados por Kurbatova et al. y Shenqi et al. se muestra que la aplicación de sales metálicas como catalizadores favorecen la reacción de gasificación de carbón [49,50]. Para el caso de la obtención de sólidos, esta mayor reactividad origina en el material a preparar una porosidad mayor y área de superficie, se tiene en cuenta la disponibilidad de elementos catalíticos inherentes incluyendo sodio (Na), potasio (K) y calcio (Ca), reconociendo que la reactividad del carbón se mejora en presencia de sales de metales alcalinos y metales de transición. Mitsuoka et al. examinaron el efecto de K, Ca y metales alcalinotérreos sobre la reactividad de gasificación del carbón y encontraron velocidades mayores de gasificación cuando el metal interactúa con la biomasa [51]. Zhang et al. estudiaron la reactividad de la gasificación en la biomasa catalizada por metales, ellos concluyen que la reactividad en la gasificación se mejoró en presencia de metales alcalinos (K y Na), seguido de metales alcalinotérreos (Ca y Mg) [52]. En otra investigación realizada por Huang et al. se evidenció la influencia de varios compuestos metálicos en la gasificación del carbón en presencia de  $\text{CO}_2$ , revelaron el efecto de la carga del catalizador en la mejora de la reactividad del carbón mostrando el siguiente orden de reactividad en esta reacción  $\text{K} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{Mg}$  [46]. Al observar estos diferentes trabajos, se pueden evidenciar los efectos catalíticos de las diferentes sales metálicas sobre la biomasa, que favorecen la reacción de gasificación y por ende mejoran los parámetros texturales a obtener en un sólido poroso de carbón.

## 1.6. Modelos de Cinética de Adsorción

Un aspecto importante fue cuantificar la cinética de adsorción del  $\text{CO}_2$  sobre los distintos carbones activados preparados en este estudio, los resultados permitieron concluir los sólidos que poseen capacidades de adsorción y rapidez en la adsorción elevadas; con los resultados experimentales de la cantidad adsorbida en función del tiempo, se ajustaron a los siguientes modelos cinéticos:

### 1.6.1. Seudo Primer Orden

El modelo dado por Langergren se define como:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (1-14)$$

Al integrar la ecuación con respecto a las condiciones, límites  $q = 0$  a  $t = 0$  y  $q = q_e$  a  $t = t$ , se obtiene

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1-15)$$

Donde:

$k_1$  es la constante de velocidad de adsorción de Lagergren ( $\text{min}^{-1}$ );  $q_t$  y  $q_e$  son las cantidades adsorbidas a un tiempo  $t$  y en el equilibrio respectivamente y  $t$  en (min). Al realizar la gráfica de  $\log(q_e - q_t)$  en función del tiempo, se puede calcular el intercepto que es  $\log q_e$  y la pendiente corresponde a  $k_1$  [53].

### 1.6.2. Seudo Segundo Orden

La ecuación de seudo segundo orden se basa en la adsorción de equilibrio que se expresa como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (1-16)$$

Separando las variables de la ecuación anterior se llega a

$$\frac{dq}{(q_e - q)^2} = k_2 dt \quad (1-17)$$

Integrando esta ecuación con respecto a las condiciones límites  $q = 0$  a  $t = 0$  y  $q = q_e$  a  $t = t$ , se obtiene:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1-18)$$

Donde  $k_2$  es la constante de velocidad de seudo segundo orden ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ );  $q_t$  y  $q_e$  son las cantidades adsorbidas a un tiempo  $t$  y en el equilibrio, respectivamente. La gráfica lineal de  $t/q_t$  en función del tiempo tiene  $1/q_e$  como la pendiente y  $1/k_2 q_e^2$  como el intercepto.

Esta constante de velocidad se emplea para calcular la velocidad de adsorción inicial, donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio, y  $k_2$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) es determinado experimentalmente de la pendiente e intercepto de la gráfica  $t/q$  versus  $t$  [53].

### 1.6.3. Modelo Intrapartícula

Los modelos cinéticos no identifican el mecanismo de difusión. El modelo de difusión intrapartícula basado en la teoría propuesta por Weber y Morris establece una relación empírica común en la mayoría de procesos de adsorción, ya que varía proporcionalmente con  $t^{1/2}$  más que con el tiempo de contacto  $t$ . De acuerdo con esta teoría se tiene [54]:

$$q_t = k_{pi} t^{1/2} + C_i \quad (1-19)$$

Donde  $k_{pi}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) parámetro de velocidad para cada etapa, se obtiene de la pendiente de la recta  $q_t$  versus  $t^{1/2}$ .  $C_i$  es el intercepto de la etapa  $i$ , dando una idea del grosor de la capa límite. Si la difusión intrapartícula ocurre, entonces  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  será lineal; si la gráfica pasa por el origen, entonces el proceso que limita la velocidad solo se debe a la difusión intrapartícula. De lo contrario, está involucrado otro mecanismo junto con la difusión intrapartícula [53,55].

## 1.7. Caracterización Fisicoquímica de los sólidos porosos

### 1.7.1. Caracterización textural

Las capacidades de adsorción de los materiales porosos preparados se relacionan con parámetros que se determinan a partir de las medidas de adsorción de los gases tenidos en cuenta en este estudio. Los principales parámetros determinados mediante esta técnica son el área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro [17, 20,56-58].

#### ▪ *Fisisorción de gases $N_2$ a 77 K y $CO_2$ a 273 K*

En la evaluación del área superficial específica de los CA se analizaron los datos experimentales de adsorción de gases mediante de fisisorción de  $N_2$  a 77 K, la cantidad adsorbida se mide por cambios de presión de la fase que se adsorbe hasta la obtención de una monocapa, a partir del cual se calcula el área superficial si se conoce el área ocupada por cada molécula. La ecuación más utilizada para calcular la superficie específica es la que describe el modelo de BET [20-53,54]. Para obtener los valores de los parámetros texturales de esta investigación, se tuvo en cuenta las siguientes consideraciones de la teoría BET [20,59]:

- La superficie del adsorbente, se supone energéticamente homogénea.
- Las moléculas del adsorbato se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas, completas o no, en equilibrio dinámico entre sí (este proceso es equiparable a proceso de condensación).
- La interacción entre estas capas puede ser de tipo electrostático y es posible la formación de multicapas.

▪ **Ecuación BET:**

El modelo de Langmuir se ve ampliamente generalizado con el modelo desarrollado en 1939 por los investigadores Brunauer, Emmet y Teller nombrado el modelo BET [60]. 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).

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:

$$\frac{P}{V \cdot (P^0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P^0} \quad (1-20)$$

En esta ecuación **P** es igual a la presión de vapor del equilibrio, **P<sup>0</sup>** 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 a C.N y **V<sub>m</sub>** es la capacidad en monocapa a C.N.

La representación de P/V (P<sup>0</sup>-P) en función de P/P<sup>0</sup> debería ser una línea recta a partir de la cual se calculan los correspondientes valores de V<sub>m</sub> 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 [61, 62], 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, basado

en los siguientes criterios: (1) El parámetro 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). [20].

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.

$$S_{BET} = \frac{V_m}{M} \times N_{AV} \times A_m \times 10^{-20} \quad (1-21)$$

Donde  $S_{BET}$  es la superficie del sólido,  $V_m$  es el volumen adsorbido en 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)***

Para determinar la microporosidad de los carbones activados se usa el modelo de Dubinin, el cual tiene como fundamento la teoría de Polanyi, que considera que todos los sitios activos son equipotenciales que delimitan los diversos espacios o volúmenes de adsorción. Cuando estos son ocupados a una presión P y una temperatura T determinada, se puede calcular el potencial de adsorción A, parámetro característico del campo de fuerzas de atracción del adsorbato, se definiría como el trabajo necesario para transferir una molécula del adsorbato desde la superficie hasta una distancia dada de ella [20].

La ecuación de Dubinin- Radushkevich está formulada como:

$$V = V_0 \cdot \exp \left[ -B \left( \frac{T}{\beta} \right)^2 \cdot \log^2 \left( \frac{P^0}{P} \right) \right] \quad (1-22)$$

Donde V es el volumen de gas adsorbido (como líquido) a la presión P,  $V_0$  es el volumen de microporos, B es una constante dependiente de la distribución de tamaño de poros y  $\beta$  es el coeficiente de afinidad que es característico del adsorbato. Una representación de  $\log V$  frente a  $\log^2 (P^0/P)$  permite deducir el valor de  $V_0$  [60, 63, 64]. 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.

▪ ***Determinación del volumen de poro***

El modelo de Dubinin-Raduskevich se ha aplicado con éxito en la caracterización de la microporosidad de los CA, dicho modelo se basó en la teoría de potencial de Polanyi el cual enuncia que “el llenado de los microporos se presenta en forma de líquido debido a su potencial de adsorción” [17, 20, 56-58]. Algunas consideraciones de este modelo se muestran a continuación:

En el proceso de adsorción se forman capas equipotenciales, que delimitan diversos espacios o volúmenes de adsorción, según valores crecientes del potencial con el acercamiento a la superficie.

El potencial de adsorción corresponderá a un aumento en la energía libre del adsorbato (tomando como referencia el mismo parámetro en estado líquido) a una temperatura y presión dada. La forma lineal de la ecuación de Dubinin-Raduskevich que permite determinar el volumen de microporo es:

$$\log V = \log V_0 - D \left( \log \frac{P^0}{P} \right)^2 \quad (1-23)$$

$$D = 0,43B \frac{T^2}{\beta^2}$$

$$B = 2,303^2 R^2 K$$

En donde D es una constante que se relaciona con la energía característica de adsorción y del tamaño medio de los poros del sólido,  $\beta$  es la constante de Dubinin denominada coeficiente de afinidad, K es una constante que caracteriza la distribución gaussiana del tamaño de los poros, y  $V_0$  es el volumen de microporo [60,63].

Al representar  $\log V$  frente a  $\log^2 (P^0/P)$  se obtendrá una relación lineal cuyo punto de corte en el eje x será el valor  $\log V_0$  y por tanto se obtiene el volumen de microporo, este parámetro ha sido considerado según Dubinin como el más importante y el que mejor caracteriza un sólido microporoso.

El rango de aplicabilidad de la ecuación de Dubinin-Raduskevich oscila entre los valores de presiones relativas de  $10^{-5}$  y 0,2-0,4; este rango se establece básicamente porque a presiones inferiores de  $10^{-5}$ , se contempla el llenado de microporos más pequeños o ultramicroporos y a presiones por encima de 0,4 se inicia el llenado de los mesoporos, procesos que no se contemplan en la teoría del modelo.



## 1.7.2. Caracterización química

### ▪ *Química superficial de los carbones activados*

Para la determinación de la química superficial de los materiales preparados en este estudio se tuvo en cuenta que el CA presenta en su estructura átomos de carbono con una valencia insaturada y grupos funcionales conformados por heteroátomos, oxígeno principalmente y en menores proporciones algunos otros elementos, esto hace que sea variable la naturaleza y cantidad de grupos químicos funcionales existentes en la superficie de los carbones activados, responsables de la mayor o menor afinidad entre el adsorbente y la especie a remover. Si bien por su carácter hidrófobo los carbones activados adsorben preferentemente compuestos no polares, la presencia de heteroátomos que forman grupos funcionales superficiales modifica las propiedades de adsorción de especies polares, que es un aspecto a tener en cuenta tanto en fase gas como en fase líquida [17].

La superficie del carbón activado incluye una amplia variedad de grupos superficiales, estos grupos están compuestos principalmente por oxígeno, y pueden ser de carácter ácido, básico o neutro, los cuales determinan características del material como el carácter hidrofóbico o hidrofílico del sólido [65, 66]. Los grupos de carácter básico sobre la superficie del carbón activado están aún en discusión [65]; algunos autores atribuyen a grupos tipo pirona, cromeno y electrones  $\pi$  deslocalizados de las capas de grafeno el carácter básico de la superficie del carbón activado [59, 67]. También se han implementado procedimientos que permiten cambiar la concentración y presencia de grupos funcionales sobre la superficie del carbón activado, lo cual se puede conseguir por tratamientos de oxidación de la superficie y/o tratamientos térmicos que permiten la descomposición selectiva de estos teniendo en cuenta que dichos grupos presentan diferentes estabilidades térmicas [68, 69].

### ▪ *Titulaciones Boehm.*

El método de Boehm permite cuantificar el contenido de grupos con oxígeno en materiales carbonosos preparados y se encuentra limitado a los grupos, fenol, lactonas y carboxílicos. Este método se fundamenta en la neutralización de los grupos ácidos presentes en la superficie mediante el uso de soluciones básicas de etóxido de sodio, hidróxido de sodio, carbonato de sodio y bicarbonato de sodio [70].

### ▪ *Punto de carga cero $pH_{pzc}$*

Al poner en contacto el sólido adsorbente con una solución acuosa se genera una carga en la superficie del adsorbente como resultado de las interacciones entre los iones presentes en la

solución y los grupos funcionales de la superficie. La carga superficial se puede determinar utilizando varios métodos, entre ellos la titulación ácido-base y la titulación de masas, este último tuvo en cuenta en esta investigación; los métodos se basan en determinar la máxima transferencia posible de protones entre la partícula y la solución [70]. El punto de carga cero corresponde al pH en el cual la carga neta de la superficie es neutra; es decir, cuando todos los grupos presentes sobre la superficie alcancen su equilibrio de disociación y asociación.

▪ ***Espectroscopía Infrarroja***

Es una de las técnicas experimentales que se tendrá en cuenta en este trabajo ya que es una de las más habituales para caracterizar la química superficial de diferentes sólidos, esta técnica consiste en la interacción entre radiación electromagnética en la región del infrarrojo con la muestra sólida. Los resultados obtenidos en la espectroscopía en el infrarrojo son más eficaces cuando las muestras presentan una buena cantidad de grupos oxigenados, de lo contrario la intensidad de las bandas de absorción son muy débiles [71]. Esta técnica nos permite observar las modificaciones que se presenta en las diferentes bandas de estiramientos de los distintos tipos de enlaces presentes en la superficie de los carbones activados preparados en este trabajo.

▪ ***Calorimetría de inmersión***

La calorimetría de inmersión es una técnica que permitió medir los efectos térmicos resultantes de sumergir un sólido en un solvente generalmente de tipo no-polar. Cuando el sólido se sumerge 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.

La entalpía de inmersión de un sólido específico en diferentes líquidos es usualmente diferente; así, estará relacionada no solo el área superficial disponible al líquido, sino también con 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 la entalpía de inmersión en líquidos con diferentes tamaños moleculares permite la valoración de la distribución del tamaño de los poros. [72-76].

## 1.8. Calorimetría de Adsorción

A los sólidos con mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de cada una de las series se les determinó la entalpía de adsorción y así se evaluó 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 el calor desarrollado para una cantidad adsorbida [77]. Para conocer el número de moléculas del adsorbato que debe ser introducido, se parte de las siguientes consideraciones.

Se introduce un número conocido de moléculas de adsorbato dentro de la celda de la muestra. Si se conoce el volumen, la temperatura, y la 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, 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:

$$nRT = P_{Cal} V_{Cal} + P_{Dos} V_{Dos} \quad (1-24)$$

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,

$$nRT = P_{fin} (P_{Cal} + V_{Dos}) \quad (1-25)$$

Como n y T son constantes,

$$V_{Dos} = \frac{P_{Cal} P_{fin}}{P_{fin} P_{Dos}} V_{Cal} \quad (1-26)$$

Entonces puede conocerse la cantidad adsorbida así:

$$n_{ads} = \frac{(P_{Dos,antes} - P_{Dos,después}) V_{Dos}}{RT} \quad (1-27)$$

## Bibliografía

- [1]. Meihong, W.; Atuman, J.; Colin, R.; Dag, E.; Nuhu, M. Process intensification for post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A critical review, *Applied Energy*, 2015. **158** 275–291.
- [2]. Yu, C. H.; Huang C. H.; Tan C. S. A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*. 2012 **12** 745–769.
- [3]. Plaza, M. G.; Pevida, C.; Martín, C. F.; Feroso, J.; Pis, J. J.; Rubiera, F. Developing almond shell-derived activated carbons as CO<sub>2</sub> adsorbents. *Sep Purif Technol*. 2012. **71** 102-106.
- [4]. Vargas, D.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. CO<sub>2</sub> adsorption on granular and monolith carbonaceous materials. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2012. **96** 146-152.
- [5]. Anna, M.; Wojciech, N. Separation characteristics as a selection criteria of CO<sub>2</sub> adsorbents. *J. CO<sub>2</sub> Util*. 2017. **17** 69–79.
- [6]. Wu-Jun, L.; Hong, K. J.; Yanwei, D.; Han-Qi, Y. Mesoporous Carbon Stabilized MgO Nanoparticles Synthesized by Pyrolysis of MgCl<sub>2</sub> Preloaded Waste Biomass for Highly Efficient CO<sub>2</sub> Capture. *Environ. Sci. Technol*. 2013. **16** 9397–9403.
- [7]. Sears, F. W.; Zemansky, M. W.; Young, H.D.; Freedman, R.A. “University Physics”, 9th edition, Addison Wesley, New York. E.U. 1996.
- [8]. 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.
- [9]. Zhao, B.; Su, Y., Tao, W., Li, L.; Peng, Y. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture by aqueous ammonia: A state-of-the-art review. *Int J Greenh Gas Con*. 2012. **9** 355-371.
- [10]. Chen, C. A technical and economic assessment of Selexol-based CO<sub>2</sub> capture technology for IGCC power plants, PhD Dissertation, Carnegie Mellon Electricity Industry Center. 2003.
- [11]. Kaneco, S.; Liba, K.; Katsumata, H.; Suzuki, T.; Ohta, K. Electrochemical reduction of high pressure CO<sub>2</sub> at a Cu electrode in cold methanol. *Electrochim Acta*. 2006. **51** 4880-4885.
- [12]. Vargas, D. “Preparación, caracterización y funcionalización de materiales carbonosos para la adsorción de CO<sub>2</sub>”. Tesis de Grado. Universidad Nacional de Colombia. 2014, pp. 49,50.
- [13]. Meratla, Z. Combining cryogenic flue gas emission remediation with a CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> combustion cycle. *Energy Convers Manage*. 1997. **38** 147–152.

- [14]. 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** 126-139.
- [15]. Nikulshina, V.; Gebald, C.; Steinfeld, A. CO<sub>2</sub> capture from atmospheric air via consecutive CaO-carbonation and CaCO<sub>3</sub>-calcination cycles in a fluidized-bed solar reactor. *Chem Eng J.* 2009. **146** 244-248.
- [16]. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; Guillaume, M.; Llewellyn, P. Introduction. En: *En Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*. Second edition. Elsevier Ltd. Oxford. Academic Press. 2014, pp.1-14
- [17]. Carballo, L.: Capítulo 4: Interacción superficie – fluido. En: *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería química. 2002, pp. 64-80.
- [18]. Gómez, A.; Rincón, S.; Klose, W. Carbón Activado de Cuesco de Palma Estudio de termogravimetría y estructura. Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica. Colombia. Kassel University Press. 2010.
- [19]. 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.
- [20]. Martín, M. J. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante (Publicaciones), Alicante. España. 1988.
- [21]. Pirngruber, G. D.; Cassiano-Gaspar, S.; Louret, S.; Chaumonnot, A.; Delfort, B. Amines immobilized on a solid support for postcombustion CO<sub>2</sub> 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** 1335-1342.
- [22]. Rodríguez-Reinoso, F.; Sepúlveda-Escribano, A. Porous carbons in adsorption and catálisis. En: *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*. Ed Nalga HS. New York. Academic Press. 2001, Vol. 5, pp. 309-355.
- [23]. F. Stoeckli. Microporous carbons and their characterization: The present state of the art. *Carbon.* 1990. **28** 1-6.
- [24] Oberlin, A. TEM studies of carbonization and graphitization. *Chem. Phys. Carbon.* 1989. **22** 1-143.
- [25]. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J. P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Kenneth S.W. Sing Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl.Chem.* 2015.
- [26]. Rodríguez-Reinoso, F. *Handbook of Porous Solids*. 2002. 3 pp. 766-1827.

- [27]. *Ciencia libre: El carbón activado*. (10 de julio de 2018). Obtenido de <http://cienciacatalisislibre.blogspot.com/2011/11/el-carbon-activado.html>
- [28]. Menéndez, A. Tipos de carbones. <http://www.oviedo.es/personales/carbon/estructuras.htm>. Fecha de consulta: Junio del 2018.
- [29]. Lowell, S.; Shields, J.; Thomas, M. A., Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Porosity and Density*, Springer, 2004.
- [30]. Thommes, M.; Cychosz, K. A. *Characterization of Nanoporous Materials: Progress and Challenges*. *Adsorption*. 2014. **20** 233-250.
- [31]. Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark, A. V. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013. **437** 3-32.
- [32]. Gergova, K.; Petrov, N.; Eser, S. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis. *Carbon*. 1994. **32** 693-702.
- [33]. Jagtoyen, M.; Derbyshire, F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *Carbon*. 1998. **36** 1085-1097.
- [34]. Mostashari, S. M.; Moafi, H. F. Thermal decomposition pathway of a cellulosic fabric impregnated by magnesium chloride hexahydrate as a flame-retardant. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. **93** 589-594.
- [35]. Rongti, L.; Wei, P.; Sano, M.; Li, J. Kinetics of reduction of magnesia with carbon. *Thermochim Acta*. 2002. **390** 145-151.
- [36]. Barroso-Bogeat, A.; Alexandre-Franco, M.; Fernandez-Gonzalez, C.; Gomez-Serrano, V. Preparation and Microstructural Characterization of Activated Carbon-Metal Oxide Hybrid Catalysts: New Insights into Reaction Paths. *J. Mater. Sci. Technol.* 2015. **31** 806-814.
- [37]. Marsh, H.; Rodriguez-Reinoso, F. Activated Carbon (Origins). En: *Activated carbon*. Elsevier Science Ltd. Oxford. UK. 2005, pp. 13-81.
- [38]. 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** 519-521.
- [39]. Gryglewicz, G.; Lorenc-Grabowska, E. Mesoporous activated carbons from Ca and Fe exchanged sub-bituminous and bituminous coals. *Carbon*. 2004. **42** 667-691.
- [40]. 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** 1333-1335.

- [41]. Kamireddy, S. R.; Li, J.; Tucker, M.; Degenstein, J.; Ji, Y. Effects and mechanism of metal chloride salts on pretreatment and enzymatic digestibility of corn stover, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. **52** 1775-1782.
- [42]. Yu, Q.; Zhuang, X.; Yuan, Z.; Qi, W.; Wang, Q.; Tan, X. The effect of metal salts on the decomposition of sweet sorghum bagasse in flow-through liquid hot water. *Bioresour. Technol.* 2011. **102** 3445-3450.
- [43]. Kang, K. E.; Park, D. H.; Jeong, G.-T. Effects of inorganic salts on pretreatment of Miscanthus straw. *Bioresour. Technol.* 2013. **132** 160-165.
- [44]. Sun, Y.; Lu, X.; Zhang, S.; Zhang, R.; Wang, X. Kinetic study for Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> catalyzed hemicellulose hydrolysis of different corn stover silages. *Bioresour. Technol.* 2011. **102** 2936-2942.
- [45]. Liu, L.; Sun, J.; Cai, C.; Wang, S.; Pei, H.; Zhang, J. Corn stover pretreatment by inorganic salts and its effects on hemicellulose and cellulose degradation, *Bioresour. Technol.* 2009. **100** 5865-5871.
- [46]. Pooya, Lahijani.; Zainal, Alimuddin; Zainal, Abdul, Rahman.; Mohamed, Maedeh Mohammadi. CO<sub>2</sub> gasification reactivity of biomass char: Catalytic influence of alkali, alkaline earth and transition metal salts. *Bioresour. Technol.* 2013. **144** 288-295.
- [47]. Kurbatova, N.; Elman, A.; Bukharkina, T. Application of catalysts to coal gasification with carbon dioxide. *Kinet. Catal.* 2011. **52** 739-748.
- [48]. Shenqi, X.; Zhijie, Z.; Jie, X.; Guangsuo, Y.; Fuchen, W. Effects of alkaline metal on coal gasification at pyrolysis and gasification phases. *Fuel.* 2011. **90** 1723-1730.
- [49]. Mitsuoka, K.; Hayashi, S.; Amano, H.; Kayahara, K.; Sasaoaka, E.; Uddin, M.A. Gasification of woody biomass char with CO<sub>2</sub>: the catalytic effects of K and Ca species on char gasification reactivity. *Fuel Process. Technol.* 2010. **92** 26-31.
- [50]. Zhang, Y.; Ashizawa, M.; Kajitani, S.; Miura, K. Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars. *Fuel.* 2008. **87** 475-481.
- [51]. Leshkov, Y. R.; Davis, M. E. Activation of carbonyl containing molecules with solid lewis acids in aqueous media. *ACS Catal.* 2011. **11** 1566-1580.
- [52]. Huang, Y.; Yin, X.; Wu, C.; Wang, C.; Xie, J.; Zhou, Z.; Ma, L.; Li, H. Effects of metal catalysts on CO<sub>2</sub> gasification reactivity of biomass char. *Biotechnol. Adv.* 2009. **27** 568-572.
- [53]. Puziy A.; Poddubnaya O.; Martínez A.; Suárez-García F.; Diaz J. Synthetic carbons activated with phosphoric acid: Surface chemistry and ion binding properties *Carbon.* 2002. **40** 1493-1502.

- [54]. Febrianto, J.; Kosasiha, A.; Sunarso, J.; Ju, J.; Indraswati, N.; Ismadji, N. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *J. Hazard. Mater.* 2009. **162** 616–645.
- [55]. Ho, Y.S.; McKay, G. Comparative sorption kinetics studies of dyes and aromatic compounds onto fly ash. *J. Environ. Sci. Health A.* 1999. **5** 1179–1204.
- [56]. Marsh, H.; Rodriguez-Reinoso, F. Chapter 4 Characterization of Activated Carbon En: Activated Carbon. San Diego: Elsevier. 2006, pp. 143-242.
- [57]. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. Capítulo 2: Thermodynamics of Adsorption at the Gas/Solid Interface. En: Adsorption by powders and porous solids. Principles, Methodology and Applications. Academic Press. 2014, pp 1-40.
- [58]. Sing, K. Characterization of porous materials: past, present and future. *Phys. Eng. Asp.* 2004. **241** 3-7.
- [59]. Sinan, M. Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *J. Hazard. Mater.* 2006. **1** 157-164.
- [60]. Condon J. B. Measuring the Physisorption Isotherm. En: Surface Area and porosity. Determination by Physisorption. *Elsevier*, 2006, pp. 29-44.
- [61]. Dinesh, M.; Kunwar, P. S.; Vinod, K. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts. *J. Hazard. Mater.* 2008. **152** 1045-1053.
- [62]. Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloid Surface A.* 2004. **241** 15–25.
- [63]. Garrido, J.; Linares-Solano, A.; Martín-Martínez, J. M.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Torregrosa, R. Use of N<sub>2</sub> vs. CO<sub>2</sub> in the Characterization of Activated Carbons. *Langmuir.* 1987. **3** 76-81
- [64]. Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938. **60** 309–319.
- [65]. Roque-Malherbe, R., Adsorción física de gases, Enpes Ed., La Habana, 1987.
- [66]. Ibrahim, H.; Jamil, T.; Hegazy, E. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metals: II. Isotherm models. *J. Hazard Mater.* 2010. **182** 842–847.
- [67]. Petit, C.; Peterson G.; Mahle, J.; Bandosz, T. The effect of oxidation on the surface chemistry of sulfur-containing carbons and their arsine adsorption capacity. *Carbon.* 2010. **48** 1779-1785
- [66]. Rivera-Utrilla J.; Sánchez, M.; Gómez-Serrano P.; Álvarez, M.; Alvim, J.; Dias J. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *J. Hazard Mater.* 2011. **187** 1-23.



- [67]. Radovic, L.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J. Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. En *Chemistry and Physics of Carbon. A Serie of Advances*. New York: Ed Marcel Dekker. 2001. 293-297.
- [70]. Montes-Morán M.; Suárez, D.; Menéndez, J.; Fuente, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon*. 2004. **42** 1219-1226.
- [71]. Sun, C.; Berg, J. C. "A Review of the Different Techniques for Solid Surface Acid-Base Characterization," *Adv. Colloid Interface Sci*. 2003. **105** 151-175.
- [72]. Moreno, J.C.; Giraldo, L. Determination of the immersion enthalpy of activated carbon by microcalorimetry of the heat conduction. *Instrum. Sci. Technol*. 2000. **28** 171-178.
- [73]. Stoeckli, F.; Centeno, T. A.; Donnet, J. B.; Pusset, N.; Papirer, E. Characterization of industrial activated carbons by adsorption and immersion techniques and by STM. *Fuel*. 1995. **74** 1582-1588.
- [74]. Menendez, J. A. On the use of calorimetric techniques for the characterization of carbons: A brief review. *Thermochim Acta*. 1998. **312** 79-86.
- [75]. Stoeckli, F.; Centeno, T. A. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon*. 1997. **35** 1097-1100.
- [76]. Silvestre-Albeiro, J.; Gómez, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Characterization of microporous solids by Immersion calorimetry. *Colloid Surface A*. 2001. **188** 151-165.
- [77]. García, V. Diseño, construcción y puesta a punto de un micro calorímetro de adsorción. Universidad de San Luis. Argentina. Tesis de Maestría. 2009.



## 2. Capítulo 2. Metodología y técnicas de caracterización

Se llevo a cabo la activación química del Cuesco de Palma Africana (*Elaeis Guineensis*), con soluciones de diferente concentración de cuatro agentes activantes:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  a 1%, 2%, 3%, 5% y 7% (peso/volumen), para ello se tuvo en cuenta las metodologías y técnicas de caracterización que se mencionaran a continuación.

### 2.1. Preparación de los carbones activados

#### 2.1.1. Material Precursor

Para la preparación de los carbones activados de esta investigación se eligió como precursor lignocelulósico Cuesco de Palma Africana, que constituye el endocarpio que recubre el fruto de la Palma de aceite. Está es una planta tropical propia de climas cálidos cuyo origen es el golfo de Guinea en el África occidental. De allí su nombre científico (*Elaeis Guineensis Jacq.*), y su denominación popular: Palma Africana de aceite [1]. En la Figura 2-1 se observa el fruto de donde proviene el Cuesco de Palma Africana.

**Figura 2 - 1.** Fruto y Cuesco de la Palma Africana [2, 3].

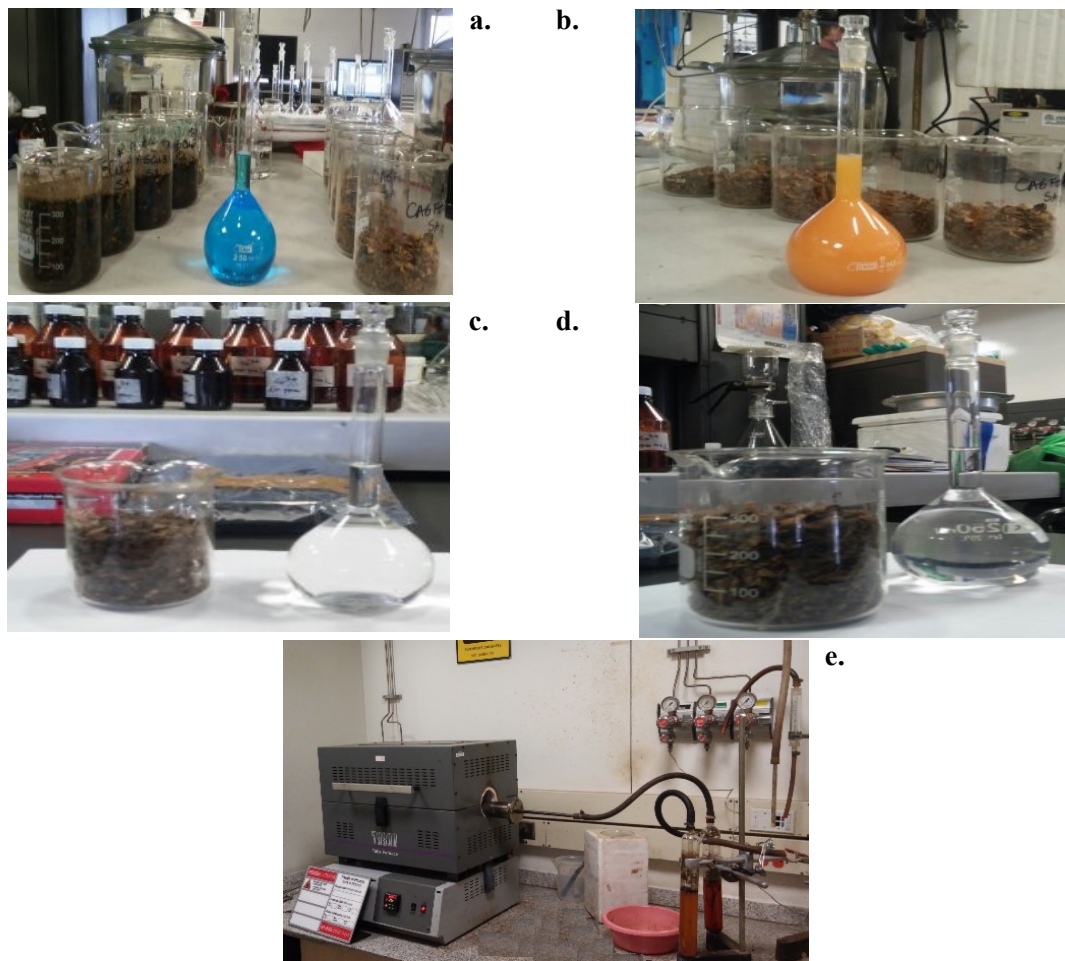


### **2.1.2. Impregnación y carbonización**

Se realizó un pretratamiento al precursor Cuesco de Palma Africana de lavado y secado, posteriormente se trituró en un molino de cuchillas y se realizó una selección mediante un análisis granulométrico con tamices para obtener un tamaño de partícula de 4 mm. Para la impregnación del precursor se realizó en una relación 2 mL de solución /1g precursor. El material se mezcló con soluciones de (MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) de concentraciones 1, 2, 3, 5, 7 % p/v, durante un periodo de 48 horas a 358 K. Dichas condiciones se seleccionaron de acuerdo con trabajos anteriores [2, 4, 5]. Los materiales impregnados se soportaron en una celda de cuarzo y se llevaron a proceso de carbonización en un horno horizontal Carbolite® a un flujo de N<sub>2</sub> de 110 mLmin<sup>-1</sup>, a una velocidad de calentamiento de 5 Kmin<sup>-1</sup> hasta las respectivas temperaturas establecidas entre 973,1073 y 1173 K, para el proceso de activación se realizó una detención isotérmica en esta temperatura durante 6 horas en atmósferas de CO<sub>2</sub>, posteriormente la temperatura se redujo a 673 K durante 2 horas en atmósfera de N<sub>2</sub> para retirar el exceso de CO<sub>2</sub> de los materiales; el proceso de impregnación y el equipo usado para la carbonización se observa en se observa en la Figura 2-2 [6].

Los sólidos se lavaron inicialmente con HCl 0,01 M a 323 K y luego con agua destilada a la misma temperatura hasta pH constante. Finalmente, los materiales se llevaron a secado en una estufa a 383 K por 12 horas y se almacenaron en recipientes de plástico de cierre hermético en atmósfera de nitrógeno. La identificación para cada carbón activado se presenta de acuerdo a la siguiente convención: AC (para todas las muestras de carbón activado) seguidas por las letras Cu, Fe, Mg, Ca (según el agente empleado en la activación) seguido un número 1, 2, 3, 5, 7 que representa la concentración del agente activante empleada en cada caso y finalmente 973, 1073 y 1173 correspondientes a la temperatura de activación en K. De acuerdo con la metodología descrita, se obtuvieron en cada serie con Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5 muestras de carbón activado granular a temperaturas de 973 y 1073 K a 5 diferentes concentraciones para un parcial de **20** muestras, por aparte, se obtuvieron en cada serie activada con MgCl<sub>2</sub> y CaCl<sub>2</sub> 4 muestras de carbón activado granular a temperaturas de 973 y 1073 K a 2 concentraciones diferentes para un parcial de **8** muestras, finalmente se prepararon **5** muestras correspondientes a cada uno de los impregnantes de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> y CaCl<sub>2</sub> a una temperatura de 1173 K, obteniéndose un total de 33 muestras.

**Figura 2 - 2.** Proceso de impregnación con sales metálicas a.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  b.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  c.  $\text{MgCl}_2$  d.  $\text{CaCl}_2$  e. Horno horizontal Carbolite



## 2.2. Caracterización de los carbones obtenidos

### 2.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se basa en la medida de la variación de masa de una muestra cuando se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Cuando un material se calienta o enfría, su estructura y su composición química sufren cambios: fusión, solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, etc. Este análisis se realizó para determinar el comportamiento durante la carbonización de las muestras a tratar en esta investigación. En cada análisis se tomaron 20 mg de la muestra y se sometió a un proceso térmico de calentamiento hasta una temperatura final de 1273 K bajo un flujo de nitrógeno de  $100 \text{ mLmin}^{-1}$  y a una velocidad de

calentamiento de  $10 \text{ Kmin}^{-1}$ , evaluándose la pérdida de masa. Esta determinación se realizó en un equipo HITACHI STA 7200, como se observa en la Figura 2-3 [7].

**Figura 2 - 3.** Equipo TGA- ITACHI STA 7200



### 2.2.2. Análisis Elemental

Esta técnica permitió determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno en un amplio rango de muestras tanto de naturaleza orgánica como inorgánica, que se encuentren en fase líquida o sólida.

El análisis elemental se realizó en un equipo CHNS Analyzer, para lo cual se pesó una masa de carbón activado, este se introdujo en el reactor de combustión, el cual posteriormente se calentó a 1273 K adicionando un pequeño volumen de oxígeno puro de 99.995% (entre 200 y 300 mL) para facilitar la combustión de las muestras. Posteriormente, las muestras se convierten en gases elementales utilizando cobre como agente reductor. Finalmente, los gases pasan a una columna de separación y a un detector de conductividad térmica que permite determinar el contenido de estos elementos.

### 2.2.3. Análisis proximal.

El análisis próximo de los carbones activados se lleva a cabo de acuerdo a las normas ASTM, para cada proceso: determinación de humedad se tuvo en cuenta la norma ASTM 2867-17 (2017), donde se tomó el registro de pérdida de peso a temperatura de 428 K de las muestras y mediante método gravimétrico se realizó el calculo [8]; determinación del contenido de materia volátil se tuvo en cuenta la norma ASTM 5832-98 (2014) y se tomó el registro de pérdida de peso a temperatura de 1223 K [9]; determinación del contenido total de cenizas según la norma ASTM 2866-11 (2018) y se tomó el registro de pérdida de peso a temperatura de 923 K [10]. La determinación del contenido de carbono fijo se calculó por diferencia respecto a los demás ensayos del análisis próximo.

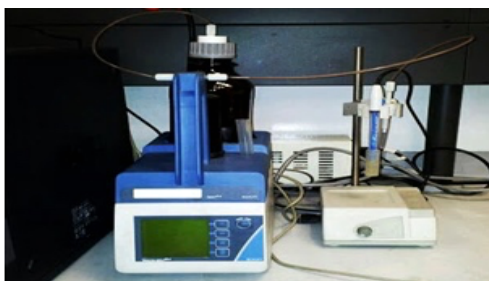
### 2.2.4. Isotermas de adsorción $N_2$ a 77 K

La caracterización textural de los carbones activados se realizó mediante adsorción física de  $N_2$  a 77 K. Las muestras se desgasificaron a 523 K durante 24 horas. Las áreas superficiales aparentes se calcularon a partir del modelo BET [11]. El volumen de microporo  $V_o$  ( $N_2$ ) mediante la aplicación del modelo Dubinin-Radushkevich. 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 se determinó por diferencia [12,13]. La distribución de tamaño de poro se determinó utilizando el modelo de DFT teniendo en cuenta los funcionales NLDFT y QSDFT.

### 2.2.5. Determinación de grupos funcionales

Con el objeto de determinar la cantidad y tipo de grupos oxigenados presentes en la superficie de los carbones activados, las muestras se sumergieron en soluciones de NaOH,  $Na_2CO_3$ , y  $NaHCO_3$  0,1 M. Las bases utilizadas son  $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ , NaOH. De acuerdo con lo descrito por Boehm, los grupos carboxílicos, son valorados por  $NaHCO_3$ , la diferencia entre la acidez valorada por  $NaHCO_3$  y  $Na_2CO_3$  corresponde al contenido en lactonas, y los grupos fenólicos y los grupos carbonilos se obtienen de la diferencia entre la acidez registrada con NaOH y  $Na_2CO_3$ . Finalmente, el ácido clorhídrico permite una estimación de la basicidad total del material. Para llevar a cabo este procedimiento, se tomaron 100 mg del material adsorbente y se sumergieron en 25 mL de la solución, en recipientes plásticos de 50 mL; las soluciones se dejaron a 298 K, con agitación constante; 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 [14].

**Figura 2 - 4.** Titulador Automático



### 2.2.6. Determinación del Punto de carga cero PCC

En este método se tiene en cuenta que al momento de poner en contacto el CA en una solución acuosa, se genera una carga en la superficie del adsorbente debido a la interacción del soluto y las sustancias disueltas en este con los grupos funcionales presentes en la superficie del sólido. Para ello, se pesaron de cada muestra entre un rango de 0,010 a 0,600 g y se colocan en frascos de vidrio de 50 mL con 10 mL de solución de cloruro de sodio, NaCl 0,1 M. Los frascos se mantuvieron en agitación y a temperatura constante de 298 K durante 48 horas, posteriormente se midió el pH de cada una de las soluciones. El punto de carga cero se determina como el pH al cual tiende la curva de pH en función de la masa de la muestra [15,16].

### 2.2.7. Difracción de Rayos X

Esta técnica es importante para esclarecer la estructura de los materiales como lo describen en sus trabajos Hirsh, Diamond y Franklin [17-19]. Yoshizawa y colaboradores [17] han contribuido al estudio del proceso de activación de carbones activados. Ellos emplearon la metodología, ideada por Hirsch y Diamond, de aplicar un análisis de Fourier a los difractogramas de los carbones activados. Mediante la técnica del análisis de Fourier, se estudian los parámetros estructurales del carbón activado, 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 Análisis Generalizado de Carbón por DRX; o bien, STAC-XRD, sigla proveniente del inglés *Standard Analysis of Coal by XRD*, esta última se aplicó al estudio de la activación física de residuos lignocelulósicos, de carbones minerales y a la activación química de carbones de diferentes rangos [19].

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 [19]:

$$S = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda} \quad (2-1)$$

Dónde:

$$I_{002} = \frac{S}{F^2} (I_{Cor} - I_b) \quad (2-2)$$



$I_{cor}$  es definido como la distancia recíproca a partir de los datos de intensidad obtenidos experimentalmente,  $I_b$  es la intensidad de la línea base y  $F$  es el factor atómico de difusión [19]. 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 calculó la distribución del número de capas aromáticas por apilamiento ( $N$ ) y la fracción de estructura apilada ( $P_s$ ).

El análisis que se uso para estimar la distribución de capas aromáticas ( $N$ ) se realizó por medio de la transformada de Fourier:

$$P(u) = 2 \int_0^{\infty} \frac{I_{002} \cos 2\pi us ds}{f^2} \quad (2-3)$$

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 permitió 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  $n$ -imo pico en la transformada, la probabilidad  $f(n)$ , de encontrar un apilamiento dado con  $N$  capas ( $N \geq 2$ ) se estimó así:

$$f(n) = \frac{p(n) - 2p(n+1) + p(n+2)}{p(1) - p(2)} \quad (2-4)$$

La distribución de  $N$  se obtiene, y el valor promedio de  $N$  ( $\bar{N}$ ) se calcula con la ecuación 2-5:

$$\bar{N} = \frac{\sum f(n)}{\sum \frac{f(n)}{n}} \quad (2-5)$$

La fracción de estructura apilada ( $P_s$ ) 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 calculó así:

$$P_s(S) = \frac{SI}{SI(1 - I_{SP}) + I_{SP}} \quad (2-6)$$

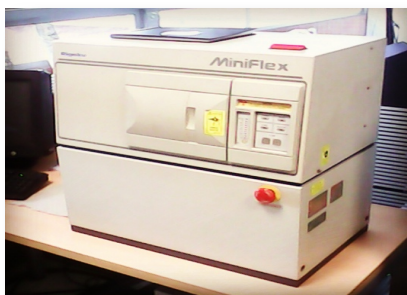
Donde  $SI$  denota la razón de la intensidad en el máximo del pico 002 por encima de la línea base, con respecto a la intensidad total:

$$SI = \frac{I_m - I_a}{I_m} \quad (2-7)$$

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 [19].

La difracción de rayos X de los materiales de carbón activado preparados se tomarán en un difractómetro de Rayos X usando radiación  $CuK\alpha$  a 40 kV y 14 mA. Los carbones activados se maceraron hasta obtener un polvo fino en concordancia con las especificaciones del equipo y la celda utilizada. 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, en la Figura 2-5 se ilustra el equipo en uso para este análisis.

**Figura 2 - 5.** Equipo Difracción de rayos- XRD Rigaku Miniflex.



### **2.2.8. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)**

Para cada uno de los carbones activados se determinó el espectro infrarrojo, para ello se tomaron 0,100 g de cada carbón activado, se trituraron y se mezclaron con bromuro de potasio. 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; el sólido se analizó en una celda reflectancia difusa dado que los materiales de carbono presentan una elevada absorción de la radiación, lo cual obliga a una gran dilución de la muestra al momento de preparar la pastilla con

KBr, que puede producir una pérdida de la intensidad de ciertas bandas. Se empleó un equipo Thermo-Nicolet 6700 FT-IR realizando barrido de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  [20].

**Figura 2 - 6.** Equipo Thermo-Nicolet 6700 FT-IR.



### 2.2.9. Microscopía electrónica de barrido (SEM – EDX)

Mediante la microscopía SEM se puede observar la morfología de los CAs preparados en esta investigación, para ello se seleccionaron los materiales con mayores características texturales para cada impregnante. La espectroscopia EDX permite determinar la composición elemental de las muestras, lo que permite identificar la variación de la composición del material desde sus materiales de partida hasta el material compuesto planteado. El análisis se realizó con un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 600 (Figura 2-7). Las micrografías se tomaron con las siguientes condiciones: alto vacío, rango de magnificación de 100-2000X, se emplearon también varios sistemas de detección: electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE) y detección mixta (MIX) [21].

**Figura 2 - 7.** Equipo FEI Quanta 600.



### 2.3. Calorimetría de inmersión

Las entalpías de inmersión de los sólidos porosos se realizaron en agua y compuestos apolares el benceno (0,33 nm) y diclorometano (0,37 nm), se determinó en un microcalorímetro de conducción de calor de construcción local, que usa como sensores térmicos termopilas de materiales semiconductores y como depósito de calor un bloque de aluminio en el que se inserta una celda en acero inoxidable de 10 mL de capacidad en la que se colocó el solvente [22]. Se pesaron 100 mg del sólido en una ampollita de vidrio que se colocó en la celda calorimétrica y se empezó a capturar el potencial eléctrico por aproximadamente 40 minutos hasta obtener la línea base estable. Seguidamente, se realizó la inmersión de la muestra, se registro el aumento de potencial producto del mojado del sólido, se esperó hasta que se regrese nuevamente a la línea base y se procede a realizar la calibración eléctrica [23]. A todos los CAs se les realizó calorimetría de inmersión en agua y benceno para cuantificar el carácter hidrófobo/hidrófilo.

Durante la determinación de la calorimetría de inmersión, se tiene en cuenta que la energía térmica transferida está asociada con el área bajo la curva calorimétrica  $A_{imm}$ , es decir:

$$Q = \frac{A_{imm}}{R_T} \quad (2-8)$$

El valor de la resistencia térmica  $R_T$  puede determinarse por calibración, al disipar un trabajo eléctrico,  $W_E$  sobre una resistencia que se dispone dentro de la celda calorimétrica, aplicando un voltaje (V) y una intensidad (I) conocida durante un tiempo determinado (t). El trabajo eléctrico aplicado al sistema, puede calcularse a partir de la ecuación (32). Cuando  $R_T$  es lo suficientemente pequeña, el calor total fluye en un breve intervalo de tiempo hacia los alrededores.

$$W_E = \Delta V * I * t \quad (2-9)$$

Adicionalmente, el trabajo eléctrico permite calcular la constante del calorímetro K a partir de la relación entre este y el área bajo el pico producido durante la calibración como se representa en la ecuación (33).

$$K = \frac{W_E}{\int_0^t E_{cal} dt} \quad (2-10)$$

En la ecuación (34), la integral bajo la curva de calibración se denomina área de calibración, es decir:

$$K = \frac{W_E}{A_{cal}} \quad (2-11)$$

La energía térmica que se transfiere en el proceso de inmersión puede obtenerse a partir de la relación entre el área del pico obtenido durante la inmersión y la correspondiente al pico obtenido durante la calibración eléctrica.

$$Q = W_E * \frac{A_{inm}}{A_{cal}} \quad (2-12)$$

Y finalmente, la entalpía de inmersión por unidad de masa de adsorbente es:

$$\Delta H_{inm} = \frac{Q}{g} \quad (2-13)$$

**Figura 2 - 8.** Calorímetro de Conducción de Calor Tipo Calvet.



## 2.4. Isotermas de adsorción CO<sub>2</sub> a 273K

A las muestras que obtuvieron los mayores parámetros texturales se les realizó los estudios de adsorción de dióxido de carbono a baja presión en un instrumento volumétrico de adsorción a 273 K hasta una presión de 1 bar, alcanzando una presión de  $1.35 \times 10^{-6}$  bar en el sistema, estas

muestras previamente se desgasificaron a 523 K durante 24 horas. Para estas determinaciones se empleó un sortómetro automático Autosorb iQ<sub>2</sub> de Quantachrome Instruments como se ilustra en la Figura 2-9.

**Figura 2 - 9.** Equipo para la determinación de Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub>



### 2.4.1. Cinética de adsorción

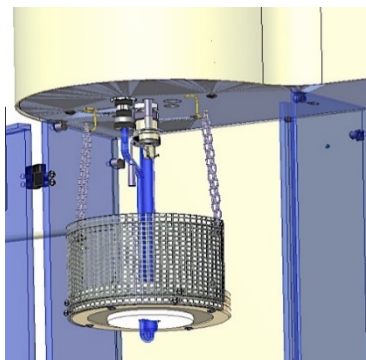
Se determinaron las cinéticas de adsorción de las muestras seleccionadas, estas se realizaron en un equipo sortómetro automático Autosorb iQ<sub>2</sub> de Quantachrome Instruments (Figura 2-4). Se tomó el registro del tiempo de equilibrio en cada punto de la isoterma de CO<sub>2</sub> y estos se usaron junto con las cantidades adsorbidas para los cálculos cinéticos, ajustándose a los modelos establecidos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular. El estudio cinético del proceso de adsorción es un aspecto importante ya que permitió establecer la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente, así como indicar el tiempo en el que se alcanza el equilibrio.

### 2.4.2. Calorimetría adsorción

Los sólidos con mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de cada una de las series se les determinó la entalpía de adsorción y así se evaluó 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 el calor desarrollado para una cantidad adsorbida [24]. Las calorimetrías de adsorción se midieron a temperatura de licuefacción del adsorbato a CO<sub>2</sub> 273 K. Para ello, se utilizó un baño termostataado a dicha temperatura. Se colocaron en contacto con el

sólido con pequeñas dosis graduales de adsorbato. Esto permitió medir la evolución de la energía de interacción frente al cubrimiento. Con el fin de iniciar las mediciones en el microcalorímetro, inicialmente se colocó vacío en todo el sistema de adsorción, incluyendo la muestra sólida bajo estudio, utilizando un sistema de vacío que permita alcanzar por lo menos  $10^{-3}$  Torr. Cuando el sistema alcanzó el nivel de vacío esperado, se hicieron las respectivas inyecciones de gas, esperando el tiempo necesario para el equilibrio entre los componentes del sistema y se registraron simultáneamente los volúmenes de gas adsorbido y el calor que desarrollado cada inyección [25].

**Figura 2 - 10.** Equipo de Calorimetría de adsorción



## 2.5. Bibliografía

- [1]. Rodríguez, B.; M.; Van, H. B. *Desempeño ambiental del sector palmero en Colombia*. Colombia: Fedepalma. 2004.
- [2]. Rufino, J.; Machado, I.; Dias, Y. Determinación de mezclas de suelo estabilizado a partir de recursos de biomasa locales para mejorar la calidad de las viviendas construidas por la población del territorio de Uige, Angola. *Revista ingeniería de construcción*. 2013. **28** 63-80.
- [3]. Gómez, A.; Rincón, S.; Klose, W. *Pirólisis de biomasa: Cuesco de Palma*. Kassel, Alemania: Kassel University Press. 2008.
- [4]. Barroso-Bogeat, A.; Alexandre-Franco, M.; Fernandez-Gonzalez, C. Gomez-Serrano, V. Preparation and Microstructural Characterization of Activated Carbon-Metal Oxide Hybrid Catalysts: New Insights into Reaction Paths. *J. Mater. Sci. Technol.* 2015. **31** 806-814.
- [5]. Vargas, D.; Giraldo, L.; Ladino, Y.; Moreno, J. C. Síntesis y caracterización de monolitos de carbón activado utilizando como precursor cáscara de coco. *Afinidad*. 2009. **66** 38-43.

- [6]. 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** 519–521.
- [7]. Álvarez, P.; Santamaría, R.; Blanco, C.; Granda, M. Thermal degradation of lignocellulosic materials treated with several acids. *J. Anal Appl Pyrol.* 2005. **74** 337-343.
- [8]. ASTM-D 2867-17, Test Methods for Moisture in Activated Carbon. 2017.
- [9]. ASTM D 5832-98 Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activate Carbon. 2014.
- [10]. ASTM D 2866-11 Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. 2018.
- [11]. Brunauer, S.; Emmet, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938. **60** 309–319.
- [12]. Condon, J. B. Measuring the Phisorption Isotherm. En: Surface Area and porosity. Determination by Phisorption. Elsevier, 2006, pp. 29-44.
- [13]. Garrido, J.; Linares-Solano, A.; Martín-Martinez, J. M.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Torregrosa, R. Use of N<sub>2</sub> vs. CO<sub>2</sub> in the Characterization of Activated Carbons. *Langmuir.* 1987. **3** 76-81
- [14]. Sun, C.; Berg, J. C. "A Review of the Different Techniques for Solid Surface Acid-Base Characterization," *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. **105** 151-175
- [15]. Mohamed, F. S.; Khater, W.A.; Mostafa, M. R. Characterization and phenol sorptive properties of carbons activated by sulfuric acid. *Chem. Eng. J.* 2006. **116** 47-52.
- [16]. Boehm, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon.* 2002. **40** 145-149.
- [17]. Diamond, R. X-Ray studies of some carbonized coals. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 1960. **252** 193-223.
- [18]. Hirsch, P. B. X-Ray scattering from coals. *Math Phys Sci.* 1954. **226** 143-169.
- [19]. Yoshizawa, N.; Maruyama, K.; Yamada, Y.; Zielinska, B. M. XRD evaluation of CO<sub>2</sub> activation process of coal and coconut shell based carbons. *Fuel.* 2000. **79** 1461-1466.
- [20]. 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** 67-70.
- [21]. Achaw, O.W. A Study of the Porosity of Activated Carbons Using the Scanning Electron Microscope. En: *Scanning Electron Microscopy.* Rijeka, Croatia. Intech 2012, pp. 473–490



- 
- [22]. Martín, M.J. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante (Publicaciones), Alicante. España. 1988, pp. 27-30.
- [23]. Moreno, J. C., Giraldo, L. Determination of the immersion enthalpy of activated carbon by microcalorimetry of the heat conduction. *Instrum. Sci. Technol.* 2000. **28** 71-178.
- [24]. García, V. Diseño, construcción y puesta a punto de un micro calorímetro de adsorción. Universidad de San Luis. Argentina. Tesis de Maestría. 2009.
- [25]. Garcia, V.; Moreno-Piraján, J. C.; Giraldo-Gutiérrez, L.; Sapag, K.; Zgrablich, G. A new microcalorimeter of adsorption for the determination of differential enthalpies. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2009. **120** 239–245.



### **3. Capítulo 3. Caracterización textural de los carbones activados**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para los parámetros texturales causado por el efecto de los agentes activantes usados en esta investigación (soluciones de  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ). Las características de textura de los carbones activados que se prepararon se obtuvieron mediante diferentes técnicas utilizadas.

#### **3.1. Apariencia de los carbones activados obtenidos**

En la Figura 3-1 se observa el aspecto macroscópico de los carbones activados tipo granular obtenidos en este trabajo teniendo un tamaño de partícula entre 2-4 mm para las 33 muestras preparadas.

**Figura 3 - 1.** Apariencia de los carbones activados obtenidos



##### **3.1.1. Análisis próximo y porcentaje de rendimiento de los carbones activados obtenidos**

En la Tabla 3-1 se presentan los resultados obtenidos para el análisis próximo del material precursor y de los carbones activados obtenidos.

El análisis proximal del Cuesco de Palma Africana evidenció que este precursor presenta un contenido de carbono fijo adecuado del 15%, siendo así un material apropiado para la producción de carbón activados [1]. También es importante mencionar que este precursor es adecuado porque se encuentra en gran cantidad en nuestro país como un residuo agrícola con poco aprovechamiento industrial, la dureza de este material es favorable en el proceso carbonización para la preparación de carbón activado de tipo granular.

Se observa en la Tabla 3-1 que los carbones activados obtenidos presentan un porcentaje de humedad entre 2,06-20,3%, la humedad presente en los sólidos se encuentra relacionado con la capacidad que tienen los carbones activados para establecer interacciones con moléculas de agua, también se encuentra sujeto a la presencia de grupos superficiales del material. Los contenidos de materia volátil presente en las muestras oscilan entre 3,61-29,8%, en casi todas las series preparadas se observa que con el aumento de este parámetro disminuye el rendimiento del proceso dado que hay menor cantidad de masa disponible para la carbonización. El porcentaje de cenizas está entre 4,50-26,7%, es importante resaltar que estos valores son similares con respecto a otros estudios de materiales lignocelulósicos realizados por Vargas, Jagtoyen, Zahangir y colaboradores, en los que se calcula un contenido de cenizas entre 8-26% [2-4]. Estos materiales tienen un contenido de carbono fijo entre 44,0-78,7%, presentando una relación con el porcentaje de rendimiento, ya que entre mayor es el contenido de carbono fijo, el rendimiento del proceso se ve favorecido en cada serie.

La baja presencia de compuestos inorgánicos es viable, ya que estos afectan el proceso de adsorción y por ende las interacciones del carbón activado. Los carbones activados preparados en esta investigación presentan diferentes valores en la determinación del análisis próximo, esto se debe al cambio de los parámetros como lo son el agente activante, la concentración y temperatura de activación de cada serie. Los rendimientos obtenidos en este trabajo se encuentran entre 8,01-49,0% y son semejantes a los alcanzados en trabajos similares a los obtenidos por Guo, Molina, Zuo y colaboradores [5-7]. Se evidencia que los valores obtenidos para el contenido de carbono fijo pueden atribuirse a que durante la activación con las sales activantes de estudio, la pérdida de peso producida durante la impregnación tiene cambios sobre los materiales, ya que una distribución uniforme del activante sobre el precursor hace que el proceso de organización de este sea más eficiente. A medida que aumenta la temperatura de activación del proceso, se evidencian cambios en el análisis próximo de los materiales obtenidos, el parámetro que se observa con el mayor cambio es el contenido de carbono fijo, esto se evidencia para todas las series. La serie que

presenta el mayor porcentaje de carbono fijo fue la activada con  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  a una temperatura de activación de 1073 K, la muestra que presentó el menor contenido fue ACCa2-973, esta también presenta el mayor porcentaje de material volátil de la totalidad de muestras. Por a parte, la serie activada con Mg a 973K presenta el mayor % de cenizas y rendimiento del proceso, la muestra que presenta el menor contenido de cenizas es ACCu3-1073 K; este porcentaje es importante dado el efecto que pueda tener este contenido de compuestos inorgánicos sobre el proceso de adsorción en el carbón activado, puede modificar las interacciones de la superficie del carbón con la molécula que se quiere adsorber.

**Tabla 3 - 1.** Análisis proximal y porcentaje de rendimiento de los carbones activados

a) Cuesco y Muestras activadas con  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Muestra	Análisis proximal (% en peso)				
	%Humedad	%Materia volátil	%Cenizas	%Carbono fijo	Rendimiento (%)
Cuesco	11,0	71,8	1,30	15,7	-
ACCu1-1073	15,3	20,2	8,96	55,6	28,2
ACCu2-1073	17,2	21,1	9,60	52,1	29,3
ACCu3-1073	7,78	9,31	4,50	78,4	25,1
ACCu5-1073	13,4	15,8	7,63	63,3	23,8
ACCu7-1073	17,9	23,8	6,40	51,9	20,6
ACCu1-973	9,87	12,9	6,05	71,2	31,9
ACCu2-973	4,31	11,5	12,9	71,3	32,7
ACCu3-973	7,31	22,0	14,8	55,9	33,6
ACCu5-973	5,25	15,1	14,9	64,7	34,9
ACCu7-973	7,87	12,4	6,84	72,9	38,0

b) Muestras activadas con  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Muestra	Análisis proximal (% en peso)				
	%Humedad	%Materia volátil	%Cenizas	%Carbono fijo	Rendimiento (%)
ACFe1-1073	9,00	11,7	8,49	70,8	30,3
ACFe2-1073	5,26	8,84	8,34	77,6	30,9
ACFe3-1073	8,86	29,8	12,6	48,8	36,2
ACFe5-1073	6,83	19,3	13,8	60,1	33,1
ACFe7-1073	17,4	19,7	7,06	55,9	30,0
ACFe1-973	7,45	9,59	5,41	77,6	35,1
ACFe2-973	11,3	18,8	14,4	55,6	35,4
ACFe3-973	10,9	14,8	8,66	65,7	30,7
ACFe5-973	15,2	18,6	9,52	56,7	42,8
ACFe7-973	8,00	21,4	23,6	47,1	45,6

c) Muestras activadas con CaCl<sub>2</sub>

Muestra	Análisis proximal (% en peso)				
	%Humedad	%Materia volátil	%Cenizas	%Carbono fijo	Rendimiento (%)
ACCa1-1073	9,58	11,5	5,25	73,7	27,6
ACCa2-1073	7,34	11,9	12,2	68,5	32,5
ACCa1-973	2,06	6,16	13,1	78,7	38,2
ACCa2-973	6,46	29,4	20,2	43,9	36,8

d) Muestras activadas con MgCl<sub>2</sub>

Muestra	Análisis proximal (% en peso)				
	%Humedad	%Materia volátil	%Cenizas	%Carbono fijo	Rendimiento (%)
ACMg1-1073	5,74	12,4	9,87	72,0	36,3
ACMg2-1073	6,91	12,5	10,8	69,8	33,0
ACMg1-973	4,78	19,7	26,7	48,8	49,0
ACMg2-973	4,70	24,0	22,1	49,2	38,0

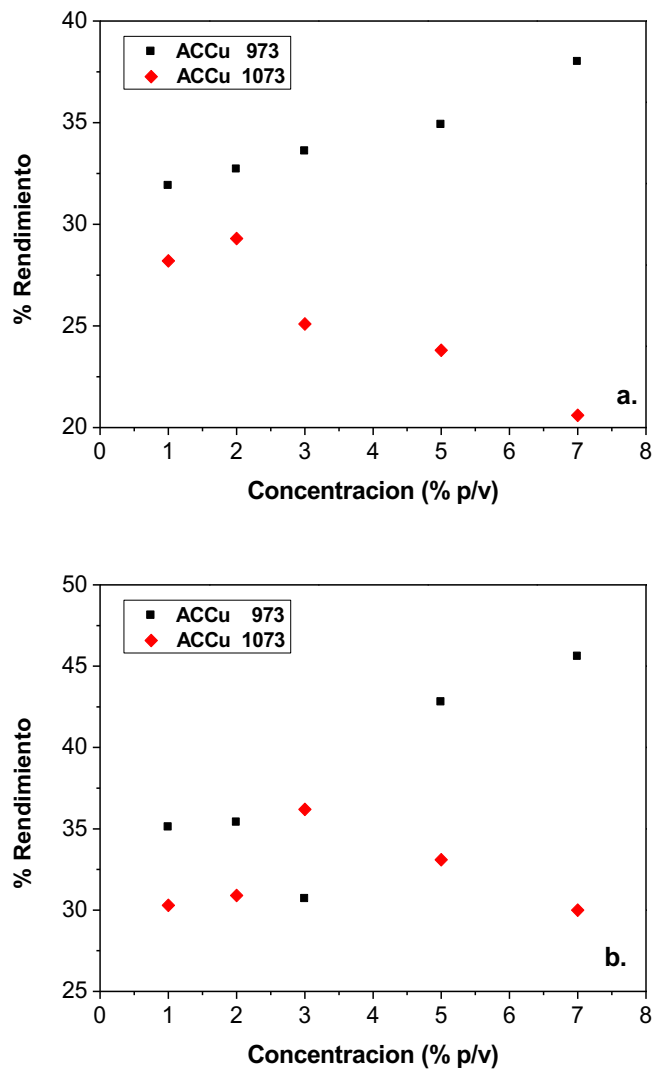
e) Muestras activadas con MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1173 K

Muestra	Análisis proximal (% en peso)				
	%Humedad	%Materia volátil	%Cenizas	%Carbono fijo	Rendimiento (%)
ACCu2-1173	18,4	23,8	10,0	47,8	23,51
ACCa1-1173	20,4	3,61	5,02	71,0	8,01
ACCa2-1173	14,5	16,7	4,81	63,9	21,10
ACMg1-1173	20,2	22,9	6,20	50,6	30,70
ACMg2-1173	20,2	23,1	6,86	49,8	24,20

En la Figura 3-2 se observan los porcentajes de rendimiento de las series activadas con Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a cinco diferentes concentraciones y dos temperaturas de activación 973 y 1073 K, los valores para los dos procesos a 1073 K disminuye con el aumento en la concentración del activante, dicha tendencia puede deberse, probablemente, a que durante la activación con estas sales, la pérdida de peso producida durante la impregnación, la carbonización y la activación a determinada concentración del impregnante ocurre una distribución uniforme del impregnante sobre el precursor haciendo que la dispersión sea homogénea en el interior de las partículas. A mayores concentraciones hay una disminución del rendimiento, ya que el proceso de hidrólisis e hinchamiento se acentúan, de otro lado, la acción catalítica de estos agentes aumenta con la

concentración y por lo tanto hay una mayor cantidad de material que se remueve de la matriz de los carbones activados empezándose a desarrollar mesoporosidad en el material. Para las series activadas a 973 K, se observa que con el aumento de la concentración del activante se genera un mayor rendimiento, lo cual es coherente ya que a menor temperatura la reacción de gasificación no se verá beneficiada y habrá una menor remoción de átomos de carbono del material carbonoso, y por ende una menor producción en la red porosa en el material. También se observa que dichos rendimientos están relacionados con el tipo de agente activante empleado, organizándose de la siguiente manera:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 > \text{MgCl}_2 > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > \text{CaCl}_2$ .

**Figura 3 - 2.** Rendimiento de las series en función de la concentración de los agentes activantes empleados **a.** Muestras activadas con Cu, **b.** Muestras activadas con Fe



### **3.2. Análisis termogravimétrico (TGA)**

La Figura 3-3 presenta el análisis termogravimétrico (TGA) obtenido para el material precursor Cuesco de Palma Africana. Se evidencia 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 destituyen compuestos volátiles, a temperaturas superiores a 473 K se observa un cambio significativo indicando el inicio del proceso de carbonización provocado por el desprendimiento de los compuestos volátiles, en 578 K hay una pérdida de 24,5 % en la masa.

Dentro del rango de las temperaturas entre 473-673 K se establece una pérdida progresiva de los constituyentes del material que se desprenden del precursor. A temperaturas entre 603-723 K se presentan los valores máximos de pérdida de masa, 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, consecuentemente la descomposición por encima de 683 K se atribuye a la degradación de la celulosa y la lignina, principales componentes de los materiales lignocelulósicos [8-10,11] 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. El termograma obtenido en esta investigación es similar al reportado en el estudio de Wan et. Al, que muestran una desvolatilización con una pérdida de peso significativa (60% p/p) en el rango de temperatura de 400 a 500 °C y una pérdida de peso gradual y pronunciada de hasta 900 °C, evidenciado las pérdidas de peso en los rangos similares del determinado en esta investigación [12].

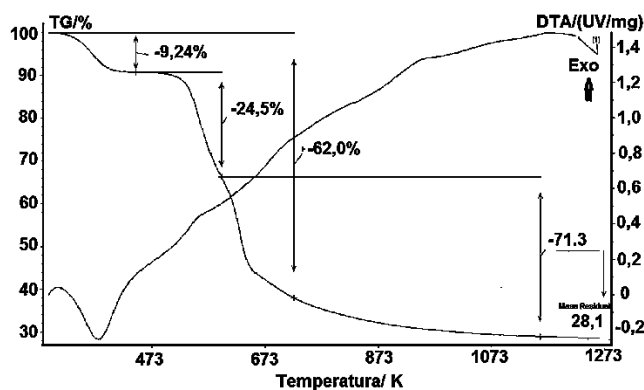
El análisis termogravimétrico se realizó sobre cuatro muestras de carbones activados preparados, uno por cada impregnante usado en este estudio. En la Figura 3-4 se observan los termogramas ACCu5-1073, ACFe7-1073, ACCa1-1073, ACMg2-1073. En las gráficas se pueden observar una pérdida de masa inicial relacionada con la eliminación de agua, el porcentaje de humedad de las muestras se encuentran entre 5,0 a 18,5 %. En general, este contenido se debe principalmente a la



capacidad de los sólidos porosos de retener la humedad del aire en condiciones ambientales. Al realizar este análisis se pudo evidenciar cambios a temperaturas cercanas a 400 K, ninguno de los materiales presentó ningún tipo de cambios o descomposición hasta una temperatura de 1200 K, lo cual es importante ya que no afectaría la estructura a condiciones de altas temperaturas y serían óptimos para realizar el proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> a nivel de escala piloto.

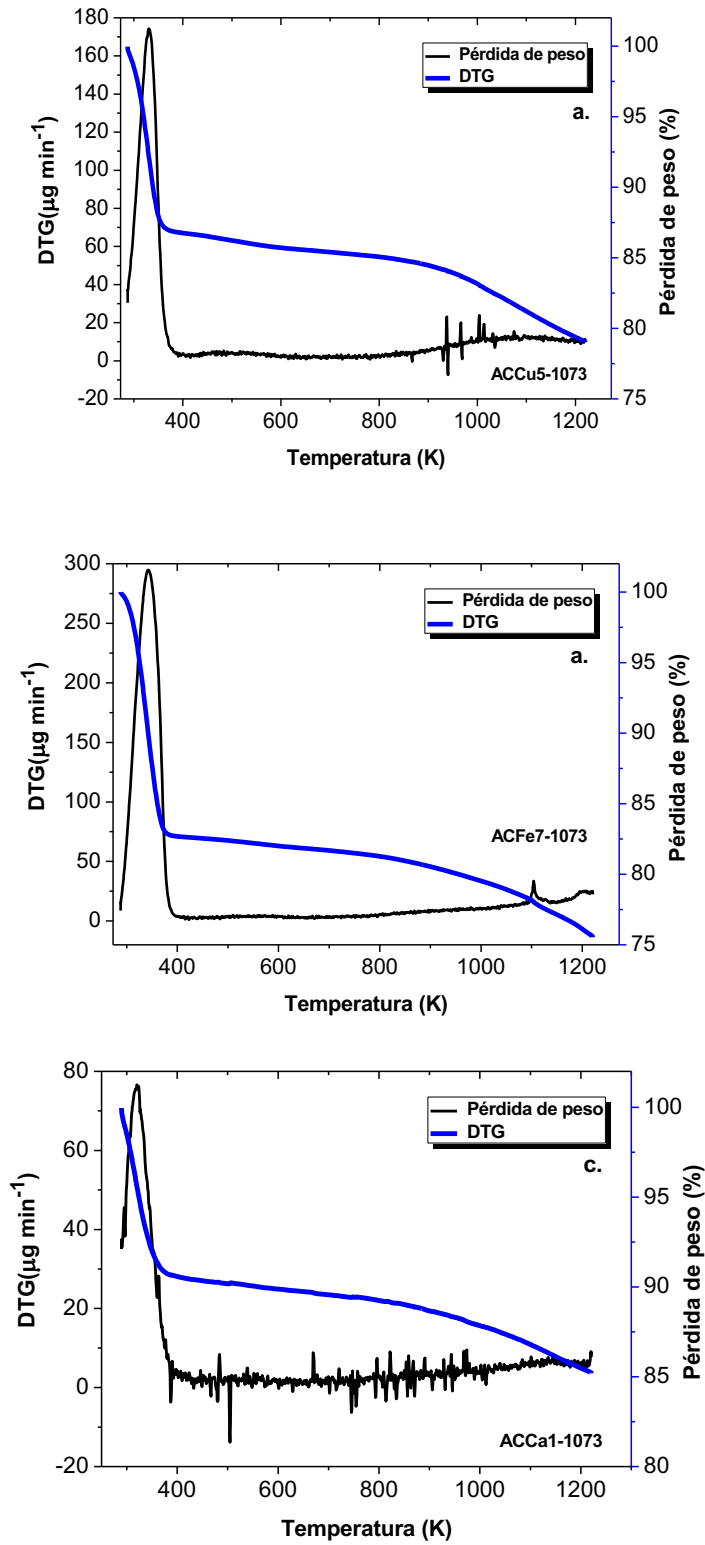
La pérdida de peso entre 350 y 950 K corresponde a la descomposición de fragmentos de anillos aromáticos de enlaces C-O y C-H, esto se observa de igual manera para todas las muestras analizadas la misma proporción de pérdida de peso, la menor perdida se encuentra en la muestra activada con Cu al 5%. Al final de este rango el porcentaje de pérdida de peso para toda la serie se iguala siendo del 25%. Esto se relaciona de acuerdo a la fortaleza de la unión de los grupos oxigenados y los enlaces C-H presentes en las diferentes estructuras. Al final del proceso de pirólisis, los materiales se descomponen de igual forma para todas las muestras independiente de su estructura y se relacionan con los análisis térmicos diferenciales en donde se observan las intensidades de la pérdida de peso para la muestra representativa de cada serie.

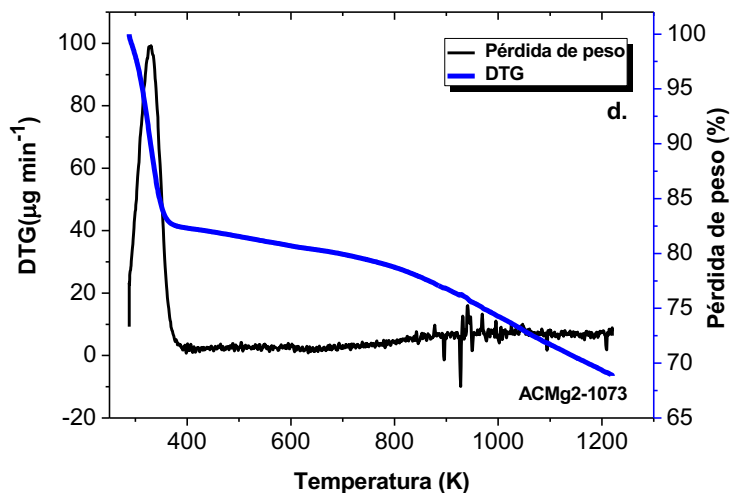
**Figura 3 - 3.** Termograma Cuesco de Palma Africana (*Elaeis Guineensis*)



**Figura 3 - 4.** Termogramas a) ACCu5-1073, b) ACFe7-1073, c) ACC1-1073, d) ACMg2-1073

ACTIVACIÓN QUÍMICA DE CUESCO DE PALMA AFRICANA (*ELAEIS GUINEENSIS*) CON SOLUCIONES DE SALES METÁLICAS EN LA PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS PARA LA ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>





### 3.3. Análisis elemental de los carbones activados

El análisis elemental de los carbones activados evidencia que el tratamiento con las distintas sales metálicas generó efectos sobre el contenido de nitrógeno, carbono, hidrógeno y oxígeno como se pueden apreciar en la Tabla 3-2, mostrando que el de contenido de carbono es mayor en las muestras activadas a una temperatura mayor.

Se presentan en la Tabla 3-2 los resultados del análisis elemental realizado para las muestras de todas las series, en este análisis se cuantifica el contenido de carbono, hidrogeno, oxígeno y nitrógeno en los materiales, encontrando un contenido entre 57,9-83,7%, 0,25-4,04%, 13,2-41,5% y 0,10-2,29, respectivamente, el contenido de azufre no se determina, ya que su presencia en la biomasa es despreciable. Los resultados obtenidos son similares a los reportados por Hidayu y Muda, donde el contenido de carbono, hidrogeno, oxígeno y nitrógeno se encuentra entre 75-85%, 1,1-3,3%, 13,9-21,7% y 0,02-0,05, respectivamente [13]. Se observa una concordancia entre los resultados obtenidos y los obtenidos del análisis proximal, ya que las dos metodologías experimentales presentan tendencias similares.

Con el tratamiento a alta temperatura se remueven una gran cantidad de grupos oxigenados de la superficie de los materiales, esto se observa con la disminución del contenido de oxígeno, mostrando que la serie que tiene el menor contenido de oxígeno fue la serie activada con Fe a 973K, también se puede observar que el contenido de carbono en las muestras se incrementa en el orden:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2$ . El contenido de nitrogeno presenta un aumento, principalmente en la serie activada con Mg a 1073K, esto sería de utilidad con el objetivo de

mejorar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los sólidos; mientras que la serie que presenta en menor contenido de nitrógeno corresponde a la activada a 1173 K, así mismo el contenido de hidrógeno aumenta con el aumento del contenido de nitrógeno de los materiales, este comportamiento probablemente puede deberse a la formación de grupos N-H [13].

En la Tabla 3-2 d y c, se observa diferencias en el contenido de carbono de las muestras impregnadas con la sal de Ca y Mg mostrando un contenido más alto en las muestras impregnadas con calcio tanto para las muestras activadas a 1073 y 973 K, esta tendencia es similar para el contenido de nitrógeno, lo cual beneficia el proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> por un mayor contenido de grupos superficiales nitrogenados que tienen mayor afinidad hacia la molécula a adsorber; también se debe tener en cuenta que a una menor temperatura el efecto catalítico es menor generando alquitranes pesados que actúan como aglomerantes disminuyendo la salida de materia volátil y aumentando así el rendimiento del proceso [5]. Es recomendable que los carbones activados presenten bajos contenidos en compuestos inorgánicos, ya que estos afectan el proceso de adsorción y por lo tanto la efectividad del carbón en aplicaciones específicas a realizar.

**Tabla 3 - 2.** Análisis elemental de las muestras obtenidas.

a) Muestras activadas con Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Muestra	Análisis Elemental %			
	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
<b>ACCu1-1073</b>	82,4	1,57	15,2	0,89
<b>ACCu2-1073</b>	82,3	1,13	14,8	1,73
<b>ACCu3-1073</b>	79,9	1,21	17,4	1,39
<b>ACCu5-1073</b>	77,9	0,92	19,9	1,11
<b>ACCu7-1073</b>	79,1	0,58	18,5	1,85
<b>ACCu1-973</b>	82,4	2,32	13,9	1,32
<b>ACCu2-973</b>	77,9	1,75	19,4	0,95
<b>ACCu3-973</b>	78,8	1,96	17,6	1,66
<b>ACCu5-973</b>	70,9	3,26	24,0	1,81
<b>ACCu7-973</b>	72,7	3,06	22,6	1,63

b) Muestras activadas con  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Muestra	Análisis Elemental %			
	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
ACFe1-1073	81,7	0,87	16,3	1,12
ACFe2-1073	83,7	0,77	14,6	0,94
ACFe3-1073	79,6	1,64	17,3	1,46
ACFe5-1073	81,3	1,65	17,0	1,03
ACFe7-1073	82,1	1,14	15,5	1,19
ACFe1-973	83,7	1,56	13,2	1,54
ACFe2-973	79,9	2,15	16,8	1,10
ACFe3-973	81,3	1,24	16,5	1,00
ACFe5-973	63,5	4,04	31,3	1,20
ACFe7-973	67,2	3,31	27,9	1,63

c) Muestras activadas con  $\text{CaCl}_2$

Muestra	Análisis Elemental %			
	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
ACCa1-1073	80,3	0,35	17,6	1,82
ACCa2-1073	79,4	2,18	16,9	1,58
ACCa1-973	79,2	2,08	17,2	1,54
ACCa2-973	77,8	2,51	18,4	1,28

d) Muestras activadas con  $\text{MgCl}_2$

Muestra	Análisis Elemental %			
	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
ACMg1-1073	72,8	2,61	22,4	2,23
ACMg2-1073	75,8	0,97	21,4	1,88
ACMg1-973	76,5	2,60	18,9	1,89
ACMg2-973	76,4	2,77	19,5	1,33

e) Muestras activadas con  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1173 K

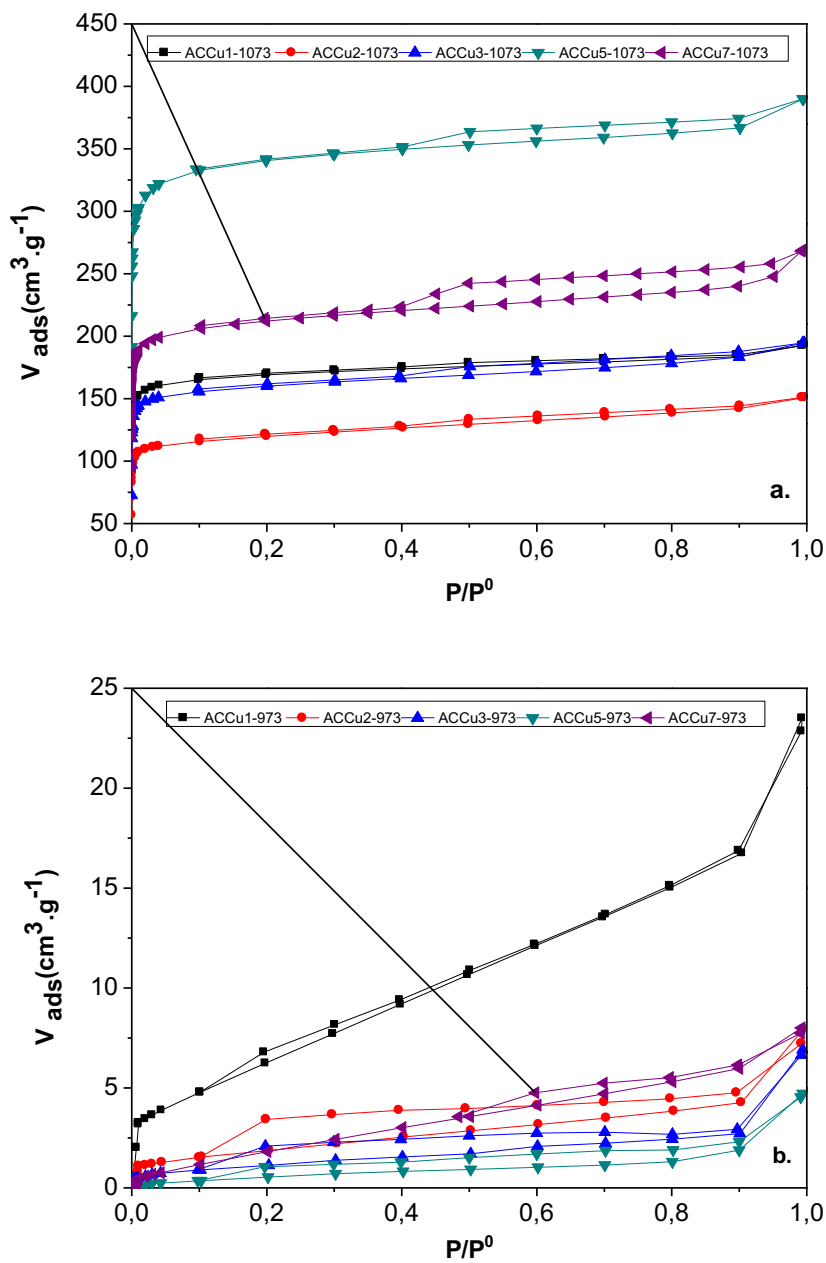
Muestra	Análisis Elemental %			
	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno
ACCu2-1173	71,9	0,30	27,6	0,20
ACCa1-1173	57,9	0,25	41,5	0,39
ACCa2-1173	74,3	0,42	25,1	0,23
ACMg1-1173	60,0	0,34	39,5	0,10
ACMg2-1173	74,3	0,42	25,1	0,23

### **3.4. Adsorción de Gases**

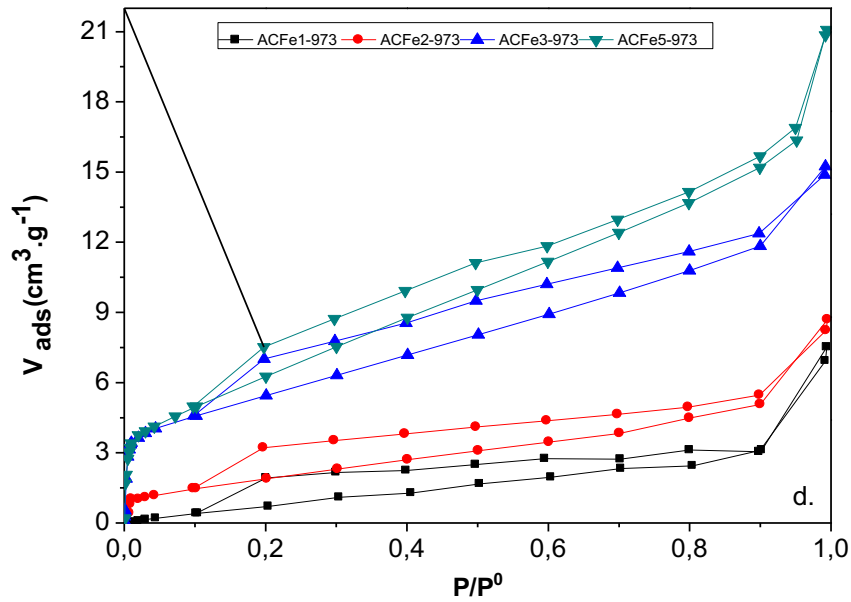
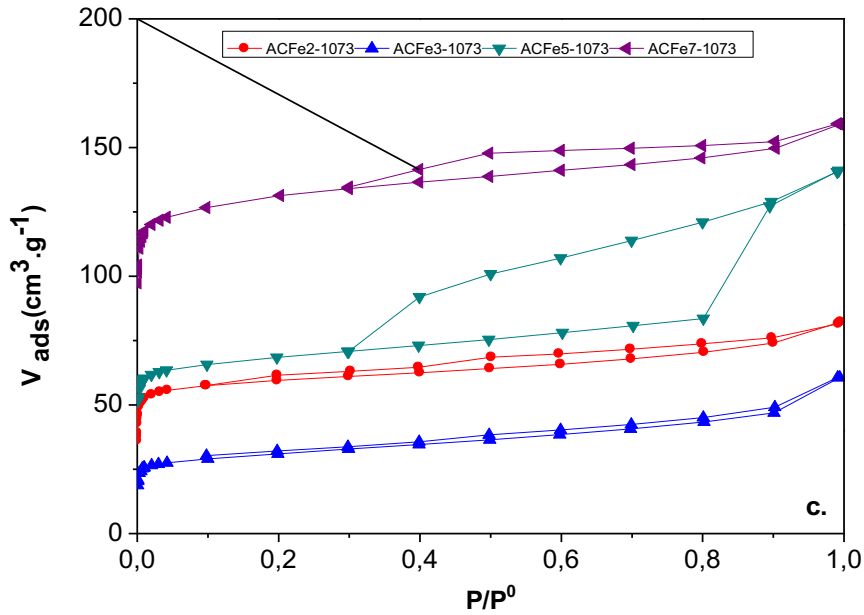
En la Figura 3-5 se presentan las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> para todas las series de carbones activados preparados en este estudio. Se obtienen sólidos micro-mesoporosos, representados por isotermas tipo II con ciclos de histéresis H4 que se caracterizan por no presentar una pendiente pronunciada en la rama de adsorción a presiones altas, lo cual genera un bucle pequeño y ramas de adsorción-desorción casi horizontales, con poros de forma ranura, de acuerdo con la última clasificación de la IUPAC y lo expuesto por otros autores [14-17], la isoterma presenta una etapa inicial con adsorción en monocapa-multicapa en las paredes de los microporos y mesoporos, seguida de una etapa que presenta un cambio en la tendencia de adsorción de nitrógeno, este cambio se relaciona con la condensación capilar del adsorbato en los mesoporos.

Se evidencia el aumento en los parámetros texturales con el aumento de la temperatura a 1173 K, los medios experimentales de impregnación y carbonización empleados permiten obtener diferentes tipos de sólidos, las series con la menor capacidad de adsorción de nitrógeno fueron las activadas con las sales de Cu y Fe a 973 K; un comportamiento opuesto se observa en las muestras que fueron activadas con Cu, Fe, Ca y Mg a 1073 y 1173 K, como se indica en las Figuras 3-5 b y d; a menor temperatura en el proceso de activación se hace menor y se obtienen sólidos porosos con valores para los parámetros texturales menores, con capacidades de adsorción de N<sub>2</sub> bajas, indicando la alta influencia de la temperatura en el proceso de activación con las sales que se emplean en esta investigación. De todos los análisis, hubo 3 muestras en las que no se obtiene una adsorción de nitrógeno apreciable correspondientes a ACFe1-1073, ACFe7-973, ACMg1-973, por tanto, no se forma estructura porosa en estos materiales, esto se puede deber que a estas concentraciones y/o temperaturas de activación no son adecuadas para la formación de red en los materiales adsorbentes a preparar. En la Figura 3-5 g, se observa la serie con las mayores capacidades de adsorción de nitrógeno, esto se evidencia en el tipo de isotermas obtenidas, siendo una combinación de isotermas tipo I y II, características de sólidos con alta microporosidad, que se evidencia en todas las isotermas, un pequeño ciclo de histéresis formado por las ramas de adsorción y desorción a presiones relativas superiores a 0.35 [17], suponiendo que puedan ser sólidos adecuados para el proceso de adsorción de la molécula de interés de este estudio que es el CO<sub>2</sub>.

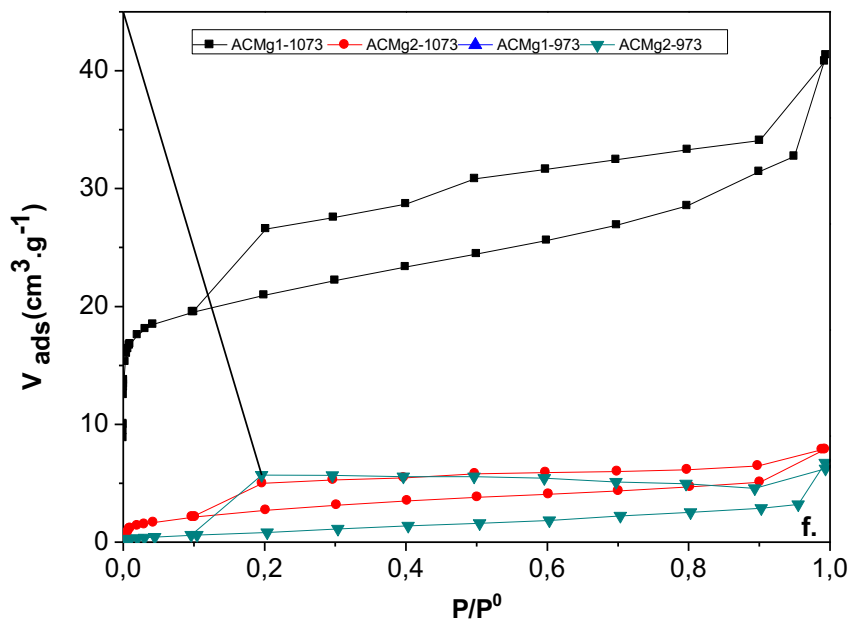
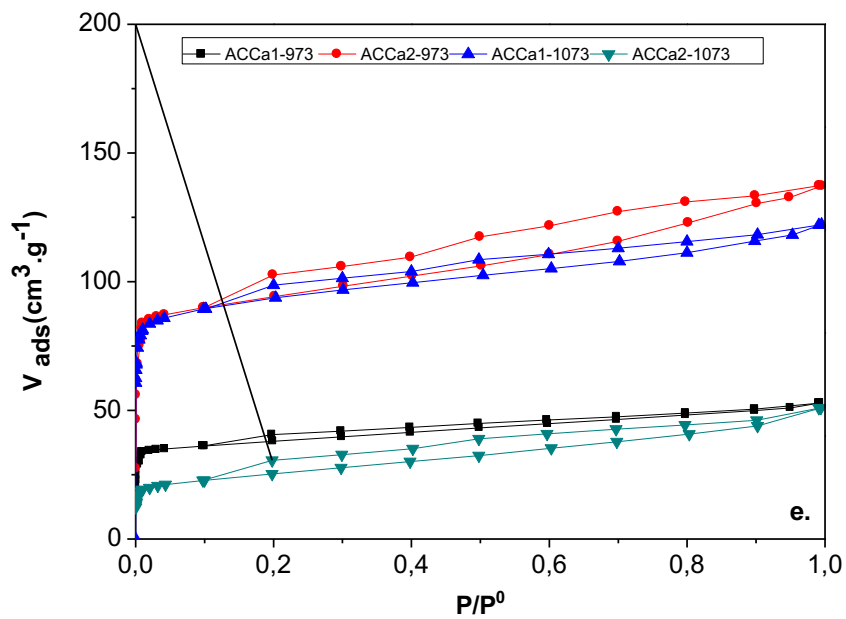
**Figura 3 - 5.** Isotermas de adsorción de Nitrógeno para la serie de muestras obtenidas a)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1073 K, b)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 973 K, c)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  a 1073 K, d)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  a 973 K, e)  $\text{CaCl}_2$  a 973 y 1073 K, f)  $\text{MgCl}_2$  a 973 y 1073 K, g)  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1173 K

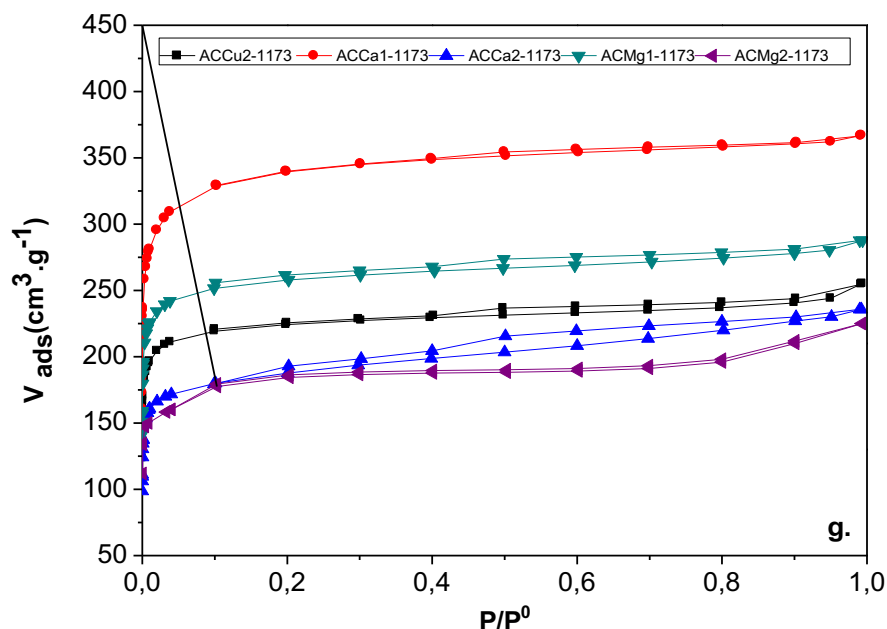


ACTIVACIÓN QUÍMICA DE CUESCO DE PALMA AFRICANA (*ELAEIS GUINEENSIS*) CON SOLUCIONES DE SALES METÁLICAS EN LA PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS PARA LA ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>









La Tabla 3-3 presenta las características texturales de los carbones activados obtenidos, se reporta el área superficial aparente ( $S_{BET}$ ), el volumen total específico de poro ( $V_{0,99}$ ), el volumen específico de microporo ( $V_0$ ), el volumen específico de mesoporo ( $V_{meso}=V_T-V_0$ ) y la energía característica de adsorción ( $E_0$ ); el área BET se encuentra entre 3-1361  $m^2g^{-1}$ , el volumen de microporo y la energía característica de adsorción para esta serie se determinaron mediante el modelo de Dubinin-Radushkevich con valores entre 0,01-0,51  $cm^3g^{-1}$  y 5,62-19,9  $kJmol^{-1}$  respectivamente.

Los resultados muestran que existe una correlación con los valores del área superficial, ya que los sólidos que presentaron mayor volumen de microporo tienen los mayores valores de área BET; estos resultados son comparables con los reportados en otras investigaciones donde obtienen carbones activados a partir del mismo precursor lignocelulosicos e impregnados con sales metálicas mediante reacciones de gasificación obteniendo valores de áreas entre 433-1253  $m^2g^{-1}$  y volúmenes de poro entre 0,35-0,70  $cm^3g^{-1}$  según lo reportado por Hidayu y Muda; otras investigaciones trabajaron con materiales lignocelulosicos similares obteniendo valores de áreas entre 228-2410  $m^2g^{-1}$  [13, 18-22].

La diferencia en las características texturales que se encuentran entre los sólidos obtenidos muestra que el cambio en la concentración del agente activante tiene un efecto en el proceso que genera porosidad en el precursor. El carbón activado que presenta los mayores valores de área superficial

y volumen de microporo corresponde a la muestra ACCu5-1073 con valores de  $1361 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y  $0.51 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , respectivamente. Cuando los carbones activados se impregnan con estas sales metálicas, en algunos casos el volumen de poros de las muestras disminuye, esto indica que el proceso de impregnación permite colocar las partículas metálicas en la parte más interna de los poros, bloqueando algo de microporosidad dentro del material [20]. Para todos los materiales preparados el valor de la constante C es positiva (es decir, cualquier intersección negativa indica que se está fuera del rango válido para la ecuación BET) y la aplicación de la ecuación BET debe limitarse al rango donde el término  $[V(1-p/p^0)]$  aumenta continuamente con  $p/p^0$ .

Otro parámetro de importancia es el estudio de las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato es el relacionado con la energía característica de adsorción, el cual se determinó a partir del modelo de Dubinin-Radushkevich (DR) que no tiene en cuenta la heterogeneidad energética de la superficie, se observa que existe correlación ya que las muestras que tienen los mayores parámetros texturales son los que tienen mayor energía características de adsorción. En la Tabla 3-3 se evidencia el valor más alto de este parámetro para la muestra ACCu5-1073 correspondiente al sólido con la mayor área superficial.

**Tabla 3 - 3.** Parámetros texturales de los carbones activados, obtenidos de la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K

a) Muestras activadas con  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Adsorción $\text{N}_2$ 77 K					
Muestra	$S_{\text{BET}}^*$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V_0$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{0,99}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$E_0$ ( $\text{kJmol}^{-1}$ )
ACCu1-1073	679 (C+)	0,26	0,04	0,30	19,8
ACCu2-1073	473 (C+)	0,18	0,05	0,23	15,6
ACCu3-1073	638 (C+)	0,24	0,06	0,30	17,5
ACCu5-1073	1361 (C+)	0,51	0,09	0,60	19,9
ACCu7-1073	758 (C+)	0,33	0,09	0,42	16,4
ACCu1-973	27 (C+)	0,01	0,02	0,03	6,96
ACCu2-973	7 (C+)	0,04	0,06	0,01	7,77
ACCu3-973	5 (C+)	0,02	0,01	0,03	7,31
ACCu5-973	3 (C+)	0,01	0,01	0,02	5,62
ACCu7-973	12 (C+)	0,05	0,03	0,08	5,37

\*Valor corregido en el rango óptimo  $p/p^0$  [17]

b) Muestras activadas con Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

<b>Adsorción N<sub>2</sub> 77 K</b>					
<b>Muestra</b>	<b>S<sub>BET</sub>* (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>O</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>meso</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>0,99</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>E<sub>O</sub> (kJmol<sup>-1</sup>)</b>
<b>ACFe1-1073</b>	-	-	-	-	-
<b>ACFe2-1073</b>	234 (C+)	0,11	0,02	0,13	16,1
<b>ACFe3-1073</b>	116 (C+)	0,05	0,03	0,08	11,1
<b>ACFe5-1073</b>	267 (C+)	0,11	0,10	0,21	14,4
<b>ACFe7-1073</b>	518 (C+)	0,21	0,04	0,25	16,4
<b>ACFe1-973</b>	5 (C+)	0,02	0,06	0,08	4,37
<b>ACFe2-973</b>	7 (C+)	0,04	0,03	0,07	7,10
<b>ACFe3-973</b>	19 (C+)	0,01	0,01	0,02	8,64
<b>ACFe5-973</b>	22 (C+)	0,08	0,01	0,09	12,9
<b>ACFe7-973</b>	-	-	-	-	-

\*Valor corregido en el rango óptimo p/p<sup>0</sup> [17]

c) Muestras activadas con CaCl<sub>2</sub>

<b>Adsorción N<sub>2</sub> 77 K</b>					
<b>Muestra</b>	<b>S<sub>BET</sub>* (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>O</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>meso</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>0,99</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>E<sub>O</sub> (kJmol<sup>-1</sup>)</b>
<b>ACCa1-1073</b>	361(C+)	0,15	0,04	0,19	13,8
<b>ACCa2-1073</b>	90 (C+)	0,05	0,03	0,08	8,84
<b>ACCa1-973</b>	150 (C+)	0,06	0,02	0,08	16,7
<b>ACCa2-973</b>	374 (C+)	0,16	0,05	0,21	13,3

\*Valor corregido en el rango óptimo p/p<sup>0</sup> [17]

d) Muestras activadas con MgCl<sub>2</sub>

<b>Adsorción N<sub>2</sub> 77 K</b>					
<b>Muestra</b>	<b>S<sub>BET</sub>* (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>O</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>meso</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>0,99</sub> (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>E<sub>O</sub> (kJmol<sup>-1</sup>)</b>
<b>ACMg1-1073</b>	78(C+)	0,03	0,03	0,06	18,4
<b>ACMg2-1073</b>	10(C+)	0,05	0,04	0,09	7,27
<b>ACMg1-973</b>	-	-	-	-	-
<b>ACMg2-973</b>	4(C+)	0,04	0,03	0,07	7,10

\*Valor corregido en el rango óptimo p/p<sup>0</sup> [17]

e) Muestras activadas con  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1173 K

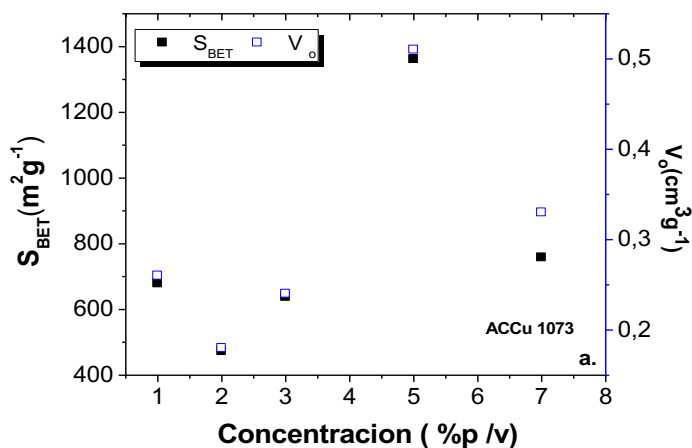
Adsorción $\text{N}_2$ 77 K					
Muestra	$S_{\text{BET}}^*$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V_0$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{0,99}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$E_0$ ( $\text{kJmol}^{-1}$ )
ACCu2-1173	895 (C+)	0,34	0,03	0,37	20,4
ACCa1-1173	1319 (C+)	0,49	0,06	0,55	17,2
ACCa2-1173	726 (C+)	0,28	0,06	0,34	14,3
ACMg1-1173	1025 (C+)	0,39	0,03	0,42	19,7
ACMg2-1173	706 (C+)	0,29	0,01	0,30	16,8

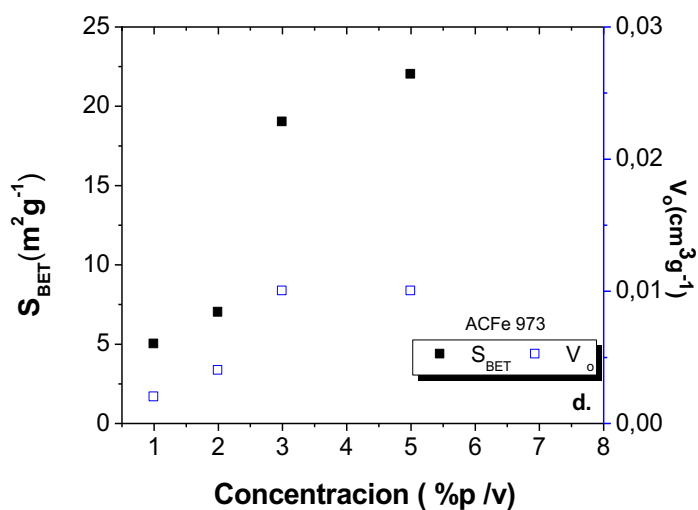
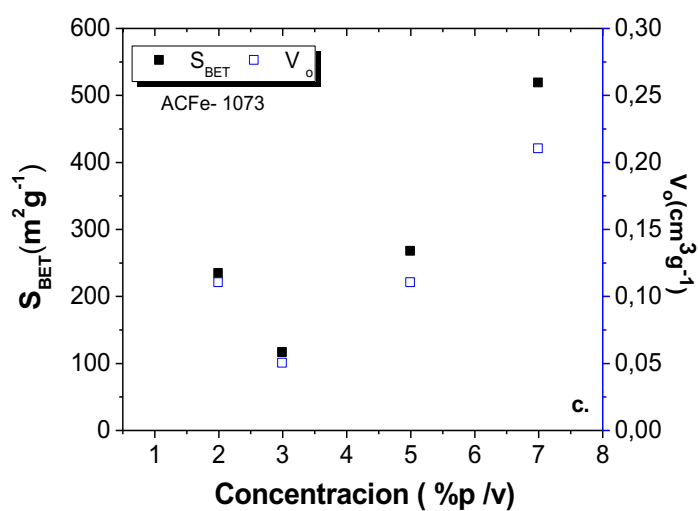
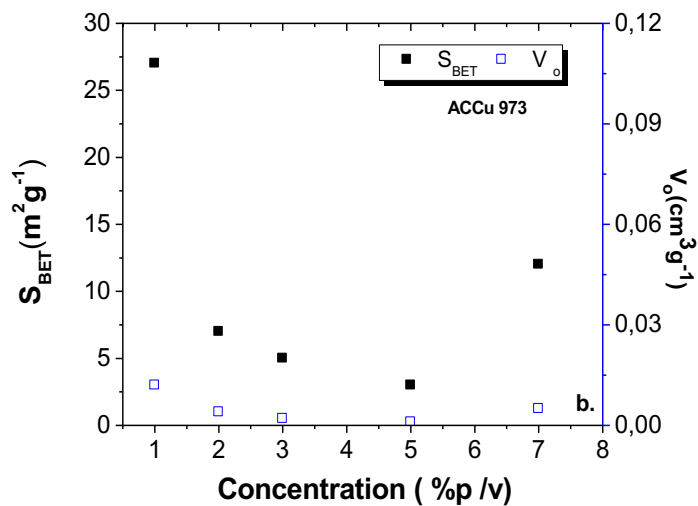
\*Valor corregido en el rango óptimo  $p/p^0$  [17]

### 3.4.1. Efecto de los agentes activantes sobre los parámetros texturales.

En la Figura 3-6 se presentan las relaciones entre el área superficial y el volumen de poro para los carbones activados obtenidos en función de la concentración del agente activante, este análisis se realizó para las series activadas con sales de Cu y Fe a cinco distintas concentraciones y dos distintas temperaturas de activación. En la Figura 3-6 se muestran los carbones activados con cobre a las dos temperaturas de activación de 973 y 1073K, se evidencia que a medida que aumenta la concentración del impregnante, disminuyen los parámetros excepto a la concentración de 5%; esta se ve favorecida ya que presenta el mayor parámetro textural obteniendo en esta investigación, caso contrario sucede con las muestras activadas con Fe dado que a medida que aumenta la concentración aumenta paulatinamente sus parámetros texturales, sin superar los valores obtenidos con la sal de cobre.

**Figura 3 - 6.** Progreso del volumen de microporo y área superficial con la concentración de agente activante a) ACCu1073, b) ACCu973 c) ACFe1073, d) ACFe973.





### 3.4.2. Distribuciones de tamaño poro

Se calcularon las distribuciones de tamaño de poro (PSDs) de los carbones activados con los datos experimentales obtenidos de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Para esta determinación se empleó el modelo de DFT (*Density functional theory*) [23]. Se calcularon las distribuciones de tamaño de poro (PSDs) de ocho carbones activados que presentaron los mayores parámetros texturales de este estudio. En la Tabla 3-4 se obtuvieron los valores de los porcentajes de los errores promedio para las muestras activadas con las sales de Cu y Fe a 973 y 1073 K, los resultados muestran un mejor ajuste de los datos experimentales al modelo QSDFT (*Quenched Solid Density Functional Theory*) que describe un sistema poroso combinado (ranura y cilíndrico) con un porcentaje de error promedio entre 0,032-14,157 % frente a 0.058-15,921% calculado para el modelo NLDFT (*Non-Local Density Functional Theory*).

**Tabla 3 - 4.** Comparación del error promedio de ajuste (%) isoterma modelada vs. isoterma experimental, en diferentes formas de poro (rendija, cilíndrico y combinado) para superficies homogéneas (NLDFT) y superficies rugosas o heterogéneas (QSDFT).

NLDFT			
Muestra	Poro Rendija [%]	Poro Cilíndrico [%]	Poro Combinado [%]
ACCu1-1073	0,614	0,374	0,150
ACCu2-1073	0,761	0,416	0,245
ACCu3-1073	0,643	0,723	0,157
ACCu5-1073	0,642	0,192	0,151
ACCu7-1073	0,424	0,370	0,274
QSDFT			
Muestra	Poro Rendija [%]	Poro Cilíndrico [%]	Poro Combinado [%]
ACCu1-1073	0,076	0,058	0,034
ACCu2-1073	0,195	0,214	0,131
ACCu3-1073	0,165	0,389	0,104
ACCu5-1073	0,102	0,058	0,053
ACCu7-1073	0,220	0,229	0,157
NLDFT			
Muestra	Poro Rendija [%]	Poro Cilíndrico [%]	Poro Combinado [%]
ACCu1-973	2,926	3,355	2,647
ACCu2-973	3,978	5,442	3,257
ACCu3-973	3,676	4,821	3,041

**ACTIVACIÓN QUÍMICA DE CUESCO DE PALMA AFRICANA (*ELAEIS GUINEENSIS*) CON SOLUCIONES DE SALES METÁLICAS EN LA PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS PARA LA ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>**

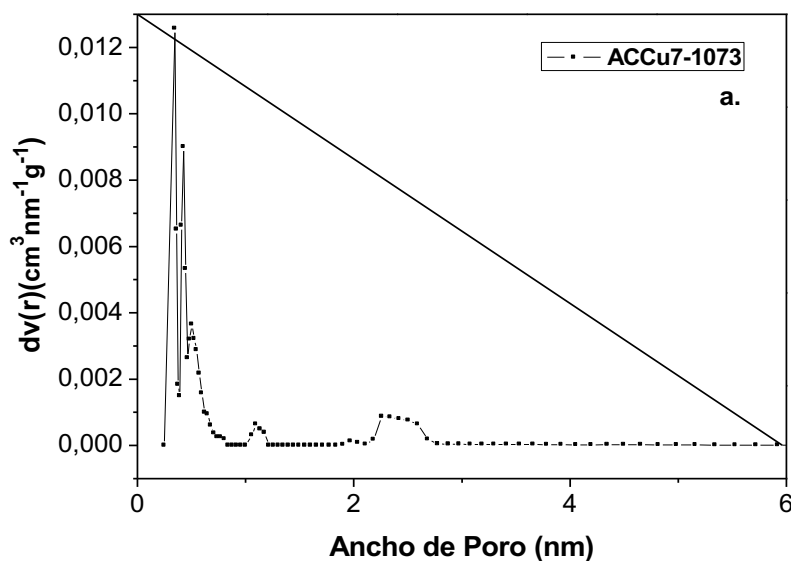
ACCu5-973	5,400	6,506	5,083
ACCu7-973	19,373	15,921	14,590
<b>QSDF</b>			
<b>Muestra</b>	<b>Poros Rendija [%]</b>	<b>Poros Cilíndrico [%]</b>	<b>Poros Combinado [%]</b>
ACCu1-973	2,647	3,355	2,926
ACCu2-973	3,978	5,442	3,257
ACCu3-973	3,676	4,821	3,041
ACCu5-973	5,083	6,506	5,400
ACCu7-973	13,373	11,921	9,950
<b>NLDF</b>			
<b>Muestra</b>	<b>Poros Rendija [%]</b>	<b>Poros Cilíndrico [%]</b>	<b>Poros Combinado [%]</b>
ACFe2-1073	0,658	0,271	0,263
ACFe3-1073	0,340	0,952	0,942
ACFe5-1073	1,665	1,274	1,179
ACFe7-1073	0,196	0,188	0,175
<b>QSDF</b>			
<b>Muestra</b>	<b>Poros Rendija [%]</b>	<b>Poros Cilíndrico [%]</b>	<b>Poros Combinado [%]</b>
ACFe2-1073	0,220	0,115	0,110
ACFe3-1073	0,459	0,233	0,199
ACFe5-1073	1,471	2,416	2,356
ACFe7-1073	0,169	0,174	0,152
<b>NLDF</b>			
<b>Muestra</b>	<b>Poros Rendija [%]</b>	<b>Poros Cilíndrico [%]</b>	<b>Poros Combinado [%]</b>
ACFe1-973	6,266	6,469	6,060
ACFe2-973	8,436	6,343	5,667
ACFe3-973	6,530	3,944	3,387
ACFe5-973	7,843	5,876	4,981
<b>QSDF</b>			
<b>Muestra</b>	<b>Poros Rendija [%]</b>	<b>Poros Cilíndrico [%]</b>	<b>Poros Combinado [%]</b>
ACFe1-973	5,340	6,946	5,307
ACFe2-973	4,413	5,740	4,130
ACFe3-973	2,767	3,526	2,610
ACFe5-973	3,780	3,128	2,459
<b>NLDF</b>			
<b>Muestra</b>	<b>Poros Rendija [%]</b>	<b>Poros Cilíndrico [%]</b>	<b>Poros Combinado [%]</b>
ACCu2-1173	0,708	1,618	0,256
ACCa1-1173	0,869	0,171	0,071
ACCa2-1173	2,772	5,050	1,129
ACMg1-1173	0,757	1,764	0,354
ACMg2-1173	10,678	11,034	11,022

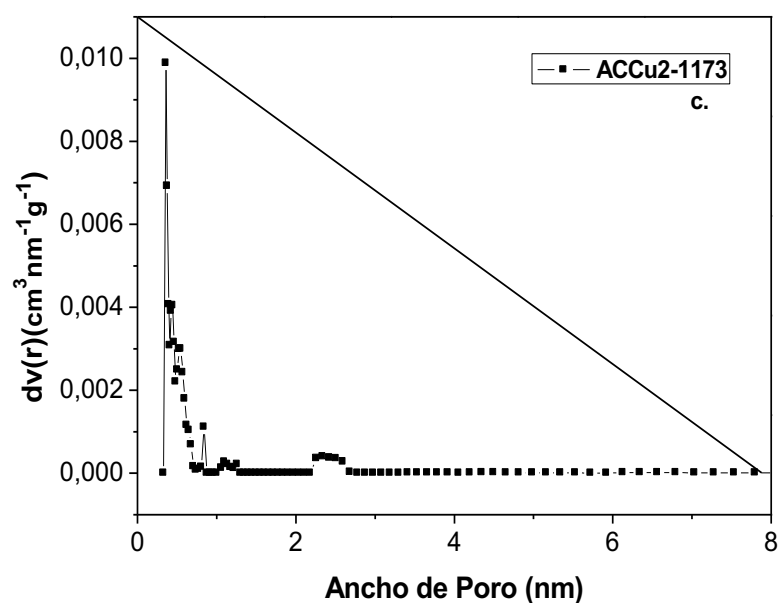
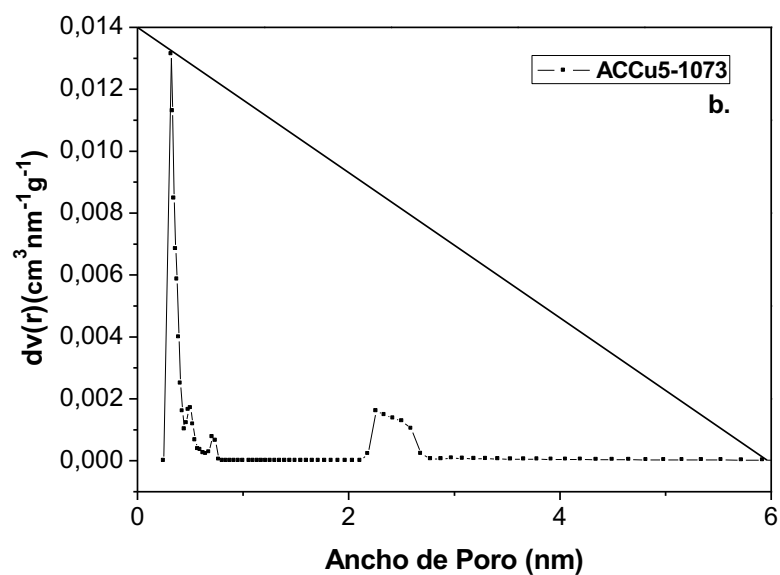


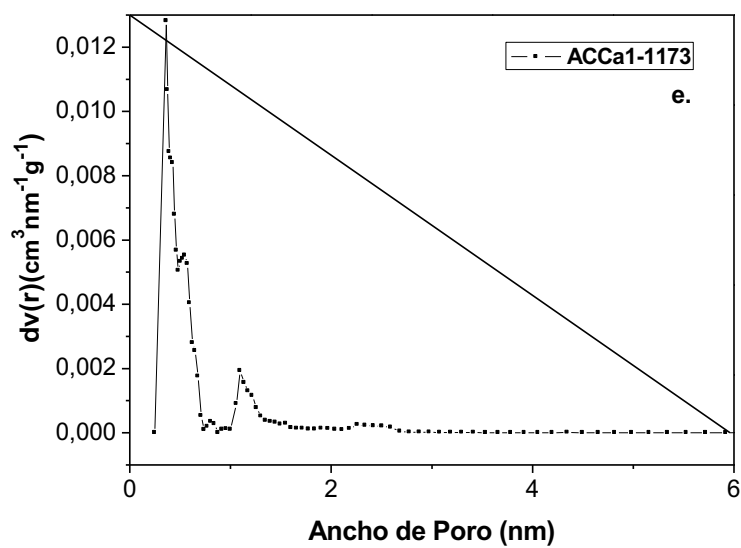
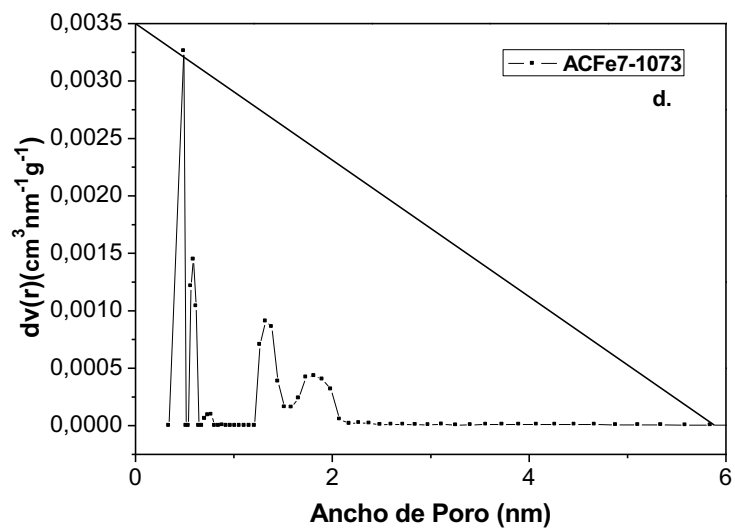
QSDFT			
Muestra	Poros Rendija [%]	Poros Cilíndrico [%]	Poros Combinado [%]
ACCu2-1173	0,292	0,311	0,228
ACCa1-1173	0,113	0,045	0,032
ACCa2-1173	0,140	0,895	0,843
ACMg1-1173	0,294	0,277	0,203
ACMg2-1173	9,322	10,445	9,236

En la Figura 3-7 se observa la distribución de tamaño de poro para ocho materiales, los cuales presentan los mayores parámetros texturales de este trabajo, la gráfica relaciona la variación diferencial del volumen de poro específico relativa al diámetro de poro con el diámetro medio de poro, se evidencia en todas las muestras el desarrollo de micro mesoporosidad con tamaños de poro hasta 3 nm; excepto la muestra activada con Mg a una concentración de 2% a 1173K, esta tiene una distribución no más de 1.8 nm, mostrando solo la presencia de microporosidad en esta muestra. Por otra parte, se observa que el único sólido que presenta una microporosidad estrecha total es la muestra ACCu5-1073, esto se correlaciona con los parámetros texturales ya que este sólido es el que presenta mayor área y volumen de poro, mientras que las restantes siete muestras presentan el desarrollo combinado de microporos estrechos y microporos amplios en su estructura. Todos los materiales tienen presencia de poros > 2 nm, lo cual es útil con la finalidad de ayudar a una difusión más rápida del CO<sub>2</sub> al interior de los adsorbentes preparados.

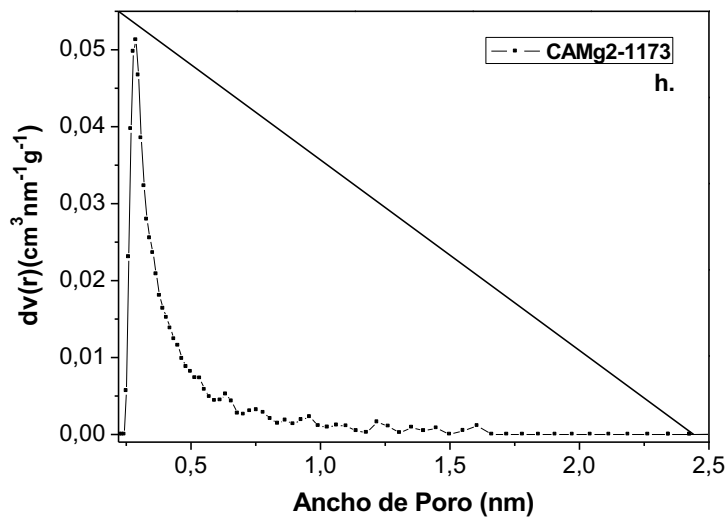
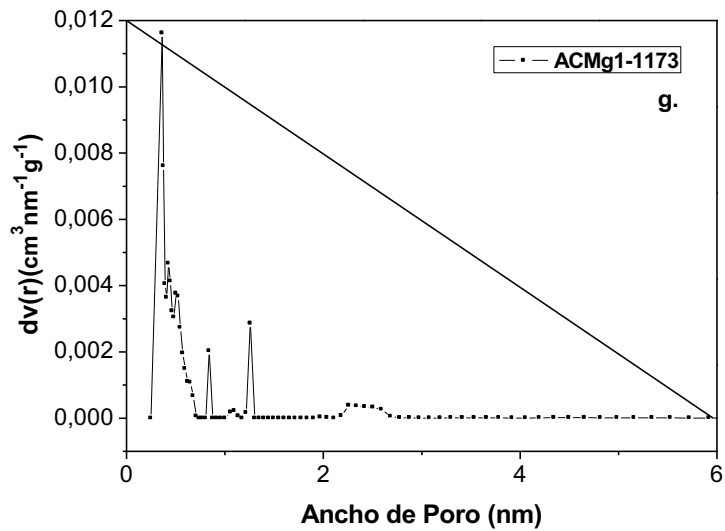
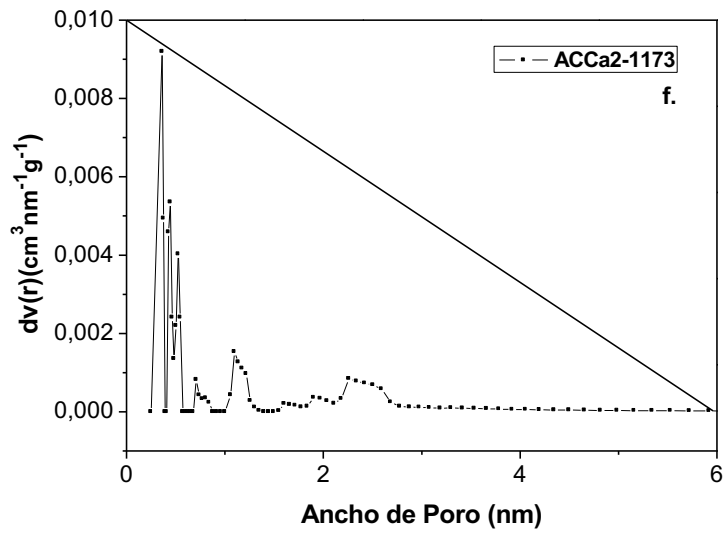
**Figura 3 - 7.** PSD calculado con QSDFT para: a) ACCu7-1073, b) ACCu5-1073, c) ACCu2-1173, d) ACFe7-1073, e) ACCa1-1173, f) ACCa2-1173, g) ACMg1-1173, h) ACMg2-1173







ACTIVACIÓN QUÍMICA DE CUESCO DE PALMA AFRICANA (*ELAEIS GUINEENSIS*) CON SOLUCIONES DE SALES METÁLICAS EN LA PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS PARA LA ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>



En la Tabla 3-5 se observa la comparación del modelo de BET y QSDFT, determinando el área superficial y el volumen de microporo, estos cálculos se obtuvieron de las isotermas de N<sub>2</sub> a 77K, se observa que hay concordancia en los en los valores crecientes o decrecientes de los dos métodos, pero se evidencia que mediante el uso QSDFT los valores obtenidos de estos son mayores a diferencia a los calculados por el modelo de BET, esto se puede asociar a la determinación del kernel que se hizo en cada uno de los materiales obtenidos, ya que al utilizar el modelo DFT se determinó un poro combinado para todos los materiales y por ende una especificación más cercana del valor a obtener en estos parámetros.

Al comparar los resultados obtenidos mediante los dos modelos, se observa que valores de área superficial y volumen de microporo son mayores utilizando la Teoría de Funcionales de Densidad DFT con el modelo QSDFT asumiendo poros cilíndricos y en forma de rendija sobre el brazo de adsorción, los valores son superiores aproximadamente de 348 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y 0,03 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, respectivamente. En comparación con los valores determinados por el modelo de BET, se debe señalar que en el último se predice por un llenado en monocapa en una superficie energéticamente homogénea. Mediante el análisis DFT se determinó la presencia de una superficie rugosa y heterogénea en todos los materiales preparados a esto se podría asumir la diferencia q se observa en los resultados calculados.

**Tabla 3 - 5.** Comparación del Área BET y V<sub>O</sub> mediante los métodos de BET y QSDFT

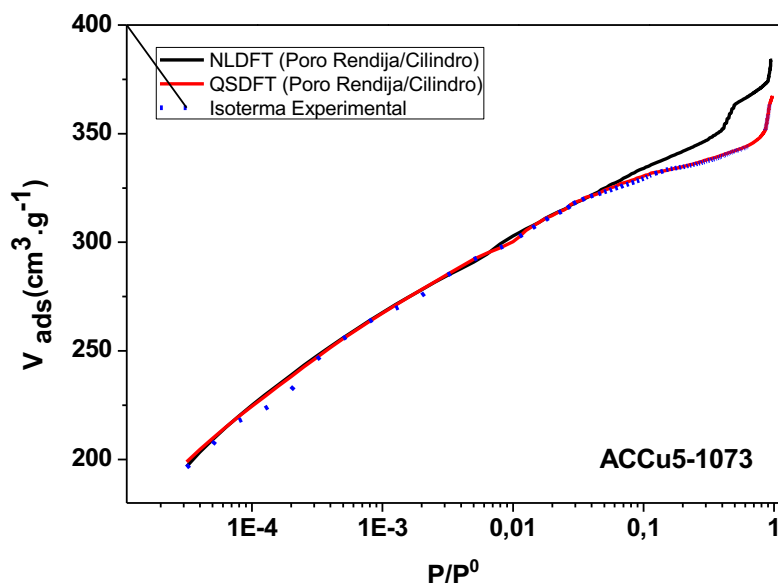
Adsorción N <sub>2</sub> 77 K BET			Adsorción N <sub>2</sub> 77 K QSDFT	
Muestra	S <sub>BET</sub> * (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>O</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Área* (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>O</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
ACCu2-1073	473 (C+)	0,18	544	0,21
ACCu5-1073	1361 (C+)	0,51	1709	0,55
ACCu7-1073	758 (C+)	0,33	1092	0,38
ACFe7-1073	518 (C+)	0,21	853	0,23
ACCa1-1173	1319 (C+)	0,49	1140	0,52
ACCa2-1173	726 (C+)	0,28	871	0,34
ACMg1-1173	1025 (C+)	0,39	1179	0,41
ACMg2-1173	706 (C+)	0,29	852	0,31

La Figura 3-8 presenta el ajuste entre de estos dos modelos NLDFT y QSDFT a los datos de adsorción de las muestras con los mayores parámetros de cada serie, este modelo se considera para describir la morfología de un carbón activado. Se observa que el modelo QSDFT, a diferencia del modelo NLDFT, presenta mejores ajustes a los datos experimentales de los carbones activados,

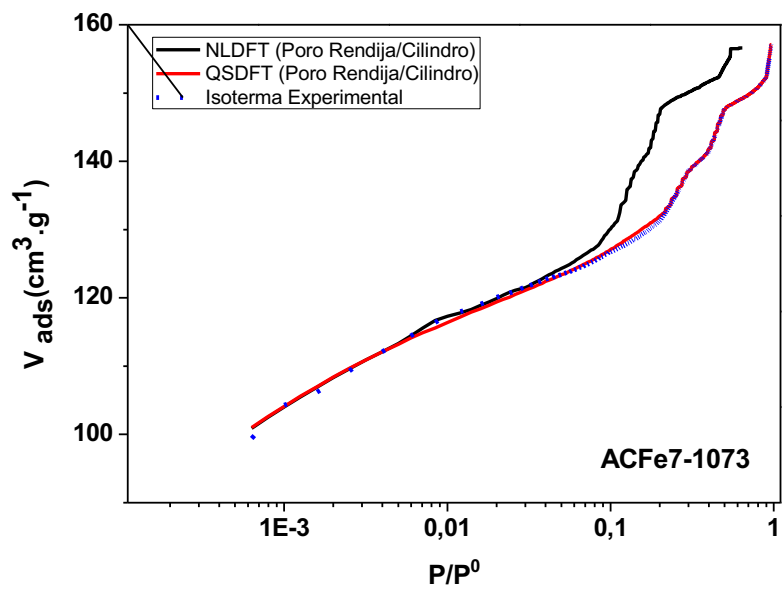
posiblemente los materiales presentan superficies rugosas y heterogéneas con un kernel de poro combinado para todas las muestras [23]. La muestra que fue activada con Fe al 7% muestra la mayor diferencia entre los resultados de los modelos de NLDFT y QSDFT a diferencia de las otras tres series, teniendo la isoterma experimental ajuste a este último modelo mencionado. Se presenta una comparación entre el ajuste de estos dos modelos a los datos de adsorción experimentales de las muestras, gráficamente también se observa una mejor descripción del modelo QSDFT. Este modelo presenta ventajas para la descripción de la isoterma de N<sub>2</sub> experimentales y la determinación de las distribuciones de tamaño de poro en los carbones activados preparados, ya que este tipo de sólidos se consideran geométrica y químicamente heterogéneos.

**Figura 3 - 8.** Isotherma experimental de Nitrógeno a 77K (en escala semilogaritmica) para la muestra de cada serie seleccionada junto con las isoterma calculadas mediante los modelos NLDFT y QSDFT.

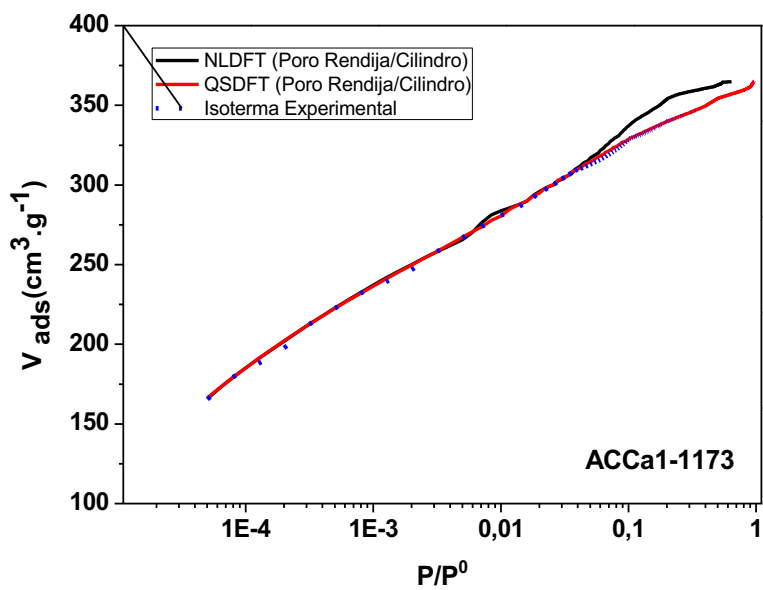
a) Muestra ACCu5-1073



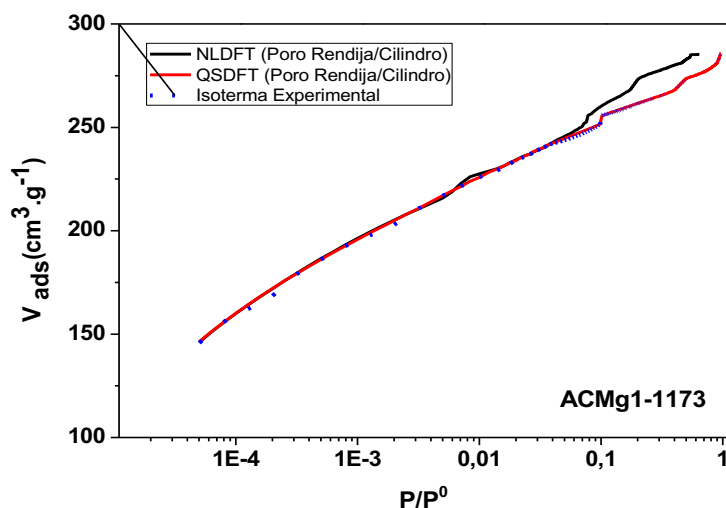
b) Muestra ACFe7-1073



c) Muestra ACCa1-1173

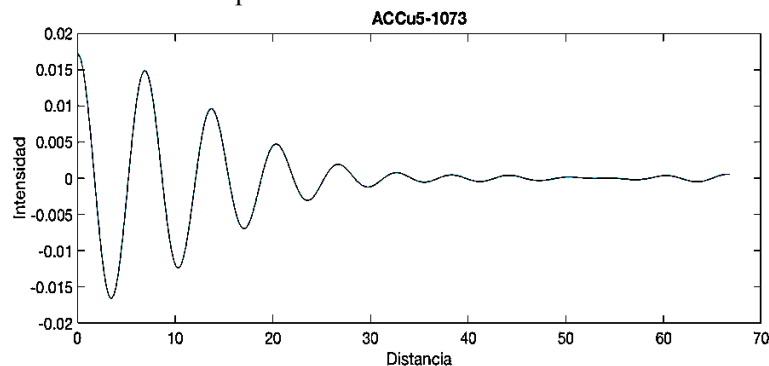


d) Muestra ACMg1-1173



### 3.5. Difracción de Rayos X (XRD)

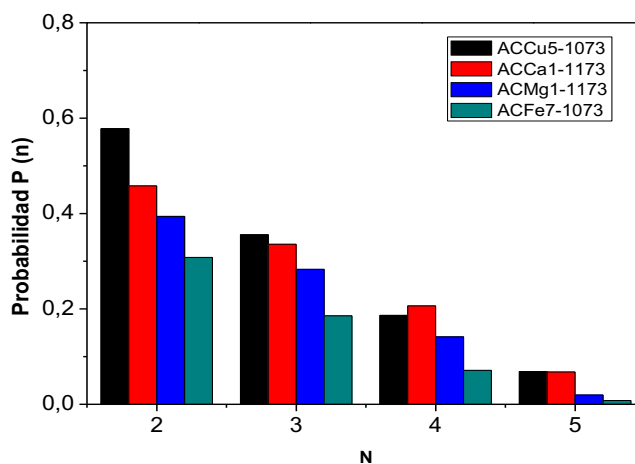
Figura 3 - 9. Función de Patterson para la muestra ACCu5-1073



En la Figura 3-10 se observa que la probabilidad de encontrar capas apiladas, en cada una de las muestras con mayor parámetro textural, presenta diferente magnitud. En los carbones activados ACCu5-1073, ACMg1-1173, ACFe7-1073 y ACCa1-1173, se observa una disminución en la probabilidad de encontrar apilamientos de 3, 4 y 5 capas. Este comportamiento se puede relacionar con el efecto del agente activante sobre el material precursor, al aumentar la concentración del activante 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 disminuye su organización. También hay que tener en cuenta que dos de las muestras fueron activadas a 1073K y las otras dos a 1173K, este parámetro genera cambios sobre los materiales carbonosos obtenidos, produciéndose una mayor remoción de carbono a temperaturas altas [27,30].



**Figura 3 - 10.** Distribución de capas aromáticas por apilamiento para las muestras



En la Tabla 3-6 se presentan los resultados de la caracterización por la metodología STAC-XRD (Standard analysis of coal by XRD) aplicada a los cuatro carbones activados. Los parámetros establecidos para realizar el análisis corresponden a  $\bar{N}$ , calculado a partir de la ecuación 2-5, y que está relacionado con la probabilidad de encontrar apilamientos de capas mayores a dos, y cuyo 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 según la ecuación 2-6.

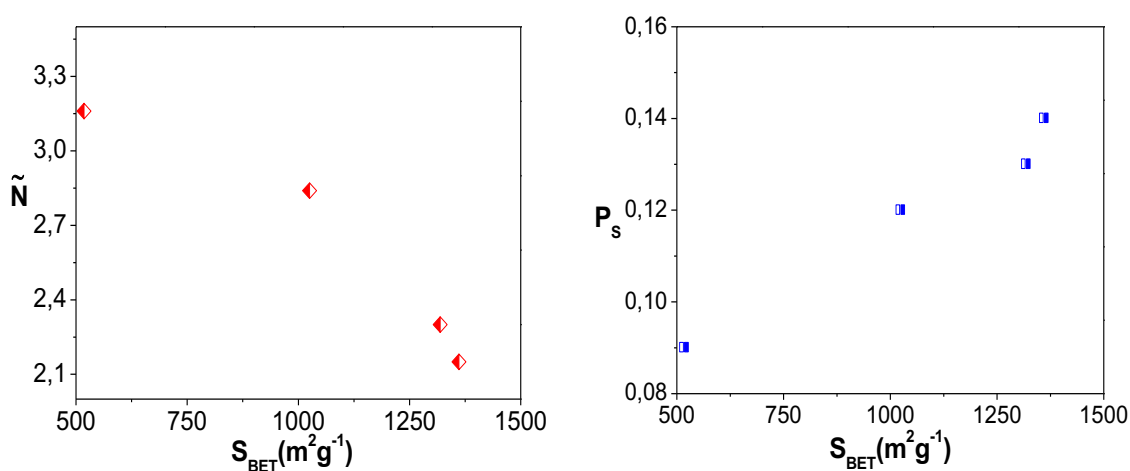
**Tabla 3 – 6.** Resultados de la caracterización por STAC XRD a las muestras ACCu5-1073, ACMg1-1173, ACFE7-1073 y ACCa1-1173.

Muestra	Promedio de capas en los apilamientos $\bar{N}$	Fracción de estructura cristalina $P_s$
<b>ACCu5-1073</b>	2,15	0,14
<b>ACCa1-1173</b>	2,30	0,13
<b>ACMg1-1173</b>	2,84	0,12
<b>ACFe7-1073</b>	3,16	0,09

Estos parámetros determinados se relacionaron con el área superficial de los carbones activados en la Figura 3-11 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 permite la obtención de mayores áreas

superficiales y, en consecuencia, la probabilidad de encontrar apilamientos de 3, 4 y 5 capas disminuye [27,30,31]. Con respecto al factor  $P_s$  que corresponde a la fracción de estructura que se encuentra en los apilamientos (es decir, aquella estructura cristalina), se observa un comportamiento particular en el que todas las muestras evidencian un aumento del  $P_s$  con el aumento del área superficial, se alcanza un valor máximo de cristalinidad, esta tendencia es similar a la reportada en otros trabajos [27,30-32].

**Figura 3 - 11.** Relación entre los parámetros  $\bar{N}$  y  $P_s$  con el área superficial de los carbones activados.



### 3.6. Conclusiones

Los rendimientos obtenidos en esta investigación se encuentran entre 8,01- 49,0%, se evidencia que los valores obtenidos pueden atribuirse al agente activante usado durante la activación con las diferentes concentraciones de las sales y la temperatura de activación de cada proceso produce cambios sobre los materiales.

Se obtienen carbones activados con diferentes características texturales áreas superficiales BET entre 3-1361  $m^2 g^{-1}$ , volúmenes de poro que oscilan entre 0,01-0,66  $cm^3 g^{-1}$  y energías características de adsorción entre 5,62-19,9  $kJmol^{-1}$ . Los mayores valores de estos parámetros para cada una de las series preparadas con cambio del agente impregnante son exhibidos por los carbones activados ACCu5-1073, ACMg1-1173, ACFe7-1073 y ACCa1-1173.

Los resultados experimentales muestran que las características texturales de los carbones activados preparados dependen del agente activante empleado, su concentración y temperatura de activación, evidenciando que el carbón activado que obtuvo el mayor valor de los parámetros texturales fue ACCu5-1073.

El mejor ajuste de los datos experimentales fue al modelo QSDFT, el cual describe un sistema poroso combinado (ranura y cilíndrico), obteniendo porcentajes de errores promedio entre 0,032-14,157 % frente a 0,058-15,921% calculado para el modelo NLDFT.

Mediante la metodología STAC-XRD, en esta investigación se encuentran comportamientos estructurales en los carbones activados correlacionados con la evolución de los parámetros texturales de los sólidos carbonosos obtenidos.

### 3.7. Bibliografía

- [1] Vargas, D. “Preparación, caracterización y funcionalización de materiales carbonosos para la adsorción de CO<sub>2</sub>”. Tesis de Grado. Universidad Nacional de Colombia. 2014, pp. 135-137.
- [2] 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.
- [3] Ao, W.; Fu, J.; Mao, X.; Kang, Q.; Ran, C.; Liu, Y.; Dai, J. Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2018. **92** 958–979.
- [4] Md. Zahangir, A.; 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.
- [5] 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.

- [6] Molina-Sabio, M.; Rodriguez-Reinoso, F.; Caturla, F.; Sellys, M. J. Development of porosity in combined Phosphoric acid- carbon dioxide activation. *Carbon*. 1996. **34** 457-462.
- [7] 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** 994–1001.
- [8]. Barthon, 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** 93-96.
- [9] Kan, Y.; Yue, Q.; Liu, S.; Gao, B. Effects of Cu and CuO on the preparation of activated carbon from waste circuit boards by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *Chem. Eng. J.* 2017. **1** 93-101.
- [10]. Thue, P. S.; Lima, E. C.; Sieliechi, J. M.; Saucier, C.; Dias, S. L. P.; Vaghetti, J. C. P.; Pavan, F. A. Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass. *J. Colloid Interface Sci.* 2017. **486** 163–175.
- [11] Álvarez, P.; Santamaría, R.; Blanco, C.; Granda, M. Thermal degradation of lignocellulosic materials treated with several acids. *J. Anal Appl Pyrol.* 2005. **74** 337-343.
- [12] 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. 2006. 646-654.
- [13] Hidayu, A.R.; Muda. N. Preparation and characterization of impregnated activated carbon from palm kernel shell and coconut shell for CO<sub>2</sub> capture. *Procedia Eng.* 2016. **148** 106-113.
- [14] Marsh, H.; Rodriguez-reinoso, F. Characterization of Activated Carbon. En: Activated carbon. *Elsevier Science Ltd* ISBN: 0080444636. 2005, pp. 157-164.
- [15] 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.

- [16] Donni, A.; Wan M. A.; Wan, D.; Mohd K. A. Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbon by pore sizes modification with benzene for methane, selective separation. *Fuel Process. Technol.* 2007. **88** 599–605.
- [17]. M. Thommes, V. Katsumi Kaneko, A. Neimark, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S.W. Kenneth Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015.
- [18]. González-García, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2018. **82** 1393–1414.
- [19]. Jung, S.; Oh, S.; Choi, G.; Kim, J. Production and characterization of microporous activated carbons and metallurgical bio-coke from waste shell biomass. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2014. **109** 123–31.
- [20]. Fan, X.; Li, C.; Zeng, G.; Gao, Z.; Chen, L.; Zhang, W.; Gao, H. Removal of gas-phase element mercury by activated carbon fiber impregnated with CeO<sub>2</sub>, *Energy Fuels.* 2010. **24** 4250–4254.
- [21] Nasri, N. S.; Hamza, U. D.; Ismail, S. N.; Ahmed, M. M.; Mohsin, R. Assessment of porous carbons derived from sustainable palm solid waste for carbon dioxide capture. *J. Cleaner Prod.* 2014. **71**, 148–157.
- [22]. Elman, N.; Bukharkina, A. T. Application of catalysts to coal gasification with carbon dioxide. *Kinet. Catal.* 2011. **52** 739–748.
- [23]. Landers, J.; Gor, G.Y.; Neimark, A.V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloid. Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2013. **437** 3–32.
- [24] 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** 701–714.
- [25] Hirsh, P.B. X-Ray Scattering from Coals. *Proc. R. Soc. A.* 1957. **226** 143–169.
- [26] Diamond, R. X-ray studies of some carbonized coal. *Phil Trans R Soc London A.* 1960. **252** 193–223.

- [27] Yoshizawa, N.; Maruyama, Y.; Yamada, Y.; Zielinska-Blajet, M. XRD evaluation of CO<sub>2</sub> activation process of coal and coconut shell-based carbons. *Fuel*. 2000. **79** 1461-1466.
- [28]. 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** 1717-1724.
- [29] Takagi, H.; Yoshisawa, N.; Maruyama, K.; Yamada, Y.; Sato, Y. XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment. *Fuel*. 2004. **83** 2427-2433.
- [30] 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** 230-235.
- [31] 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. *Rev. Colomb. Quim.* 2007. **36** 259-269.
- [32] 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** 493-497.
- [33] Zheng, J.-M.; Shah, K. J.; Zhou, J.-S.; Pan, S.-Y.; Chiang, P.-C. Impact of HCl and O<sub>2</sub> on removal of elemental mercury by heat-treated activated carbon: Integrated X-ray analysis. *Fuel Processing Technology*. 2017. **167** 11–17.

## **4. Capítulo 4. Influencia de la química superficial y las características energéticas en el estudio de adsorción de CO<sub>2</sub> en los carbones activados**

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos de acuerdo con las determinaciones de la química superficial de los carbones activados preparados, entre ellos se encuentran: la determinación de los grupos funcionales empleando el método de de titulación Boehm; pH en el punto de carga cero por titulación de masas; espectroscopia infrarroja con celda de reflectancia difusa; microscopía electrónica de barrido (SEM - EDX) y la caracterización entálpica en tres diferentes solventes de inmersión; finalmente, la determinación de la entalpía de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre las muestras con mayor adsorción desde fase gaseosa. Estos ensayos se realizaron a los carbones activados preparados por activación química con soluciones de MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a diferentes temperaturas de activación con fin de evaluar y correlacionar estas características en el estudio de adsorción y cinética de adsorción de CO<sub>2</sub>.

### **4.1. Grupos funcionales**

#### **4.1.1. Titulaciones Boehm y pH en el punto de carga cero**

En la Tabla 4-1 se presenta el contenido de grupos superficiales de los carbones activados determinados mediante la metodología propuesta por Boehm, junto con el pH del punto de carga cero. Se evalúan los cambios producidos en la química superficial de cada muestra de acuerdo con el proceso de activación que se empleó en esta investigación.

**Tabla 4 - 1.** Contenido de grupos superficiales oxigenados determinados por el método de Boehm y punto de carga cero.

a) Muestras activadas con Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Muestra	Carboxílicos meq.g <sup>-1</sup>	Lactónicos meq.g <sup>-1</sup>	Fenólicos meq.g <sup>-1</sup>	Acidez Total meq.g <sup>-1</sup>	Basicidad Total meq.g <sup>-1</sup>	pH <sub>PCC</sub>
ACCu1-1073	0,054	0,081	0,015	0,150	0,951	8,32
ACCu2-1073	0,097	0,061	0,042	0,203	0,641	8,23
ACCu3-1073	0,107	0,088	0,073	0,268	0,394	7,70
ACCu5-1073	0,110	0,011	0	0,131	1,648	8,61
ACCu7-1073	0,118	0,032	0,046	0,196	0,394	7,40
ACCu1-973	0	0,091	0,136	0,227	0,300	7,00
ACCu2-973	0	0,290	0,043	0,333	0,276	6,95
ACCu3-973	0,062	0,241	0,092	0,395	0,253	6,87
ACCu5-973	0,039	0,103	0,154	0,296	0,312	7,00
ACCu7-973	0,016	0,067	0,201	0,485	0,325	7,10

\* Incertidumbre de  $\pm 0,005$  meq.g<sup>-1</sup>

b) Muestras activadas con Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Muestra	Carboxílicos meq.g <sup>-1</sup>	Lactónicos meq.g <sup>-1</sup>	Fenólicos meq.g <sup>-1</sup>	Acidez Total meq.g <sup>-1</sup>	Basicidad Total meq.g <sup>-1</sup>	pH <sub>PCC</sub>
ACFe1-1073	0,015	0,034	0,032	0,081	1,510	10,62
ACFe2-1073	0,077	0,119	0,048	0,244	0,627	8,21
ACFe3-1073	0,110	0,098	0,092	0,300	0,594	8,13
ACFe5-1073	0,210	0,061	0,173	0,444	0,448	7,73
ACFe7-1073	0,091	0,053	0,049	0,193	0,759	9,00
ACFe1-973	0,125	0,029	0,061	0,215	0,423	7,36
ACFe2-973	0,197	0,039	0,054	0,290	0,409	7,22
ACFe3-973	0,106	0,035	0,194	0,335	0,371	7,18
ACFe5-973	0,135	0,096	0,350	0,581	0,165	5,48
ACFe7-973	0,182	0,105	0,403	0,690	0,097	4,92

\* Incertidumbre de  $\pm 0,005$  meq.g<sup>-1</sup>



c) Muestras activadas con  $\text{CaCl}_2$ 

Muestra	Carboxílicos $\text{meq.g}^{-1}$	Lactónicos $\text{meq.g}^{-1}$	Fenólicos $\text{meq.g}^{-1}$	Acidez Total $\text{meq.g}^{-1}$	Basicidad Total $\text{meq.g}^{-1}$	$\text{pH}_{\text{PCC}}$
ACCa1-1073	0,025	0,105	0,302	0,432	0,613	7,65
ACCa2-1073	0,066	0,143	0,339	0,548	0,501	7,05
ACCa1-973	0	0,248	0,596	0,844	0,318	6,00
ACCa2-973	0	0,301	0,508	0,809	0,336	6,52

\* Incertidumbre de  $\pm 0,005 \text{ meq.g}^{-1}$ d) Muestras activadas con  $\text{MgCl}_2$ 

Muestra	Carboxílicos $\text{meq.g}^{-1}$	Lactónicos $\text{meq.g}^{-1}$	Fenólicos $\text{meq.g}^{-1}$	Acidez Total $\text{meq.g}^{-1}$	Basicidad Total $\text{meq.g}^{-1}$	$\text{pH}_{\text{PCC}}$
ACMg1-1073	0	0,200	0,093	0,293	0,723	8,02
ACMg2-1073	0	0,235	0,072	0,307	0,650	7,92
ACMg1-973	0	0,330	0,084	0,414	0,636	7,86
ACMg2-973	0	0,286	0,040	0,326	0,695	7,97

\* Incertidumbre de  $\pm 0,005 \text{ meq.g}^{-1}$ e) Muestras activadas con  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1173 K

Muestra	Carboxílicos $\text{meq.g}^{-1}$	Lactónicos $\text{meq.g}^{-1}$	Fenólicos $\text{meq.g}^{-1}$	Acidez Total $\text{meq.g}^{-1}$	Basicidad Total $\text{meq.g}^{-1}$	$\text{pH}_{\text{PCC}}$
ACCu2-1173	0,024	0,265	0,663	0,952	1,489	8,53
ACCa1-1173	0	0,258	0,068	0,326	1,612	9,15
ACCa2-1173	0	0,204	0,404	0,608	1,624	9,30
ACMg1-1173	0	0,225	0,575	0,800	1,456	8,56
ACMg2-1173	0	0,204	0,537	0,741	1,591	9,62

\* Incertidumbre de  $\pm 0,005 \text{ meq.g}^{-1}$ 

En la Tabla 4-1 a y b se evidencia que el aumento en la concentración de nitrato cúprico y nitrato férrico produce cambios en la química superficial de los materiales, observándose que a medida que se aumenta la concentración del impregnante disminuye la basicidad total en los sólidos,

mientras que la acidez de las muestras presenta aumento. Ambas series presentan una mayor cantidad de grupos carboxílicos en su superficie a diferencia de los grupos lactónicos y fenólicos. Para los carbones activados a 973 K, se observa que los contenidos de grupos superficiales son mayores 1,5 veces más que en las muestras activadas con Cu a 1073 K, lo mismo sucede para la serie de Fe que presenta un incremento de 2,5 veces más, esto último, puede deberse a que a temperaturas inferiores la descomposición térmica de los grupos oxigenados es menor.

Como se observa en la Tabla 4-1 (c) estas son series activadas con Ca a 1073 y 973 K, estas presentan un valor superior de la acidez total con respecto a la basicidad total, esto indica que existe una disminución de la densidad electrónica en los planos basales causada por los grupos oxigenados presentes, por tal razón, el carácter de la superficie es ácido como se evidencia en los valores de pH en el punto de carga cero  $pH_{PCC}$  menores.

En la Tabla 4-1 al comparar los sólidos con respecto a la basicidad total determinada se evidencia que a medida que aumenta la concentración del impregnante disminuye el contenido de grupos básicos, a excepción de la muestra ACCu5-1073 que tiene el mayor contenido de grupos superficiales básicos tanto de su serie como en la totalidad de muestras de este estudio con un valor de 1,648 meq.g<sup>-1</sup> y presenta un aumento de  $pH_{PCC}$  que se desplaza hasta 8,95. Con respecto a la serie activada con Fe, el material con el mayor contenido de grupos básicos corresponde a la muestra ACFe1-1073 con un contenido de 1,510 meq.g<sup>-1</sup>. Un cambio en el parámetro de basicidad suele estar asociado a la remoción de grupos ácidos cercanos a estos planos de densidad electrónica, por lo tanto, la basicidad de la superficie del carbón aumenta con el tratamiento en atmósfera inerte a mayor temperatura. En este caso, se puede observar en la Tabla 4-1 (e) que la serie activada a 1173 K muestra un aumento de  $pH_{PCC}$  que se desplaza hasta 9,30. Los parámetros descritos favorecen el proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> hacia este tipo de sólidos.

En la Figura 4-1, se presenta el comportamiento de la acidez total y la basicidad total de los carbones activados correspondientes a la serie de ACCu y ACFe a 973 y 1073 K respecto a la concentración de los diferentes agentes activantes. Se observa que en las series preparadas empleando nitrato cúprico (Figura 4-1a), la acidez disminuye a partir de una concentración de 5% en los carbones activados a 1073 K, mientras que en los sólidos activados a 973 K la relación entre concentración del agente activante y la acidez total es directamente proporcional a medida que aumenta la concentración de la sal aumenta el contenido de grupos ácidos.

Los comportamientos descritos anteriormente pueden atribuirse a que con el aumento en la concentración de los activantes usados, ocurre un aumento en la fracción de estructura desordenada y, por lo tanto, la cantidad de átomos de carbono con valencia insaturada y bordes de plano basales ricos en electrones  $\pi$  desapareados se incrementan, esto último genera una mayor reactividad de la superficie hacia heteroátomos tales como el oxígeno y, por ende, el contenido de grupos oxigenados se favorece [1]. El incremento en la concentración de Ca y Mg a temperaturas de 1073 y 1173 K provoca una mayor remoción de átomos de carbono del material de los carbones, 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 tanto el contenido de grupos oxigenados disminuye.

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 activado es cero ( $\text{pH}_{\text{PCC}}$ ), disminuye conforme aumenta la concentración de los agentes activantes como se observa para las series de Cu y Fe activadas a 973 y 1073 K, ya que se incrementa la acidez de los carbones, excepto para las muestras activadas con Cu 5% y Fe 7% a 1073 K que presentan un incremento en la basicidad y disminución en la acidez total de estos materiales (Figura 4-1 a y b). Para los carbones activados preparados con sales metálicas se evidencia la acción del catión, el cual actúa como un catalizador de la reacción de gasificación del carbón con  $\text{CO}_2$  (C- $\text{CO}_2$ ) para extraer átomos de carbono de la estructura [2,3].

Los resultados obtenidos que hacen parte de la caracterización química de los carbones activados, presentan un comportamiento relacionado con los tratamientos de activación efectuados al precursor con las cuatro sales diferentes que se tuvieron en cuenta en este estudio. En cuanto al parámetro de basicidad total es importante resaltar que el carácter básico de la superficie de los carbones 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 grafénicas, específicamente de los electrones  $\pi$  deslocalizados, ubicados lejos de los bordes de las capas grafénicas, como se evidencia en la siguiente ecuación [4-6]:

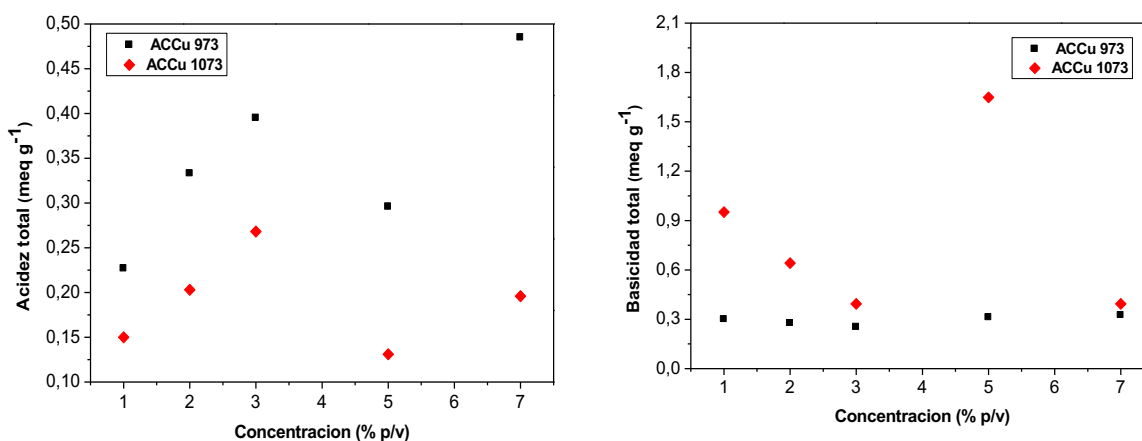


Los resultados son consistentes con respecto a los reportados en otros trabajos [5, 7-16], en uno de ellos, Nayak y colaboradores realizaron activación con (KOH/ $\text{ZnCl}_2$ ) en un material lignocelulósico, evidenciando la influencia en la cantidad de grupos químicos de la superficie del

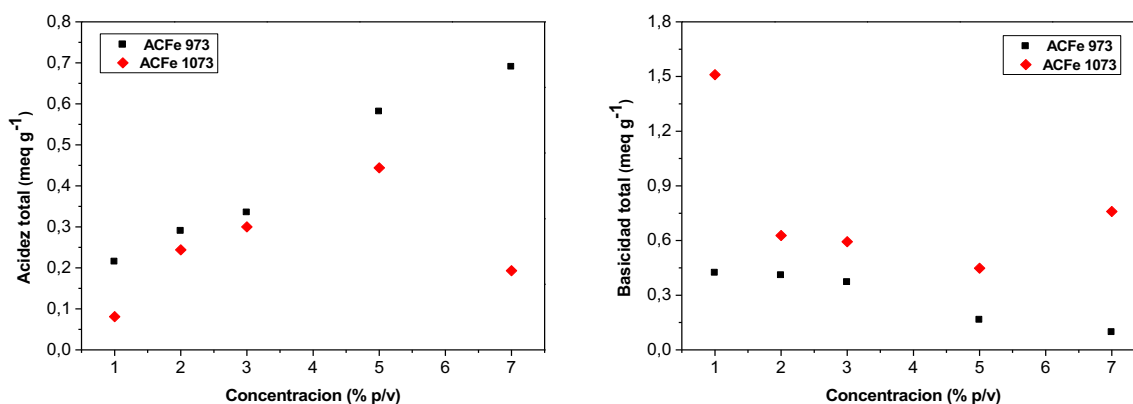
carbón activado con valores cercanos máximos de acidez total de 2,88 mmol.g<sup>-1</sup> y 2,93 mmol.g<sup>-1</sup> de basicidad total.

**Figura 4 - 1.** Relación entre la acidez total y basicidad total de los materiales con la concentración del agente activante para las series: a) Muestras Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, b) Muestras Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

a) Muestras activadas con Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



b) Muestras activadas con Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



## 4.2. Espectroscopia FTIR

En la Figura 4-2 se presentan los espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) para las tres series con los mayores parámetros texturales de carbones activados obtenidos en este trabajo, involucrando los activates usados de CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y el espectro obtenido del material precursor sin ningún tipo de tratamiento. El propósito de realizar

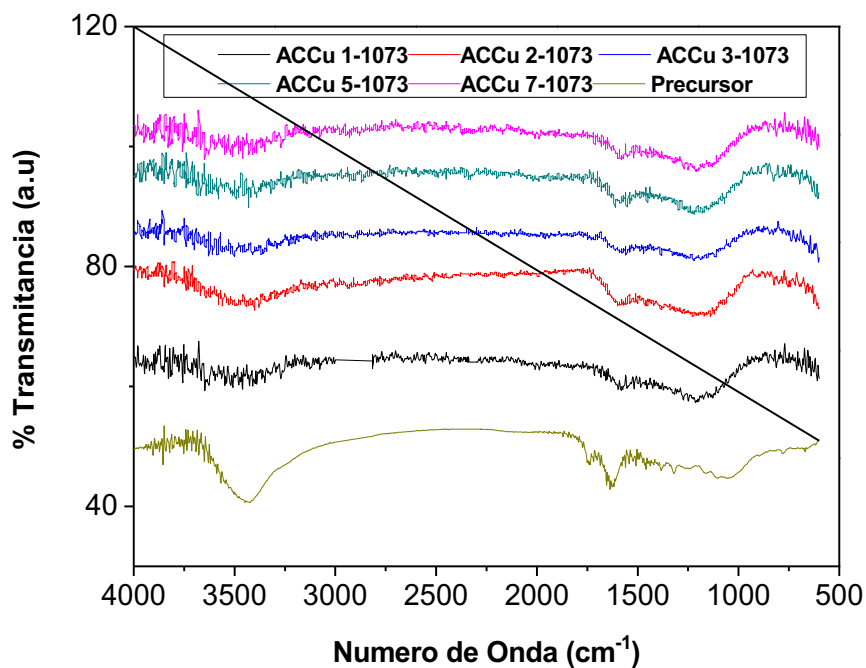
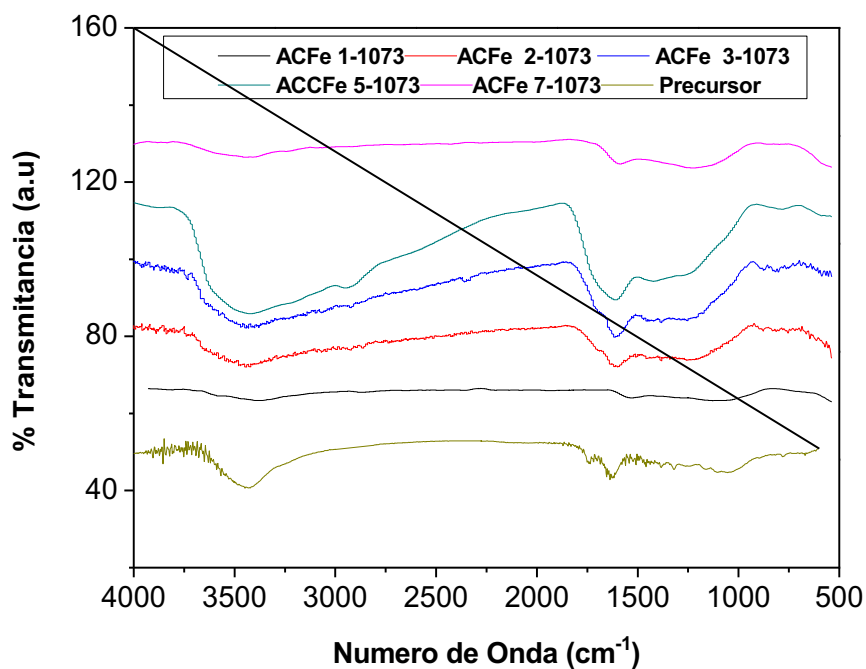
esta comparación es observar los cambios cualitativos que ocurren en el material por efecto de la activación con las soluciones de sales metálicas.

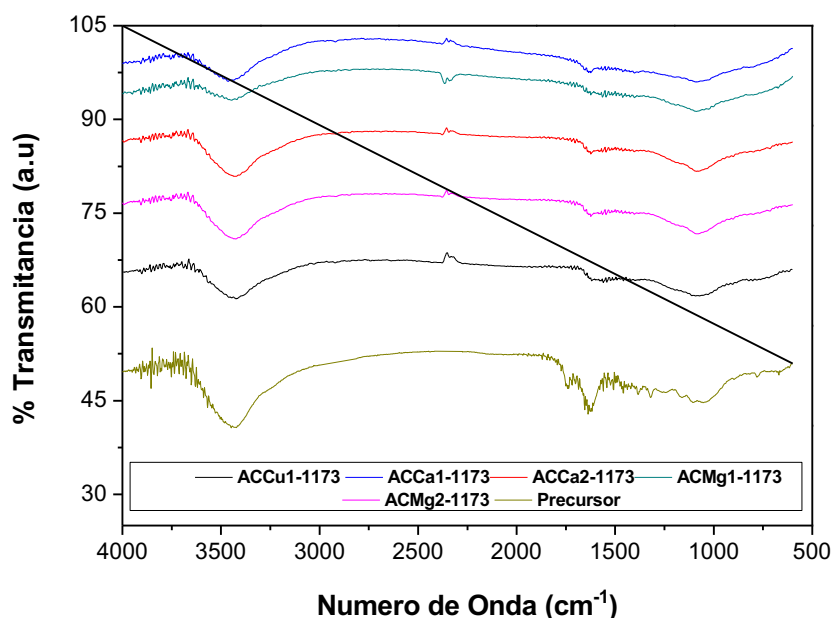
Los espectros de la Figura 4-2 corresponden a los carbones activados de las series de Mg, Fe, Ca y Mg a diferente concentración y a temperatura de activación de 1073 y 1173; se distinguen tres bandas características. Una banda localizada entre  $900\text{ cm}^{-1}$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$ , en esta región existe superposición del estiramiento C-O de diferentes grupos superficiales, tal como lo menciona en estudios anteriores Dandekar et. al [17] y Mourão et. Al [18]. 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 ( $1140\text{ cm}^{-1}$ ), grupos fenólicos ( $1180\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$ ) y epóxidos ( $1220\text{ cm}^{-1}$ ) [17-21]. Se evidencia un segundo pico alrededor de  $1580\text{ cm}^{-1}$  que puede ser atribuido a la vibración C=C, dicha vibración se incrementa por el oxígeno superficial adsorbido. El tercer pico ubicado entre  $3100$  y  $3700\text{ cm}^{-1}$  es característico de la vibración del estiramiento –OH correspondientes a grupos hidroxilos, carboxílicos y fenólicos [17-18].

En cada una de las diferentes series, los picos mencionados tienen diferente intensidad y es claro que al realizar la comparación en la modificación de la superficie de los materiales obtenidos con las cuatro sales usadas como activantes Figura 4-2 (c), se puede evidenciar que el aumento en la concentración del activante junto con la temperatura de activación del proceso disminuye el contenido de grupos oxigenados, este comportamiento es igual al obtenido para las muestras mediante titulaciones Boehm (Tabla 4-1). Se observa que el aumento en la concentración de los activantes en las series disminuye el contenido de grupos oxigenados, los cambios de concentración junto con la temperatura de activación desarrollan un papel importante en la química superficial de los carbones activados ya que, a temperatura de 1173 K, no prevalecen los grupos oxigenados y se obtiene el mayor contenido de grupos básicos en la superficie.

**Figura 4 - 2.** Espectros FTIR. a) Serie ACCu-1073, b) Serie ACFe-1073, c) Serie con  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1173 K

a) Muestras activadas con  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1073K

b) Muestras activadas con Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a 1073Kc) Serie activada con MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1173 K

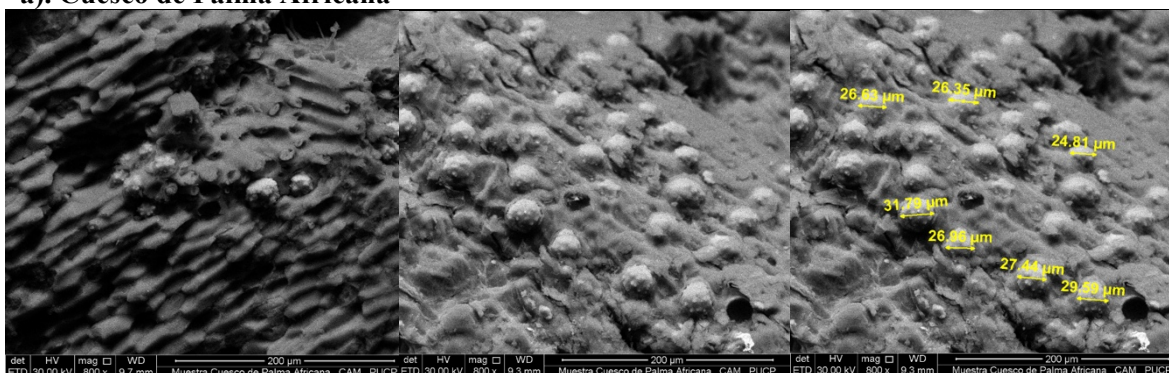


### 4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM - EDX)

La caracterización morfológica de los materiales adsorbentes se realizó empleando la microscopía SEM (Microscopía electrónica de barrido), dicha técnica, acoplada al EDX (Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X), permitió conocer la composición elemental de los materiales. Ambas técnicas brindaron información relevante para el control de calidad de los adsorbentes preparados. La Figura 4-3 presenta las micrografías obtenidas de la superficie del material de partida y de cinco carbones activados con altos parámetros texturales, respectivamente.

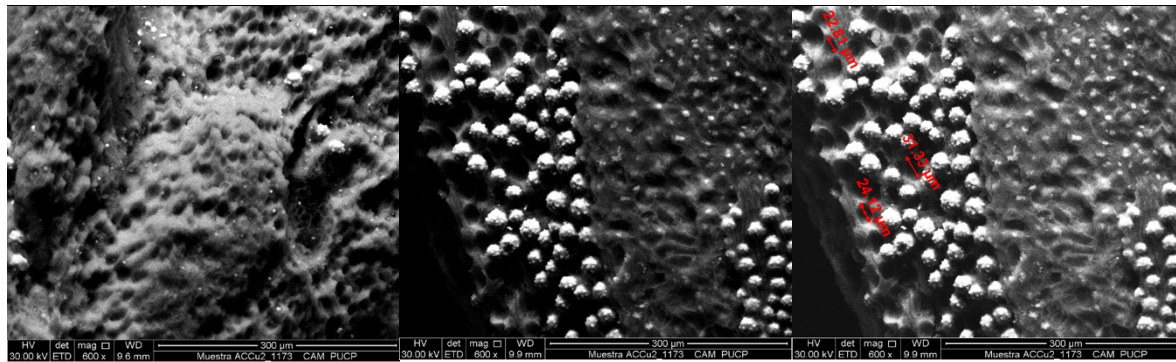
**Figura 4 - 3.** Micrografías SEM al material precursor y algunas muestras: a). Cuesco de Palma Africana, b) ACCu2-1173, c) ACCu5-1073, d) ACFe7-1073, e) ACCa1-1173, f) ACMg1-1173.

#### a). Cuesco de Palma Africana

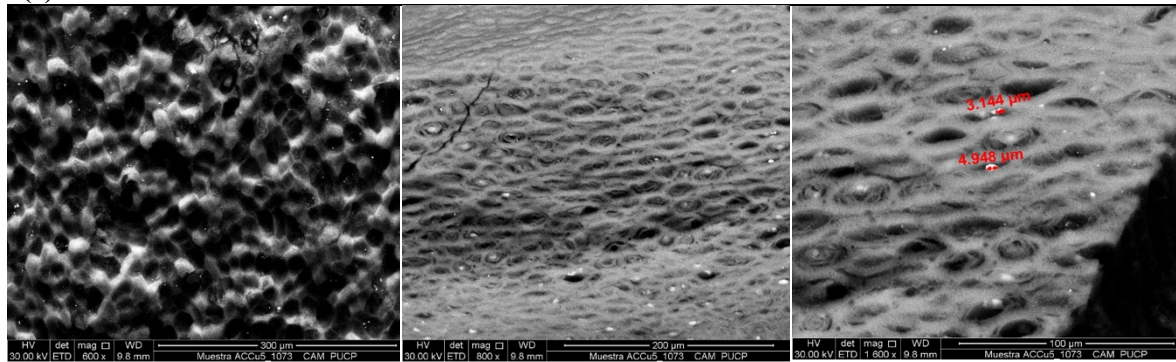


#### (b) ACCu2-1173

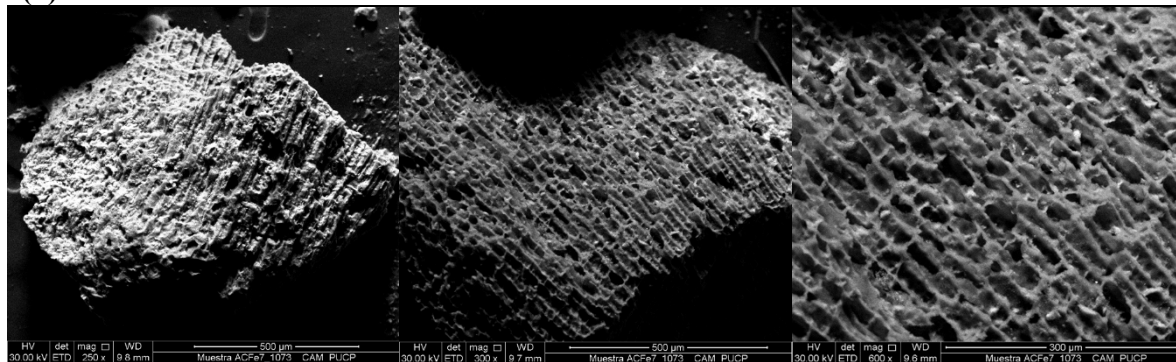




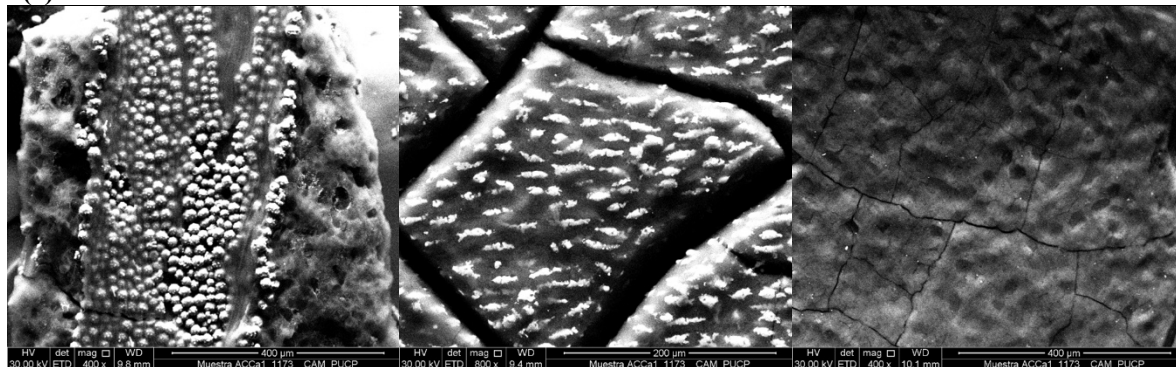
(c) ACCu5-1073



(d) ACFe7-1073

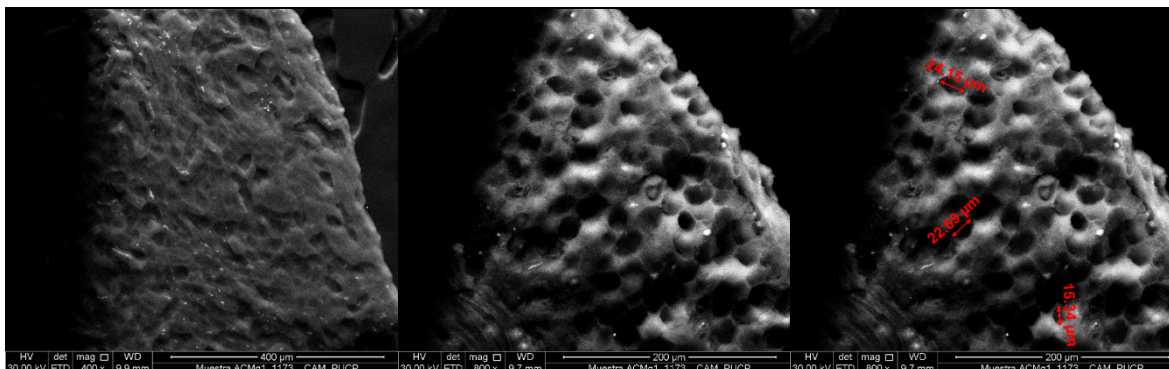


(e) ACCa1-1173



(f) ACMg1-1173





Las micrografías de los carbones activados muestran a escala micrométrica, la morfología de la superficie externa, la cual presenta cavidades con un alto grado de uniformidad y rugosidad, estos espacios son del orden entre 3-30  $\mu\text{m}$ . La Figura 4-3 muestra las micrografías SEM de los carbones activados con distintos grados de impregnación, se consideró colocar micrografías de diferentes aumentos para cada carbón activado. Las micrografías de los CA indican que la activación con las sales metálicas usadas en esta investigación favoreció la aparición de poros en los carbones. Al combinar las técnicas de adsorción de  $\text{N}_2$  y la observación de las microfotografías, se obtiene la información que los carbones activados presentan alta microporosidad y cierta cantidad de mesoporos (poros alargados de mayor tamaño). Cabe indicar que en la composición del material precursor se evidencia contenido de silicio que se percibe en masas en forma de piña, estas siguieron coexistiendo después de la carbonización como óxidos de silicio de color blanco en la superficie de los carbones activados, este contenido se corrobora en la determinación del EDX de los sólidos mencionados en la Tabla 4-2. Se encontró que mientras mayor sea el grado de impregnación, mayor va a ser el área porosa, tal como se puede observar en la micrografía de las muestras activadas con Cu y Fe a 1073 K. Adicionalmente, las imágenes SEM muestran un daño leve a la superficie y una superficie irregular por zonas, esto puede deberse a la liberación de compuestos volátiles durante el proceso de carbonización [19-21].

La composición química del material precursor y de los carbones activados tenidos en cuenta en esta determinación se describe en la Tabla 4-2, el porcentaje de carbono del material precursor se encuentra alrededor del 10% y en todas las muestras de CA oscila entre 49-75%, siendo el material con mayor contenido de carbono el impregnado con Mg al 1% a 1173 K, cabe mencionar que este análisis se ha realizado por área en un sector representativo de la muestra. En cuanto al porcentaje de oxígeno, éste disminuye con el aumento del grado de impregnación de las muestras en

comparación con el material precursor que tiene el mayor contenido de este elemento. Los valores calculados no tuvieron una correlación exacta, tanto en el % masa como en la relación atómica, este último corresponde al contenido del metal o elemento detectado en el área analizada, cabe mencionar el análisis por EDX no es un análisis cuantitativo y este se realiza en un área representativa del material, además la preparación de la muestra para la medida considera la colocación de la muestra sobre un disco adhesivo de carbono, alterando el porcentaje de carbono detectado.

**Tabla 4 - 2.** Composición elemental de Cuesco de Palma Africana y las muestras ACCu5-1073, ACFe7-1073, ACCa1-1173, ACMg1-1173, determinado por EDX.

<b>Cuesco de Palma Africana</b>		
Elemento	% masa	Relación atómica
C	50,86	60,32
O	38,67	32,71
Si	7,01	5,02
P	1,67	1,27
Cl	1,11	0,42
K	0,13	0,05
Ca	0,65	0,20
<b>ACCu5-1073</b>		
Elemento	% masa	Relación atómica
C	55,64	45,26
O	39,91	36,83
Si	3,54	7,08
P	0,11	0,05
S	0,28	0,13
Cl	0,07	0,03
K	0,39	0,15
Zn	0,45	0,10

<b>ACFe7-1073</b>		
Elemento	% masa	Relación atómica
C	49,62	62,86
O	32,70	31,1
Na	1,24	0,82
Mg	0,70	0,44
Al	0,21	0,12
Si	1,32	4,01
P	1,25	0,61
S	0,26	0,12
K	0,40	0,16
Ca	0,29	0,11
<b>ACCa1-1173</b>		
Elemento	% masa	Relación atómica
C	51,68	62,69
O	31,77	28,93
Na	0,65	0,41
Al	0,24	0,13
Si	14,4	7,19
S	0,16	0,07
K	0,78	0,29
Fe	0,31	0,08
<b>ACMg1-1173</b>		
Elemento	% masa	Relación atómica
C	75,56	82,50
O	17,57	14,40
Al	0,17	0,08
Si	5,74	2,76
K	0,55	0,18
Ca	0,15	0,05
Fe	0,27	0,06

#### 4.4. Calorimetría de inmersión en Agua, Benceno y Diclorometano

En esta sección se presentará el estudio energético de todos los materiales mediante las entalpías de inmersión en agua, benceno y diclorometano, dichas entalpías permiten correlacionar las características texturales y químicas de los carbones.

La entalpía de inmersión para determinadas moléculas puede cambiar debido al establecimiento de interacciones específicas entre la superficie del sólido y el líquido de inmersión, de este modo la entalpía de inmersión puede ser usada para evaluar el grado y la naturaleza de la interacción en la interfase sólido-líquido, esta información es útil porque permite establecer la magnitud de la interacción en procesos como la adsorción.

La Tabla 4-3 presenta los resultados de las entalpías de inmersión en agua, benceno y diclorometano junto con el factor hidrofóbico que fue calculado como el cociente entre la entalpía de inmersión en benceno y la entalpía de inmersión en agua. Todas las entalpías de inmersión determinadas son de carácter exotérmico, lo cual es consistente con el proceso superficial que se lleva a cabo entre el sólido y el líquido. Las entalpías de inmersión en agua se encuentran entre -9,10 y -44,8 Jg<sup>-1</sup>, en benceno entre -14,7 y -181,3 Jg<sup>-1</sup> y en diclorometano entre -17,3 y -186,5 Jg<sup>-1</sup>, 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, en uno de estos estudios, realizado por Stoeckli y Centeno se calcularon y evaluaron las entalpías de inmersión en benceno de diferentes carbones activados micro-mesoporosos, muestran resultados similares con valores entre -31,4 y -162,7 Jg<sup>-1</sup>[22-28]. En todas las series se observa que los valores entálpicos guardan una correlación con el área superficial de los sólidos; este comportamiento ha sido reportado en diferentes estudios como los de Denoyel et. al [22], Silvestre-Albero et. al [23], Molina-Sabio et. al [24], Stoeckli et. al [26-28]. Además, es importante señalar que el benceno como sonda se considerada una molécula orgánica con poca posibilidad de producir interacciones específicas, así como puentes de hidrógeno y uniones polares. En lugar de esto, produce interacciones donador-aceptor con electrones  $\pi$  deslocalizados, por esta razón puede ser usado como referencia. De acuerdo con lo anterior, las entalpías de inmersión en los otros líquidos de mojado pueden ser divididas por la del benceno con el objetivo de obtener valores específicos que pueden ser comparados.

Los valores del factor hidrofóbico se encuentran entre 0,80 y 3,22 para los materiales activados con  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 973, 1073 y 1173 K, para las muestras activadas con  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , a 1073 y 1173 K se obtienen valores entre 1,96 y 2,54, para la serie con  $\text{CaCl}_2$  a 973, 1073 y 1173 K los valores se encuentran entre 1,05 y 4,51; y los valores para la serie activada con  $\text{MgCl}_2$  a 973, 1073 y 1173 K entre 1,96 y 2,54, mostrando que los carbones activados obtenidos que poseen las áreas BET mayores tienen un factor hidrofóbico mayor, lo cual los hace adecuados para la adsorción de moléculas apolares, la muestra que posee el mayor factor hidrofóbico con un valor de 4,51 corresponde a la muestra con el mayor parámetro textural de este estudio correspondiente a ACCa1-1173. Las entalpías de inmersión en agua presentan valores menores a  $20 \text{ KJg}^{-1}$ , por lo tanto, las interacciones entre los sólidos con este disolvente polar son de carácter físico. Las moléculas de agua interactúan con complejos superficiales de oxígeno y con sitios básicos libres de oxígeno de tipo Lewis ubicados en las regiones ricas en electrones  $\pi$  [29], por lo tanto, el carácter hidrofóbico de los carbones disminuye a medida que la cantidad de oxígeno presente en los grupos funcionales aumenta [30]. En la Tabla 4-3 se aprecia que las entalpías de inmersión en agua, benceno y diclorometano de los materiales carbonosos, varían en cada serie con el incremento en la concentración de los agentes activantes y la temperatura de activación del proceso, mostrando cambios en las características químicas y texturales de los carbones.

**Tabla 4 - 3.** Entalpías de inmersión en agua, benceno, diclorometano y el factor hidrofóbico de los carbones activados

a) Muestras activadas con  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Muestra	$-\Delta H_{\text{Inm}} \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{Jg}^{-1}$ )*	$-\Delta H_{\text{Inm}} \text{C}_6\text{H}_6$ ( $\text{Jg}^{-1}$ )*	$-\Delta H_{\text{Inm}} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( $\text{Jg}^{-1}$ )*	$\frac{\Delta H_{\text{Inm}} \text{C}_6\text{H}_6}{\Delta H_{\text{Inm}} \text{H}_2\text{O}}$
ACCu1-1073	37,8 $\pm$ 0,8	58,0 $\pm$ 0,9	80,6 $\pm$ 0,1	1,53
ACCu2-1073	33,1 $\pm$ 1,5	42,5 $\pm$ 0,2	50,7 $\pm$ 1,2	1,28
ACCu3-1073	34,0 $\pm$ 0,3	67,3 $\pm$ 1,1	73,9 $\pm$ 0,5	1,98
ACCu5-1073	49,1 $\pm$ 0,6	116,9 $\pm$ 0,8	130,7 $\pm$ 0,9	2,38
ACCu7-1073	39,9 $\pm$ 1,2	65,7 $\pm$ 2,2	91,6 $\pm$ 1,4	1,64
ACCu1-973	19,4 $\pm$ 0,4	21,7 $\pm$ 0,5	24,7 $\pm$ 0,3	1,12
ACCu2-973	18,5 $\pm$ 1,1	14,7 $\pm$ 0,6	17,3 $\pm$ 0,9	0,80
ACCu3-973	28,6 $\pm$ 0,8	23,4 $\pm$ 0,2	25,4 $\pm$ 1,0	0,82
ACCu5-973	24,7 $\pm$ 0,3	32,8 $\pm$ 1,7	38,3 $\pm$ 0,5	1,33
ACCu7-973	20,3 $\pm$ 1,0	17,3 $\pm$ 1,0	19,4 $\pm$ 1,1	0,85

\* Las desviaciones estándar de las calorimetrías de inmersión están entre  $\pm 0,1 - 1,7 \text{ Jg}^{-1}$ .

b) Muestras activadas con Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Muestra	$-\Delta H_{\text{Inm}} \text{H}_2\text{O}$ (Jg <sup>-1</sup> )*	$-\Delta H_{\text{Inm}} \text{C}_6\text{H}_6$ (Jg <sup>-1</sup> )*	$-\Delta H_{\text{Inm}} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Jg <sup>-1</sup> )*	$\frac{\Delta H_{\text{Inm}} \text{C}_6\text{H}_6}{\Delta H_{\text{Inm}} \text{H}_2\text{O}}$
ACFe1-1073	10,7±0,2	18,7±0,5	28,5±0,4	0,57
ACFe2-1073	21,8±1,0	17,1±0,9	31,2±0,8	0,78
ACFe3-1073	13,4±0,6	20,1±0,2	36,7±1,2	2,54
ACFe5-1073	19,8±1,1	27,9±1,1	41,5±0,5	1,41
ACFe7-1073	30,1±0,3	34,2±1,0	41,5±1,1	1,14
ACFe1-973	19,0±1,0	28,5±0,9	43,8±0,4	1,50
ACFe2-973	16,9±0,1	15,6±0,2	19,6±0,7	0,92
ACFe3-973	19,2±1,8	20,3±0,2	27,3±1,2	1,05
ACFe5-973	24,9±0,6	27,4±1,0	46,4±1,5	1,09
ACFe7-973	28,0±1,2	34,2±1,3	67,1±0,5	1,22

\* Las desviaciones estándar de las calorimetrías de inmersión están entre ± 0,1 – 1,3 Jg<sup>-1</sup>.

c) Muestras activadas con CaCl<sub>2</sub>

Muestra	$-\Delta H_{\text{Inm}} \text{H}_2\text{O}$ (Jg <sup>-1</sup> )	$-\Delta H_{\text{Inm}} \text{C}_6\text{H}_6$ (Jg <sup>-1</sup> )	$-\Delta H_{\text{Inm}} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Jg <sup>-1</sup> )*	$\frac{\Delta H_{\text{Inm}} \text{C}_6\text{H}_6}{\Delta H_{\text{Inm}} \text{H}_2\text{O}}$
ACCa1-973	9,10±1,0	21,1±1,9	31,0±0,9	2,31
ACCa2-973	14,5±0,3	15,2±0,4	20,9±0,2	1,05
ACCa1-1073	18,7±0,8	25,3±0,8	38,2±1,2	1,35
ACCa2-1073	36,1±1,5	39,2±1,1	43,4±0,7	1,08

\* Las desviaciones estándar de las calorimetrías de inmersión están entre ± 0,2 – 1,5 Jg<sup>-1</sup>.

d) Muestras activadas con MgCl<sub>2</sub>

Muestra	$-\Delta H_{\text{Inm}} \text{H}_2\text{O}$ (Jg <sup>-1</sup> )	$-\Delta H_{\text{Inm}} \text{C}_6\text{H}_6$ (Jg <sup>-1</sup> )	$-\Delta H_{\text{Inm}} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Jg <sup>-1</sup> )*	$\frac{\Delta H_{\text{Inm}} \text{C}_6\text{H}_6}{\Delta H_{\text{Inm}} \text{H}_2\text{O}}$
ACMg1-973	17,3±0,5	35,1±0,3	49,2±0,8	1,96
ACMg2-973	18,3±0,7	38,6±0,7	45,6±1,0	2,11
ACMg1-1073	34,0±1,3	67,3±0,8	73,8±0,5	1,98
ACMg2-1073	13,4±0,6	20,1±0,5	36,7±1,2	2,54

\* Las desviaciones estándar de las calorimetrías de inmersión están entre ± 0,5 – 1,2 Jg<sup>-1</sup>.

e) Muestras activadas con  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1173 K

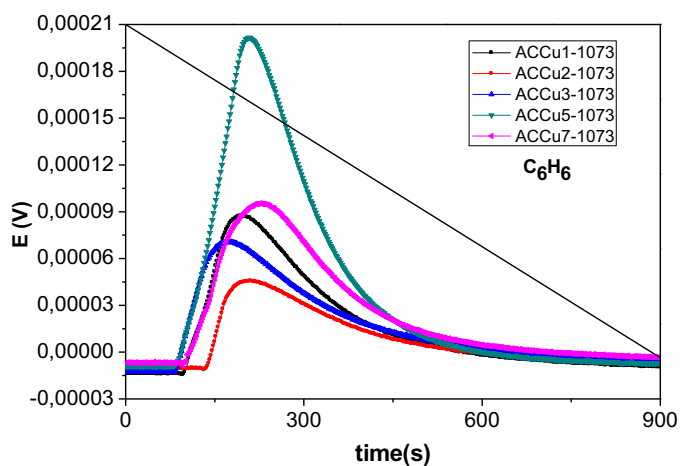
Muestra	$-\Delta H_{\text{Inm}} \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{Jg}^{-1}$ )*	$-\Delta H_{\text{Inm}} \text{C}_6\text{H}_6$ ( $\text{Jg}^{-1}$ )*	$-\Delta H_{\text{Inm}} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( $\text{Jg}^{-1}$ )*	$\frac{\Delta H_{\text{Inm}} \text{C}_6\text{H}_6}{\Delta H_{\text{Inm}} \text{H}_2\text{O}}$
ACCu2-1173	44,8±0,8	144,6±0,2	150,1±0,5	3,22
ACCa1-1173	40,2±1,2	181,3±0,9	186,5±1,0	4,51
ACCa2-1173	26,4±0,9	50,4±1,5	56,7±0,3	1,91
ACMg1-1173	42,9±0,5	106,4±0,8	113,3±1,1	2,49
ACMg2-1173	31,1±1,9	72,1±1,0	77,6±0,7	2,32

\* Las desviaciones estándar de las calorimetrías de inmersión están entre  $\pm 0,3 - 1,9 \text{ Jg}^{-1}$ .

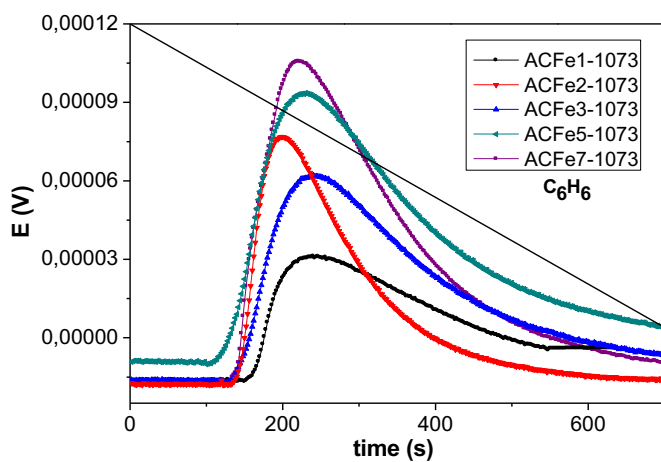
En la Figura 4-4 (a, b y c) se presentan las curvas calorimétricas obtenidas en la inmersión en benceno para los carbones activados que presentaron los mayores parámetros texturales de cada serie a distintas concentraciones, se muestra el pico de inmersión correspondiente al contacto entre el sólido y el líquido en cada medida. Se observa que la magnitud del pico en cada muestra es proporcional a la entalpía de inmersión obtenida, siendo los carbones activados a 1173 K los que presentan mayores entalpías en benceno con tamaños de (0,37nm) y diclorometano (0,33nm), estas presentan los mayores valores de área superficial determinados en esta investigación. Se puede 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 de la entalpía de inmersión obtenido. En la Figura 4-4 (a y b) se observa la comparación entre las curvas calorimétricas obtenidas en la inmersión en benceno para las series de Mg y Fe activada a 1073 K con cambio en la concentración del agente activante, evidenciando un incremento en la interacción del sólido con este líquido, aumentando la concentración del impregnante.

**Figura 4 - 4.** Comparación entre los termogramas obtenidos en la inmersión en benceno para quince muestras con los mayores parámetros texturales correspondientes a las series: **a).**  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1073K, **b).**  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  a 1073K, **c)**  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1173 K.

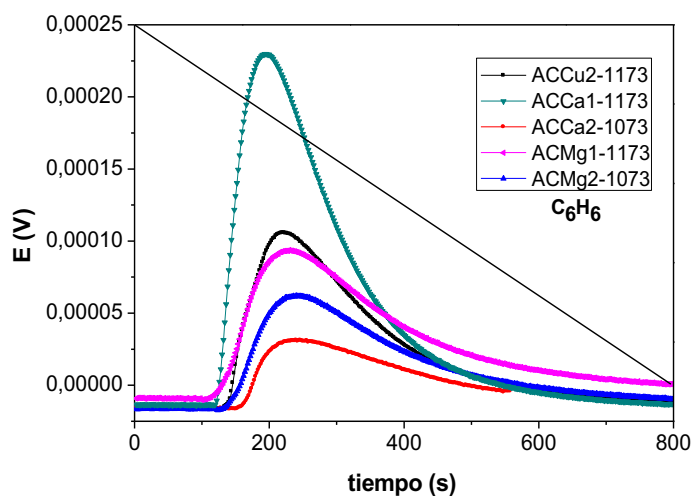
a).  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1073 K



b). Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a 1073 K



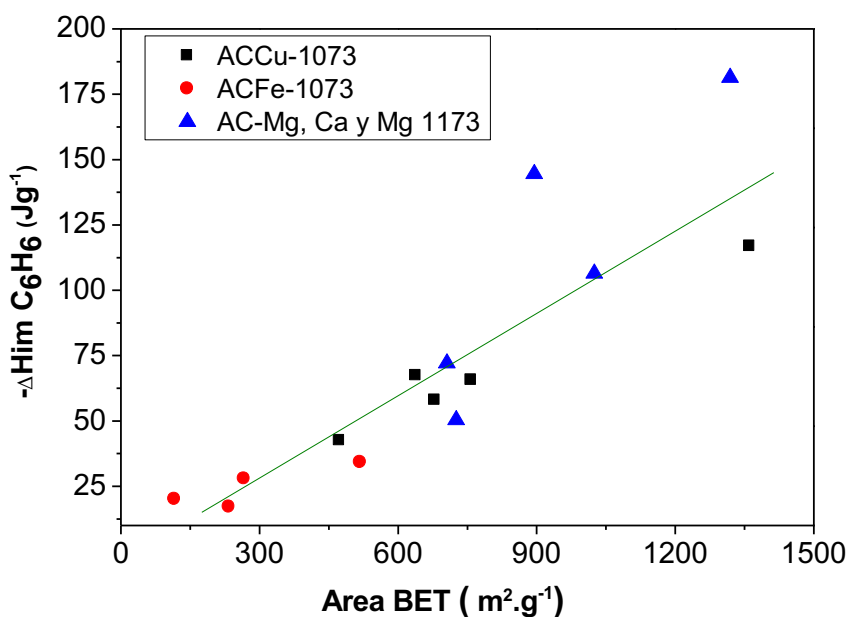
c) MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1173 K





En la Figura 4-5 se presenta la relación entre la entalpía de inmersión en benceno de los carbones activados con los mayores parámetros texturales de esta investigación en función del área superficial obtenida; se observa un aumento de la entalpía de inmersión en benceno con el incremento del área BET de los materiales carbonosos, evidenciándose que el aumento en el área BET es proporcional al aumento en la entalpía de inmersión de los sólidos en benceno en las muestras activadas a 1073 y 1173 K, es notorio un mayor cambio en las entalpías de inmersión con respecto al área de las muestras activadas a temperaturas de 1173 K, se evidencia con el uso de los cuatro agentes activantes una correlación entre los parámetros calculados, el uso de sales metálicas favorece el desarrollo de materiales adecuados con la finalidad de obtener adsorbentes que mejoren la capacidad de adsorción de compuestos apolares como lo es el  $\text{CO}_2$ . Este comportamiento se ajusta a lo descrito por Denoyel et. al [22], Silvestre-Albero et. al [23], Rouquerol et. al [25], Stoeckli et. al [26-28], 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 [22-29].

**Figura 4 - 5.** Relación entre las entalpías de inmersión en benceno con respecto al área BET de las series los carbones activados:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1073K,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  a 1073K y  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1173 K.

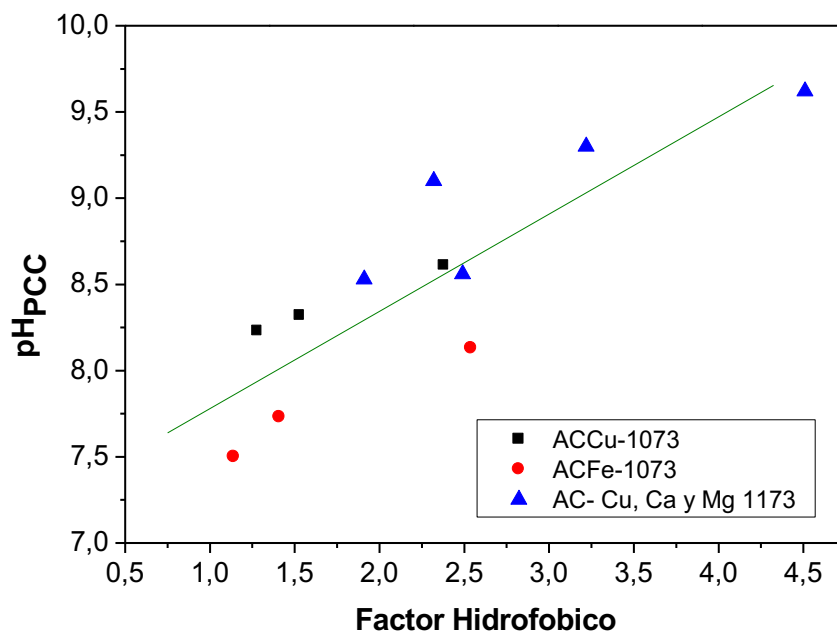


La Figura 4-6 muestra la relación entre el  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  y el factor hidrofóbico para algunas muestras de carbón activado correspondientes a las series impregnadas con Mg y Ca, Fe y Cu activadas a 1073 y 1173K, se observa un aumento en el punto de carga cero con el incremento en la hidrofobicidad

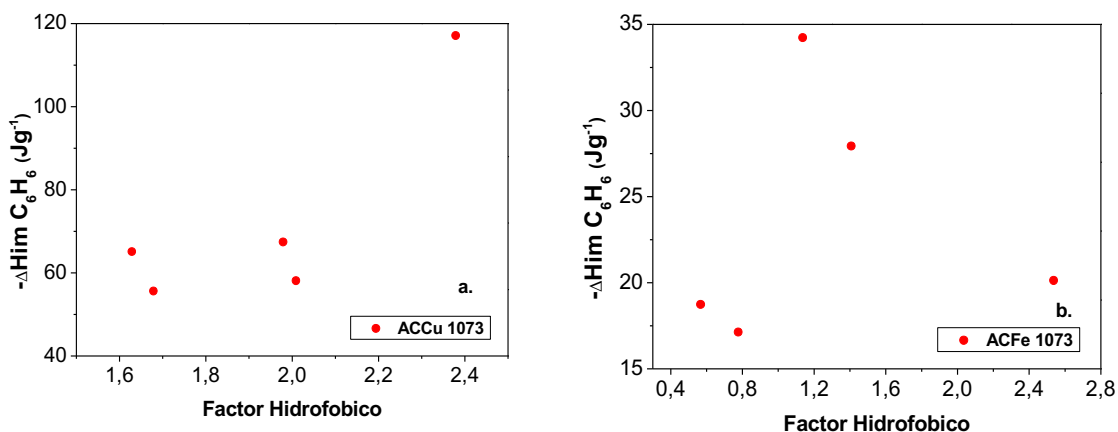
del carbón, el aumento del factor hidrofóbico está relacionado con la disminución de los grupos oxigenados en los materiales, de esta manera al disminuir la acidez es entendible que el pH<sub>PCC</sub> (pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero) aumente, tal y como se observa en todas las series el siguiente orden que corresponde al factor hidrofóbico obtenido en esta determinación: MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1173 K.> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1073K > Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a 1073 K.

En la Figura 4-7 se hace una comparación con las series activadas Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1073 K y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a 1073 K, se presenta la relación entre las entalpías de inmersión en benceno, en función del factor hidrofóbico, se observa que las entalpías de inmersión aumentan conforme aumenta la hidrofobicidad de los materiales. Este comportamiento se describe considerando que el carácter hidrofóbico de los carbones aumenta a medida que el oxígeno disminuye en la superficie del sólido [30].

**Figura 4 - 6.** Relación entre el punto de carga cero y el factor hidrofóbico de algunas muestras de carbón activado correspondientes a las series: Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1073K, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a 1073K y MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1173 K.



**Figura 4 - 7.** Relación entre la entalpía en benceno y el factor hidrofóbico de los carbones activados **a).**  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1073K, **b).**  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  a 1073K



#### 4.5. Adsorción de $\text{CO}_2$ a 273 K a presión atmosférica

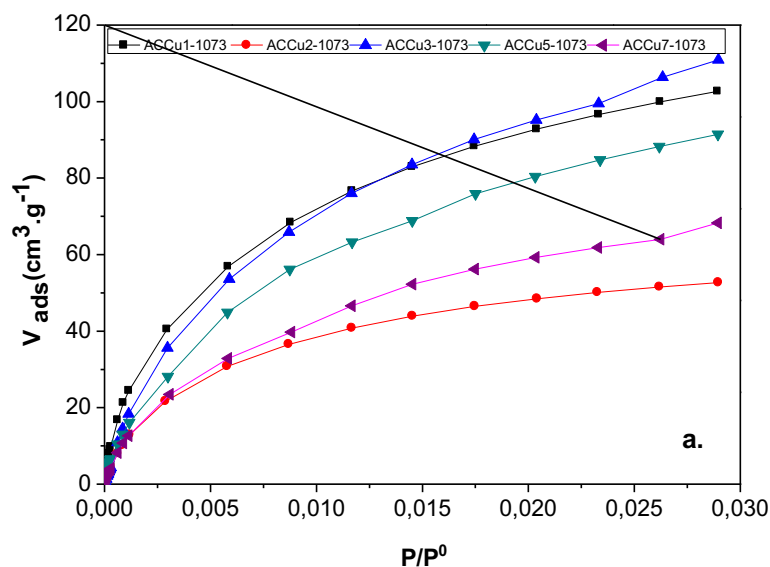
En esta sección se presentan los resultados de la adsorción de  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica y a temperatura de 273 K en todos los carbones activados, también se analiza la influencia de los parámetros texturales y químicos sobre la capacidad de adsorción de este gas. Adicionalmente a las quince muestras con mayores parámetros texturales, se evalúa la cinética de adsorción del proceso y a la muestra de cada serie con mayor capacidad de adsorción de dióxido de carbono se le realizó ensayos de calorimetría de adsorción.

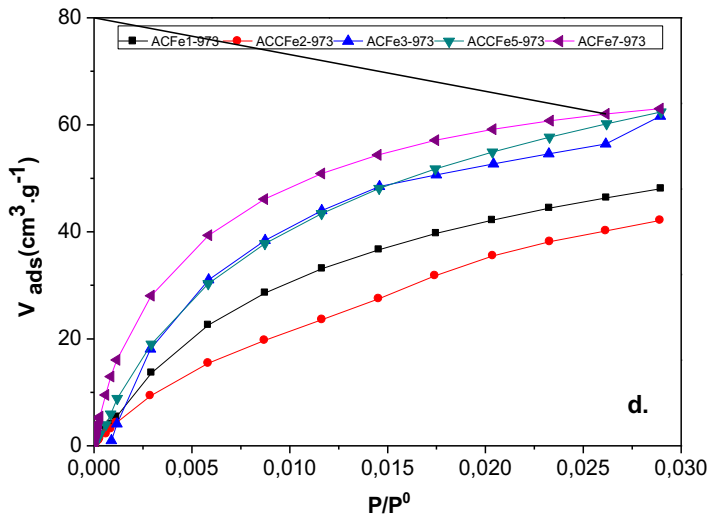
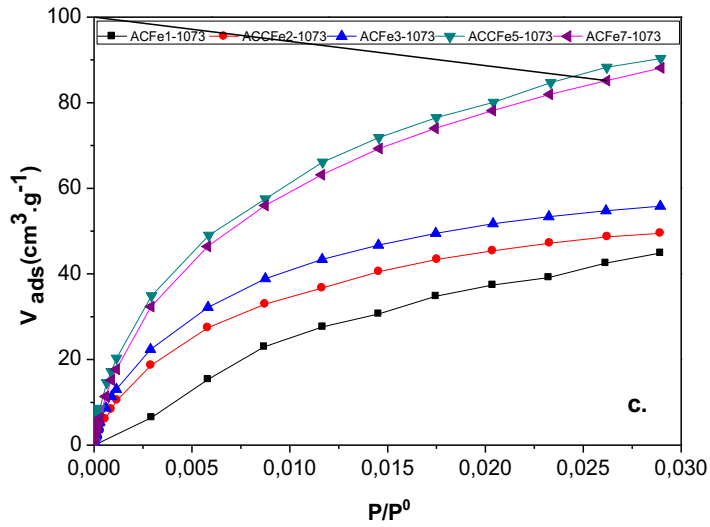
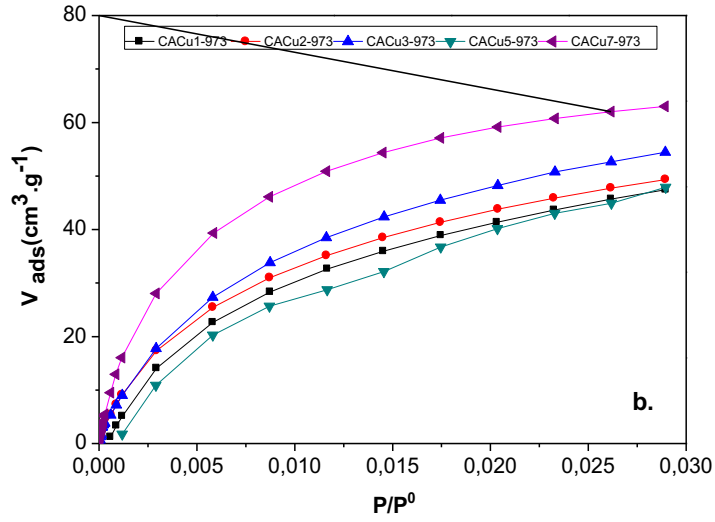
En la Figura 4-8 se presentan las isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a 273 K y presión atmosférica que se obtuvieron de los 33 carbones activados preparados en esta investigación. Estas isothermas de adsorción son tipo I de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [33] y con el cambio de concentración de las soluciones de los impregnantes se evidencia variaciones en la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$ , en la Figura 4-8 (a y b) se presenta la serie activada con Cu y Fe a 1073 K, se observa la mayor capacidad de adsorción para los sólidos ACCu3-1073 y ACFe5-1073, adicionalmente, en la Figura 4-8 (f) se observa que los sólidos que tienen las mayor capacidad de adsorción de la serie corresponden a ACCa1-1173 y ACMg2-1173, este resultado se correlaciona con los parámetros texturales de estas muestras que son mayores con respecto a los otros carbones de cada serie.

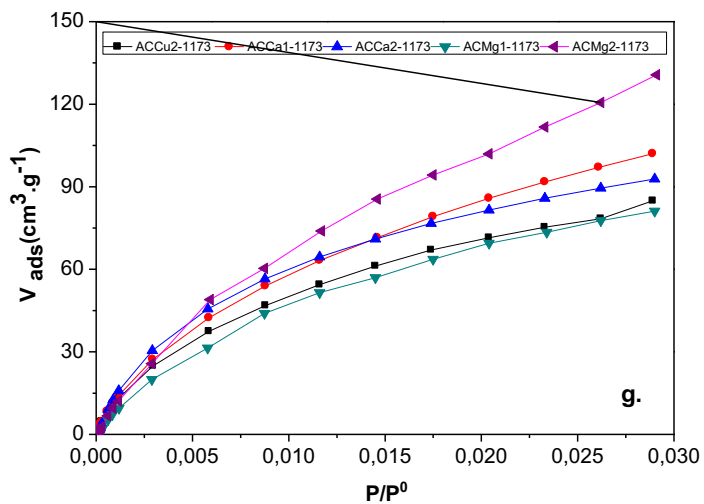
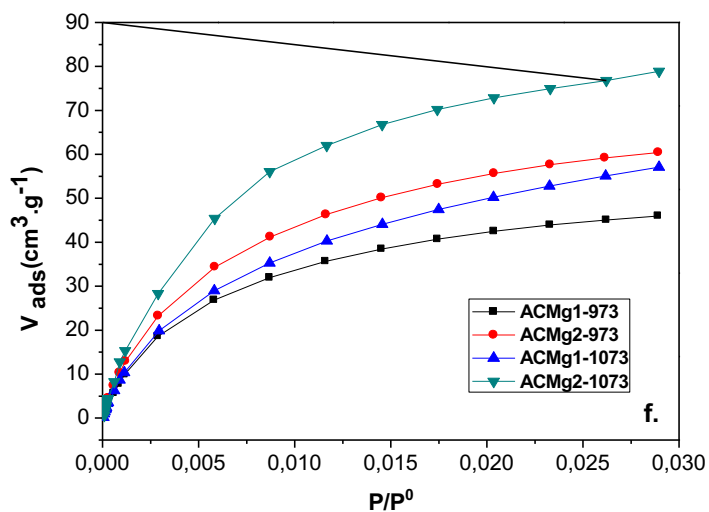
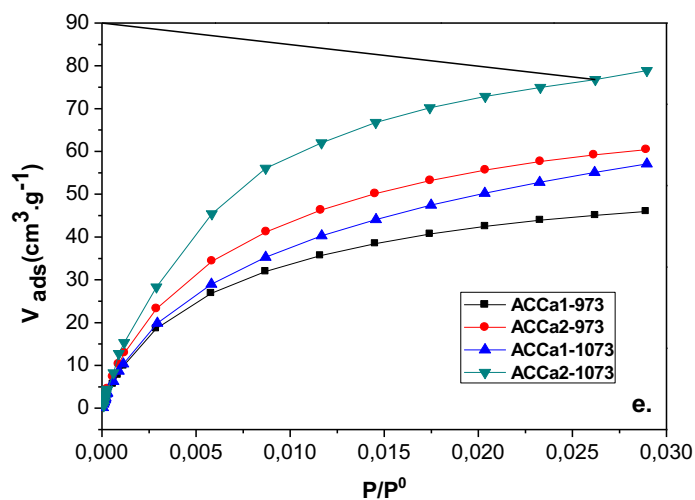
Estudios realizados por Balsamo y colaboradores mencionan que la molécula de CO<sub>2</sub> interactúa con las paredes de los poros más pequeños de 2 nm, su adsorción puede producirse por el llenado de microporos o por un mecanismo de cobertura de la superficie. En resultados obtenidos en estudios anteriores, se observa una tendencia de las isothermas a presiones bajas cercano a una línea y posteriormente se disminuye la adsorción hasta encontrar valores de volumen que se mantienen constantes, esta se puede relacionar con un mecanismo de adsorción de CO<sub>2</sub> en el que la cobertura de la superficie se asocia con tamaños de poro de dos veces la dimensión molecular del CO<sub>2</sub> (0,33nm) [31, 32], en este trabajo las isothermas que se obtienen en la Figura 4-8 evidencian una tendencia conforme a la descrita en dichos estudios.

Las muestras activadas a con Fe y Cu a 973 K, muestran menores valores de volumen adsorbido de CO<sub>2</sub> con respecto a las muestras activadas a 1073 y 1173 K, evidenciando que la temperatura de activación es un parámetro importante a tener en cuenta al momento de preparar materiales porosos tipo carbón activado para la adsorción de CO<sub>2</sub>; algo similar sucede con las muestras activadas con Ca y Mg a mayor concentración y temperatura del impregnante se obtiene una mayor adsorción del dióxido de carbono como se evidencia en la Figura 4 (b, d).

**Figura 4 - 8.** Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273K y 1 bar, para las series: a). Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1073K, b). Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 973K, c). Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a 1073K, d). Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a 973K, e) MgCl<sub>2</sub> 973 y 1073 K, f). CaCl<sub>2</sub>, 973 y 1073 K, g). MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1173 K.







En la Tabla 4-4 se reportan las cantidades de  $\text{CO}_2$  que adsorben los carbones activados a 273 K y 1 bar correspondientes a la series de ACCu-1073, ACFe-1073 y AC-Cu, Ca y Mg-1173, se observa que los sólidos presentan una capacidad de adsorción entre 88 y 255  $\text{mg.g}^{-1}$ . La serie de ACCu-1073 presenta una capacidad de adsorción entre (104-218  $\text{mg.g}^{-1}$ ) con un volumen de microporos estrechos entre (0,16-0,45  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ), respecto a la serie de ACFe-1073 presenta una capacidad de adsorción entre (88-173  $\text{mg.g}^{-1}$ ) con un volumen de microporos estrechos entre (0,27-0,30  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ), finalmente la serie AC-Cu, Ca y Mg-1173 presenta una capacidad de adsorción entre (159-255  $\text{mg.g}^{-1}$ ) con un volumen de microporos estrechos entre (0,29-0,54  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) de acuerdo con estos valores, dichos carbones activados poseen una proporción elevada de microporos efectivos para la adsorción de  $\text{CO}_2$  que explica las cantidades de este gas adsorbidas, este comportamiento se atribuye a que la muestras activadas a 1173 K poseen la mayor área superficial BET y volumen de microporos estrechos ( $V_n$ ) que son responsables de una mayor capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$ .

Los carbones activados de cada serie con la mayor capacidad de adsorción son: ACMg2-1173> ACCu3-1073>ACCa1-1173>ACFe5-1073 con cantidades adsorbidas de  $\text{CO}_2$  de 255  $\text{mg.g}^{-1}$ >218  $\text{mg.g}^{-1}$ >200  $\text{mg.g}^{-1}$ >173  $\text{mg.g}^{-1}$ , respectivamente. Con los carbones activados preparados usando  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  se obtienen cantidades adsorbidas de  $\text{CO}_2$  menores con respecto a la serie activada a 1173 K con la sal de  $\text{MgCl}_2$ , para estos sólidos, se genera una red porosa con micro-mesoporosidad que se evidencia con el aumento del área superficial y del volumen de poro obteniéndose una porosidad amplia la cual favorece la adsorción de  $\text{CO}_2$  gracias a que facilita el ingreso de la molécula por los mesoporos hacia a los microporos. Los parámetros texturales y la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  guardan concordancia con las energías características de adsorción calculadas con valores entre 23,3-32,5  $\text{kJmol}^{-1}$ . Este estudio muestra que a pesar de que la química superficial del sólido juega un papel importante en la adsorción del  $\text{CO}_2$ , 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  $\text{CO}_2$  al sólido poroso para su posterior adsorción en los microporos.

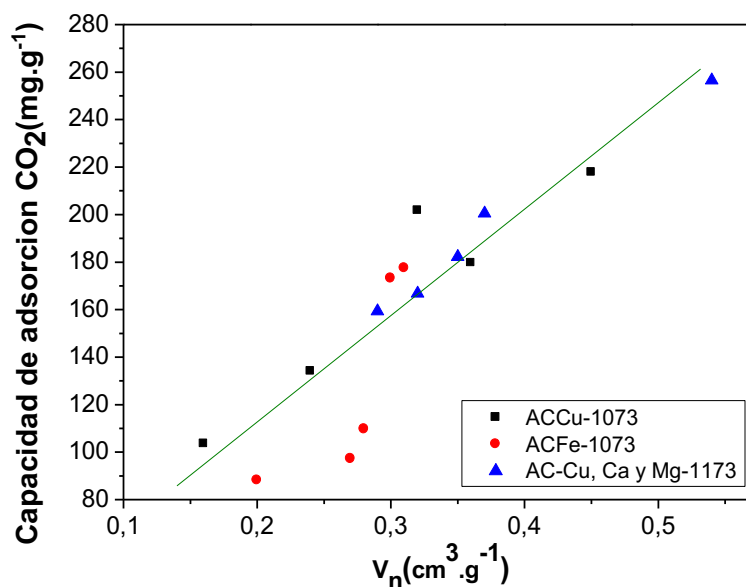
**Tabla 4 - 4.** Cantidad de  $\text{CO}_2$  adsorbida y volumen estrecho de poro a 273 K y 1 bar, aplicados a las series:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1073K,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  a 1073K,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1173 K.

Muestra	Capacidad de Adsorción CO <sub>2</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	V <sub>n</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	E <sub>0</sub> (kJmol <sup>-1</sup> )	Promedio Ancho de poro (Å <sup>0</sup> )
ACCu1-1073	180	0,32	31,7	4,10
ACCu2-1073	104	0,16	31,1	4,18
ACCu3-1073	218	0,45	17,8	7,30
ACCu5-1073	202	0,36	32,2	4,01
ACCu7-1073	134	0,24	29,3	4,44
ACFe1-1073	88	0,27	23,3	5,62
ACFe2-1073	97	0,28	27,6	4,75
ACFe3-1073	110	0,20	32,1	4,01
ACFe5-1073	177	0,31	32,5	4,08
ACFe7-1073	173	0,30	31,6	4,12
ACCu2-1173	165	0,32	30,2	4,31
ACCa1-1173	200	0,37	28,9	4,48
ACCa2-1173	180	0,35	29,8	4,35
ACMg1-1173	159	0,29	27,1	4,80
ACMg2-1173	255	0,54	26,0	4,98

En la Figura 4-9, se observa la relación entre la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido para las series con respecto al volumen de poros estrechos, este último es proporcional en todos los materiales y se encuentra correlacionado con los parámetros texturales de los carbones activados. La muestra con la mayor cantidad de poros estrechos (V<sub>n</sub>) es ACMg2-1173 con un valor de 0,54 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, se observa que con el incremento de la concentración del activante se reducen los parámetros texturales de algunos materiales y también la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, la activación con este tipo de soluciones de sales metálicas conduce a la formación de porosidad estrecha en los sólidos y también genera una proporción de mesoporos que es tomada en cuenta en este estudio para facilitar la difusión de la molécula al interior del material.



**Figura 4 - 9.** Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido y volumen estrecho de poro a 273 K y 1 bar de los carbones activados: Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1073K, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, a 1073 y 1173 K.



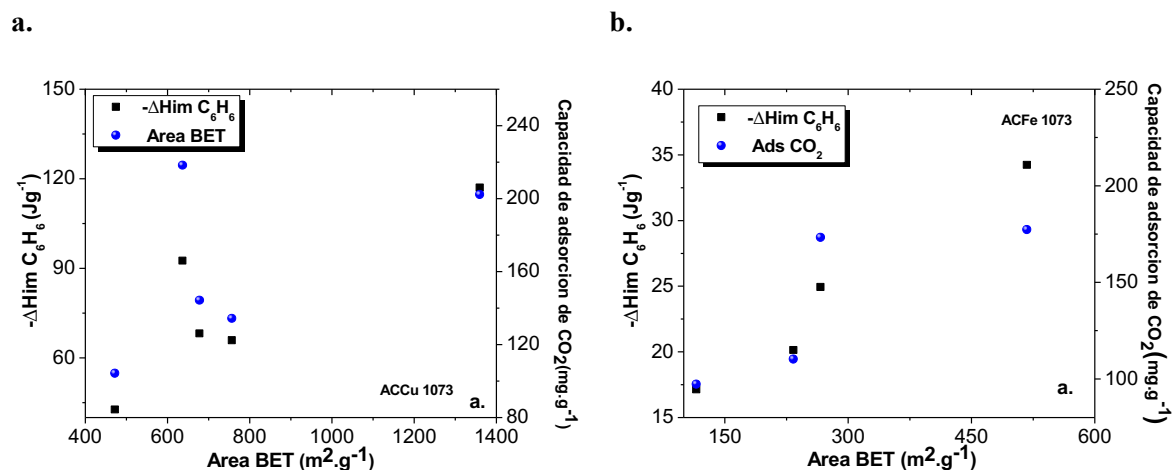
En la Figura 4-10 se observa la comparación entre la relación del área BET y la entalpía de inmersión en benceno en dependencia con la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, ocurre un comportamiento similar y proporcional entre todas las muestras, a medida que aumenta la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> la entalpía de inmersión en benceno aumenta junto con y también lo hace el valor del área BET, mostrando que estos materiales son afines a moléculas apolares tomando importancia ya que la molécula de interés de este estudio tiene esta característica.

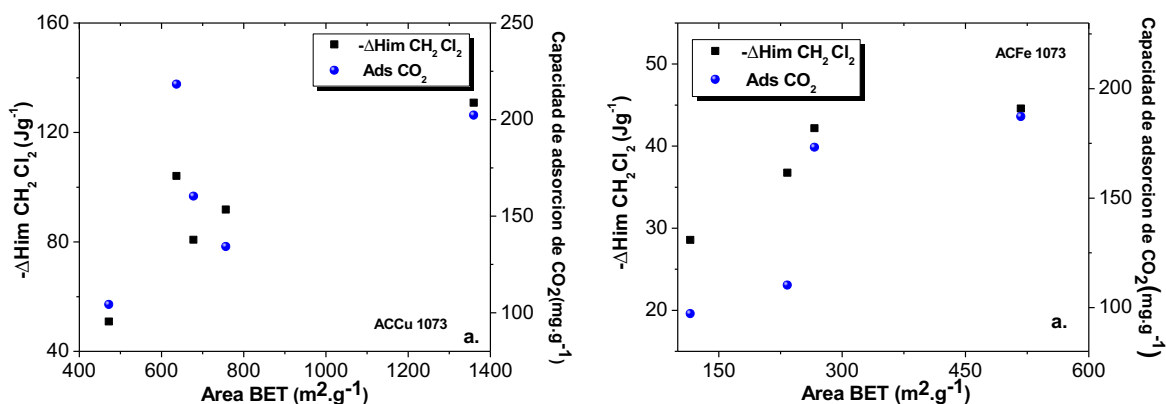
La preparación y caracterización de los carbones activados en este trabajo tiene como propósito conocer acerca del proceso de activación con nitratos de Cu, Fe y cloruros de Ca y Mg y así evaluar la capacidad de adsorción de dióxido de carbono, debido a esto, la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> se relaciona con los parámetros texturales de los carbones activados y se observa que existe un tipo específico de poros para los carbones activados escogidos que resultan ser importantes ya que condiciona la adsorción de CO<sub>2</sub>. Conforme a lo anterior, la adsorción de CO<sub>2</sub> depende principalmente de la presencia de microporosidad estrecha junto con el área superficial desarrollada en los sólidos, y una química superficial adecuada del adsorbente para obtener una mayor afinidad hacia la molécula de interés a adsorber. Este comportamiento ha sido reportado por otros autores como Wahby y colaboradores, quienes prepararon CAs con un diámetro de poro

determinado y elevados valores de área superficial, obteniendo sólidos con una distribución de tamaño de microporo estrecha [34].

En la Figura 4-10 (a y b) se observa la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> junto con el Área BET. en relación con la entalpía de inmersión en benceno y diclorometano de los carbones activados de las series de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1073K, y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a 1073K. Todas las series presentan correlación cuando aumenta la capacidad de adsorción aumentan los valores de las entalpías de inmersión en benceno y las áreas BET de los materiales, este comportamiento es similar al reportado en el trabajo de Molina-Sabio y colaboradores [24] en el que se prepararon carbones activados mediante activación química de hueso de aceituna con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y ZnCl<sub>2</sub> y se empleó la técnica calorimétrica para el estudio de la microporosidad de los materiales. La importancia de una alta capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> se asocia con la evolución de los parámetros texturales de estos materiales, los cuales tienen correlación con las calorimetrías de inmersión en benceno, siendo así materiales adsorbentes idóneos para el proceso de adsorción.

**Figura 4 - 10.** Área BET Vs entalpía de inmersión en benceno y diclorometano en relación con la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>: a). Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1073K, b). Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a 1073K





En la Figura 4-11(a), se presenta el comportamiento de las cantidades de  $\text{CO}_2$  adsorbidas con respecto a la acidez total de las muestras preparadas en la serie  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1073K,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  a 1073K y  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a 1173 K, se observa que la adsorción de  $\text{CO}_2$  aumenta con la disminución de la acidez de los carbones activados. El comportamiento ácido de las superficies de los carbones activados 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 [35], para los carbones activados preparados, que presentan activación de grupos básicos, la adsorción del  $\text{CO}_2$  se ve favorecida. El comportamiento entre la cantidad de  $\text{CO}_2$  adsorbido con relación a la basicidad total de los carbones activados en esta sección evidencia que a medida que aumenta el contenido de grupos básicos se incrementa la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$ ; mostrando que la interacción del gas con el carbón activado se debe tanto a los aspectos físicos como químicos de la superficie del carbón activado.

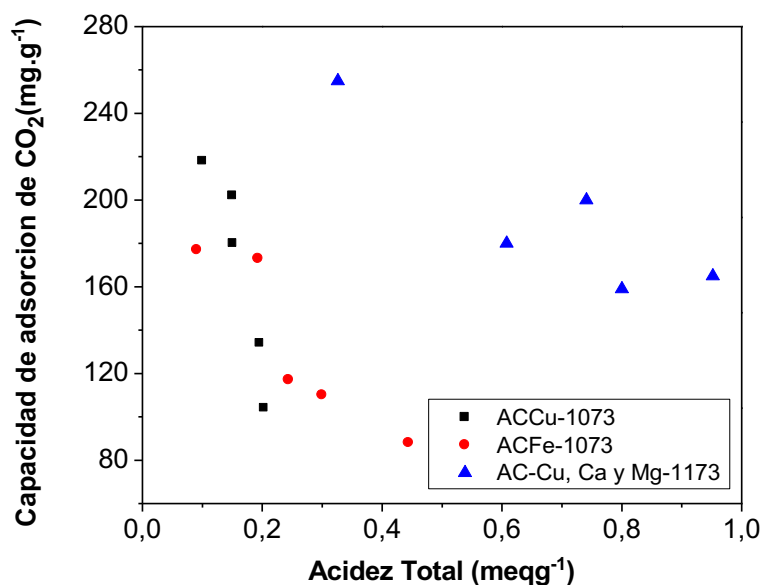
En la Figura 4-11(b) se relaciona la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  con respecto al pH en el punto de carga cero  $\text{pH}_{\text{PCC}}$ , junto con el cambio en la entalpía de inmersión en agua de los carbones activados, se observa que el aumento en el  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  es directamente proporcional al aumento de la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  en todas las muestras. Con respecto al cambio de entalpía de inmersión en agua de los carbones activados y su relación con la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  se observa un aumento en la entalpía de inmersión hasta un determinado valor de la capacidad de adsorción y posteriormente los valores de la entalpía son similares, mostrando que la interacción del gas con el carbón activado se debe tanto a los aspectos físicos como químicos de la superficie del carbón activado.

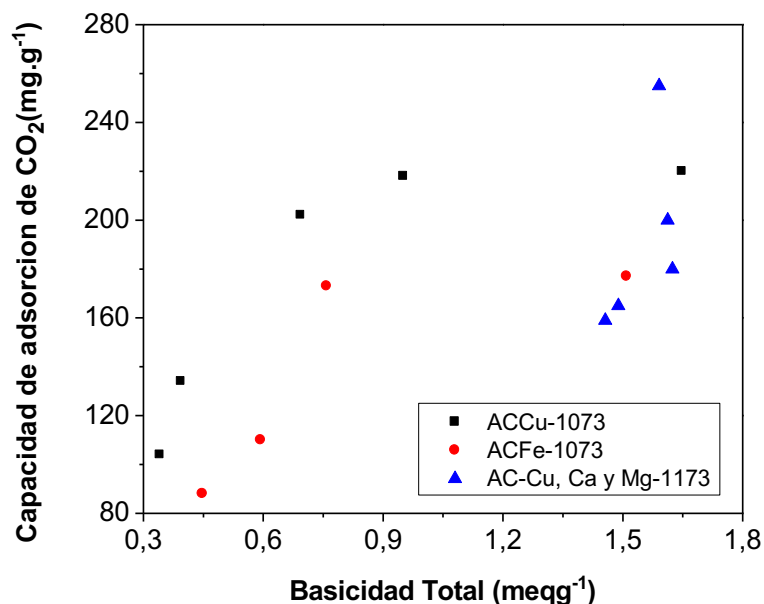
La entalpía de inmersión en benceno permite evaluar la polaridad de la superficie del carbón activado, bajo el supuesto que las moléculas de agua interactúan principalmente con los grupos superficiales oxigenados localizados en los sitios polares en los bordes de las capas grafénicas [36], como consecuencia es posible establecer relaciones entre la entalpía de inmersión y parámetros asociados con el contenido de grupos superficiales determinados mediante titulaciones Boehm.

También se evidencia la correlación entre las entalpías de inmersión en benceno y diclorometano con el contenido de grupos superficiales ácidos y básicos totales, esta representación es 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 [37,38]. Las superficies del carbón activado también contienen sitios básicos que se cree que son libres de oxígeno, también llamados sitios de Lewis, situados en regiones ricas en electrones  $\pi$  dentro de los planos basales de los microcristales de grafito lejos de los bordes [39-41]. 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.

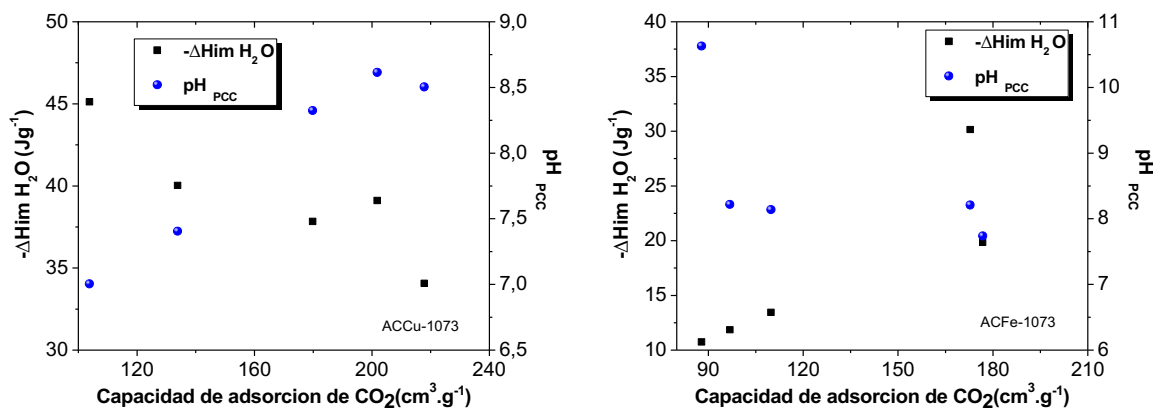
**Figura 4 - 11. a.** Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> con respecto a la acidez y basicidad total de los carbones activados: ACCu-1073, ACFe-1073, AC-Cu, Ca y Mg-1173.; **b.** Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> con respecto al pH en el punto de carga cero pH<sub>PCC</sub> y al cambio en la entalpía de inmersión en agua de los carbones activados.

a.





b.



En la Tabla 4-5 se muestran las capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> de cinco muestras seleccionadas en este trabajo frente a los resultados reportados en otras investigaciones, se realizó una comparación con respecto a la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273K y 1 bar, los resultados obtenidos en esta investigación son semejantes a los que obtuvieron otros autores, como se observa en la Tabla 4-5. A continuación se mencionan algunos de ellos: RN<sub>2</sub> proveniente de semillas de Oliva con una capacidad de adsorción de 43 mg.g<sup>-1</sup> [42], Cnut-1h y Cnut-3.5h provenientes de cacao con capacidad de adsorción de 149 y 171 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente [44]; PC2:1-800 a partir de Coque de petróleo con valores de adsorción de 215 mg.g<sup>-1</sup> [46] ; MP48FAL y MCa2FAL preparadas a partir de Cuesco de Palma y funcionalizadas con grupos nitrogenados obteniendo valores de adsorción de 220 y 334 mg.g<sup>-1</sup> [47]. Los resultados de la Tabla 4-5 oscilan entre 43 a

334 mg.g<sup>-1</sup>, en esta se incluyen las 5 muestras con la mayor capacidad de adsorción propuestas en esta investigación y se encuentran valores similares como el de las muestras de Cnut-3.5h, C600K1, PC2:1-800, MP48FAL, C-1012, ARG-K-PM, PC4:1-700, además, se realiza una comparación de los parámetros texturales de todos los materiales, evidenciándose que poseen mayores áreas superficiales y volúmenes de microporos pero la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> son menores en comparación con los resultados obtenidos en esta investigación. Se podría concluir que la metodología que se usó para la preparación de los CAs en este trabajo es de importancia en la producción de mesoporos amplios, además los cambios en la química superficial de los adsorbentes les confiere características que favorecen el proceso adsorción de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 4 - 5.** Comparación de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> y los parámetros texturales de diferentes materiales porosos a 273K y 1 bar.

<b>Muestra</b>	<b>Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>O</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referencia</b>
RN <sub>2</sub>	43	1248	0,44	Querejeta 2018 [42]
C600K0	83	365	0,17	Ello 2013 [43]
Cnut-1h	149	686	0,31	Ello 2013 [44]
CAGC M-30	167	2350	0,79	Sevilla 2012 [45]
Cnut-3.5h	171	1327	0,65	Ello 2013 [44]
ACCa2-1173	180	726	0,28	En esta Investigación
C600K1	193	1250	0,55	Ello 2013 [43]
ACCa1-1173	200	1319	0,49	En esta Investigación
ACCu5-1073	202	1361	0,51	En esta Investigación
PC2:1-800	215	1600	0,70	Jang 2017 [46]
ACCu3-1073	218	638	0,24	En esta Investigación
MP48FAL	220	785	0,31	Vargas 2014[47]
C-1012	232	2000	0,73	Wahby 2012 [48]
ARG-K-PM	245	2251	0,93	Boujibar 2018 [49]
ACMg2-1173	255	706	0,29	En esta Investigación
PC4:1-700	260	2000	1,11	Jang 2017 [46]
MCA2FAL	334	658	0,64	Vargas 2014 [47]

### 4.5.1. Calorimetrías de Adsorción

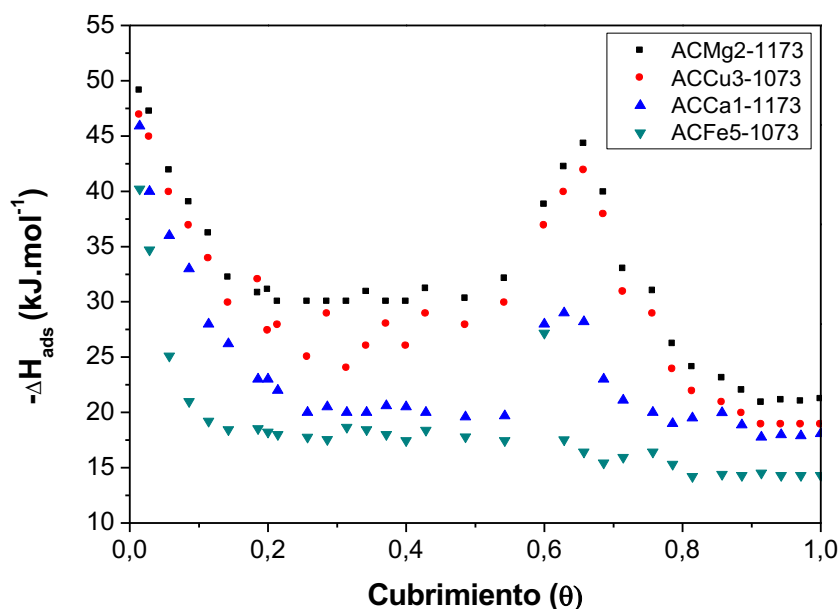
El calor de adsorción generado por la interacción de la molécula de CO<sub>2</sub> con los materiales carbonosos es tenido en cuenta para la muestra con mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de cada uno de los impregnantes, para ello se realizó la medida directa de los calores de adsorción generados en cada punto de la isoterma de adsorción del gas a 273 K, usando la calorimetría de adsorción, dichas medidas, proporcionan información acerca de la heterogeneidad energética de un adsorbente en la adsorción. La curva de entalpía diferencial obtenida de los experimentos microcalorimétricos de adsorción tiene un efecto global que incluye tanto las interacciones adsorbato-adsorbente como adsorbato-adsorbato.

Se pueden destacar varios mecanismos de llenado de adsorbato y transiciones de fase, así como cualquier cambio estructural en el adsorbente. En la Figura 4-12, se presentan los calores diferenciales de adsorción con respecto al cubrimiento, para las muestras ACMg2-1173, ACCu3-1073, ACCa1-1173 y ACFe5-1073. Se observa que los cuatro sólidos muestran heterogeneidad energética para la adsorción de CO<sub>2</sub>. En el cubrimiento cercano a cero el calor de adsorción para el sólido ACMg2-1173 es de -49,10 kJ.mol<sup>-1</sup>, para la muestra ACCu3-1073 es de -46,90 kJ.mol<sup>-1</sup>, mientras que para la muestra ACCa1-1173 es de -45,90 kJ.mol<sup>-1</sup> y finalmente para la muestra ACFe5-1073 la magnitud del calor de adsorción es la menor -40,20 kJ.mol<sup>-1</sup>, al favorecer la afinidad del sólido por la molécula CO<sub>2</sub>, adicionalmente aumentan las interacciones moleculares entre el CO<sub>2</sub> adsorbido, lo cual se traduce en un calor de adsorción mayor a ese cubrimiento, la disminución inicial del calor de adsorción se relaciona con la heterogeneidad de la superficie, todas las muestras impregnadas muestran una tendencia similar.

Posteriormente, se observa que el calor de adsorción disminuye significativamente hasta un cubrimiento de 0,9 para las muestras ACMg2-1173, ACCu3-1073 y ACCa1-1173 y de 0,8 para la muestra ACFe5-1073, lo cual evidencia la ocupación de sitios de adsorción en el sólido, luego entre un cubrimiento entre 0,6-0,7 para las muestras ACMg2-1173, ACCu3-1073 y ACCa1-1173 y entre 0,55-0,63 en la muestra ACFe5-1073, se evidencian dos valores máximos en el calor de adsorción que indican el aumento de la interacción del CO<sub>2</sub> con sitios disponibles en los sólidos y el incremento en la interacciones adsorbato-adsorbato. Los cubrimientos mencionados anteriormente de los calores de adsorción disminuyen hasta alcanzar valores casi constantes, lo que podría obedecer a la ocupación de sitios de adsorción de bajo potencial que fueron ocupados antes a  $\Theta > 0,8$ . La magnitud de esta entalpía inicial está estrechamente relacionada con el volumen de

microporos con tamaños por debajo de 2 nm, el llenado de poros a alta energía se correlaciona bien con la región microporosa presente en el material, seguido por una caída de energía correspondiente al llenado de los poros más grandes. Los resultados de este estudio son similares a los reportados por Soares y colaboradores donde realizan activación química con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a partir de la cascara de melocotón donde realizan las isothermas de equilibrio de la adsorción de CO<sub>2</sub> y las curvas de entalpía diferencial simultáneamente donde las entalpías de adsorción diferencial varían de -38 a -24 kJ.mol<sup>-1</sup> y se sugiere que la interacción del dióxido de carbono con la superficie de CA en cargas bajas ocurre en sitios de mayor energía (poros más estrechos)[50].

**Figura 4 - 12.** Calores diferenciales de adsorción de CO<sub>2</sub> en las muestras ACMg2-1173, ACCu3-1073, ACCa1-1173, ACFe5-1073



#### 4.6. Estudio cinético del proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273K y 1 bar de los carbones activados

En este trabajo se calcularon los parámetros cinéticos del proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> en las muestras de las series correspondientes: Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1073K; Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a 1073K; MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1173 K, se ajustaron los datos experimentales a los modelos establecidos: seudo primer orden, seudo segundo orden y difusión intraparticular.



En la Tabla 4-6 se presentan los coeficientes de correlación los materiales para el modelo de pseudo primer y segundo orden correspondientes a  $R^2=0,447-0,885$  y  $R^2=0,227-0,941$ , respectivamente. Se evidencia que los modelos aplicados de pseudo primer y pseudo segundo orden presentan limitaciones con respecto a la predicción de la adsorción de  $\text{CO}_2$  a 273K en los carbones activados que se prepararon. Adicionalmente, los valores de las constantes de velocidad obtenidos mediante estos modelos no presentan relación con los parámetros texturales y químicos de la muestra analizada. Lo anterior indica que el mecanismo de adsorción de  $\text{CO}_2$  no se está determinado por la transferencia de masa, ni por la quimisorción o adsorción química debida a la formación de enlaces químicos entre el adsorbente y el adsorbato en una monocapa en la superficie [51,52].

Según la teoría propuesta por Weber y Morris los datos experimentales de las muestras presentan un mejor ajuste al modelo de difusión intraparticular. En este se tiene en cuenta que el proceso de adsorción se lleva a cabo en dos etapas, en la primera etapa los coeficientes de correlación oscilan entre 0,663-0,993, debido a una adsorción instantánea, donde el adsorbato viaja hacia el adsorbente, es la etapa inicial del proceso de los materiales ya que se incrementa el tiempo de equilibrio de adsorción debido al aumento de las interacciones iniciales entre el sólido y la molécula de  $\text{CO}_2$  una mayor cantidad de gas se acerca a la superficie por ende el tiempo de equilibrio aumenta.

En la segunda etapa los coeficientes de correlación están entre 0,942-0,985 en esta se observa que en los materiales carbonosos ocurre una adsorción gradual donde la difusión intraparticular 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 los sólidos combinan la afinidad del adsorbente por el  $\text{CO}_2$  y adicionalmente facilitan la difusión del gas hacia los microporos [51]. En todas las muestras la  $K_1$  es menor a la  $K_2$ , lo cual indica que en la segunda etapa la adsorción es más rápida y las cantidades de  $\text{CO}_2$  adsorbidas son mayores.

Las diferentes regiones de velocidad de adsorción observadas indican que la velocidad de adsorción es lenta en la primera etapa y aumenta en la segunda etapa, sin presentar una tercera etapa de equilibrio. Se observa para la serie activada con Cu a 1073 K que con el aumento de la concentración de impregnante aumenta su capacidad de retención de  $\text{CO}_2$  para las muestras 1, 3 y 5%, en estas hubo un aumento de velocidad de adsorción del gas, requiriendo mayor tiempo de equilibrio la adsorción en el material ACCu2-1073 y ACCu7-1073.

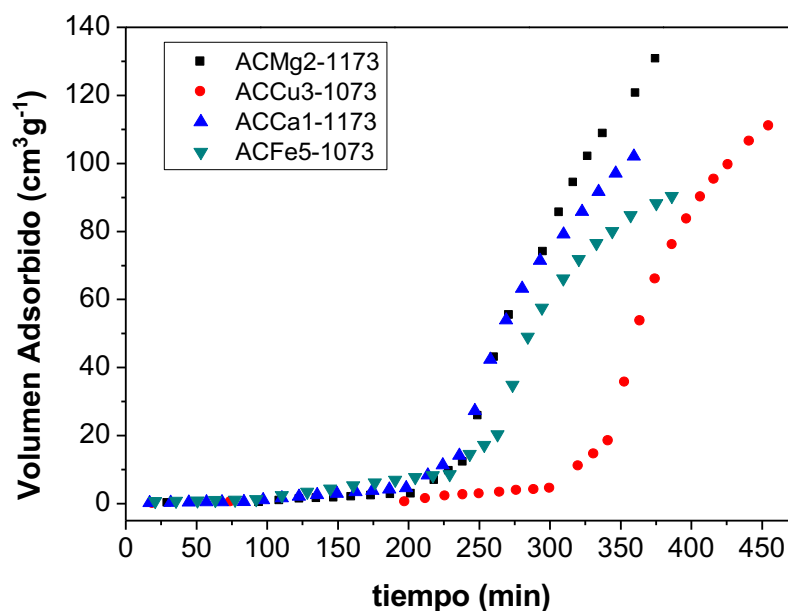
Con respecto a la serie activada con Fe se observa que a medida que aumenta la concentración del impregnante hay un aumento de la capacidad y velocidad de adsorción hasta una concentración de 5%, luego la concentración de 7% presenta un mínimo descenso, excepto la muestra activada al 1 % que no presenta una segunda etapa de adsorción, ya que como se pudo observar (Capítulo 3) esta muestra no obtuvo área superficial ni volumen de microporo, por otra parte, con la muestra activada con Mg a 1173 K se pudo observar esta misma tendencia con el aumento del agente químico ocurre un ascenso de la capacidad de adsorción y velocidad. Adicionalmente en la serie activada con Ca a 1173 K se evidencia que a diferencia de las otras series con el aumento del agente químico disminuyó la capacidad y la velocidad de adsorción. En todas las series se pudo observar la correlación entre la capacidad y la velocidad del proceso de adsorción de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 4 - 6.** Constantes de los modelos de cinéticos de adsorción aplicados a las series: Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1073K, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a 1073K, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1173 K.

Muestra	Seudo primer orden		Seudo segundo orden		Difusión Intraparticular			
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (gmmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub> (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
ACCu1-1073	0,003	0,447	0,001	0,857	0,419	0,672	32,52	0,964
ACCu2-1073	0,003	0,479	0,002	0,849	0,232	0,767	16,39	0,966
ACCu3-1073	0,008	0,475	0,001	0,642	0,315	0,663	32,64	0,978
ACCu5-1073	0,005	0,508	0,002	0,873	0,424	0,723	21,36	0,974
ACCu7-1073	0,005	0,524	0,008	0,321	0,297	0,703	16,34	0,955
ACFe1-1073	0,018	0,885	0,000	0,923	6,906	0,993	-	-
ACFe2-1073	0,008	0,624	0,001	0,880	0,357	0,904	10,23	0,958
ACFe3-1073	0,000	0,468	0,001	0,941	0,055	0,951	16,24	0,974
ACFe5-1073	0,006	0,507	0,001	0,857	0,523	0,877	25,01	0,979
ACFe7-1073	0,009	0,592	0,001	0,849	0,849	0,881	20,45	0,942
ACCu2-1173	0,008	0,561	0,001	0,651	0,494	0,859	20,32	0,966
ACCa1-1173	0,008	0,561	0,001	0,762	0,474	0,854	23,55	0,977
ACCa2-1173	0,011	0,715	0,001	0,703	0,762	0,998	17,71	0,985
ACMg1-1173	0,011	0,700	0,007	0,227	0,384	0,990	16,13	0,975
ACMg2-1173	0,083	0,517	0,002	0,613	0,246	0,794	27,94	0,981

En la Figura 4-13 se presentan las cinéticas de adsorción obtenidas teniendo en cuenta la mejor muestra de cada serie definida por el agente activante en uso ACMg2-1173, ACCu3-1073, ACCa1-1173 y ACFe5-1073, el comportamiento de las cinéticas obtenidas son similares al estudio realizado por Li y colaboradores el cual consistió en la adsorción y cinética de CO<sub>2</sub> en carbones activados subbituminosos y antracita a tres diferentes temperaturas [53], como a otro estudio de Álvarez-Gutiérrez y colaboradores quienes evaluaron la cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> en dos carbones activados a base de cascara de cerezo [54]. Se observa para las muestras ACMg2-1173 y ACCa1-1173 una diferencia entre las velocidades de adsorción de CO<sub>2</sub> con respecto a los materiales ACCu3-1073 y ACFe5-1073, el equilibrio es más rápido en los carbones activados a 1173 K con las sales de Mg y Ca, ya que presentan similitud en el tiempo de equilibrio que requiere la adsorción del gas.

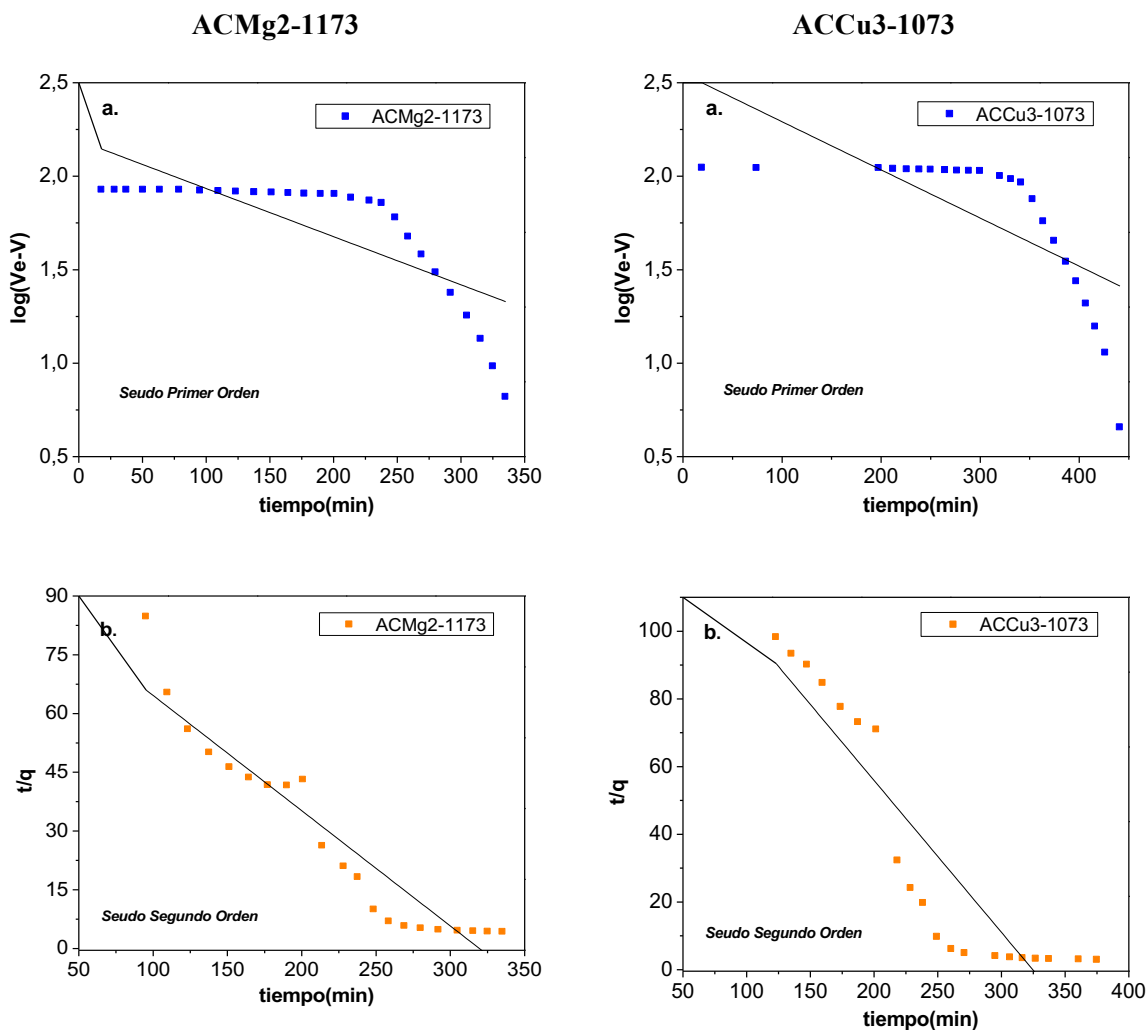
**Figura 4 - 13.** Cinéticas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273K y 1 bar a las muestras ACMg2-1173, ACCu3-1073, ACCa1-1173, ACFe5-1073

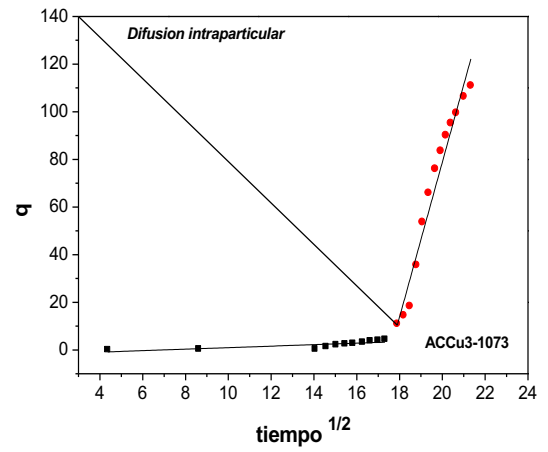
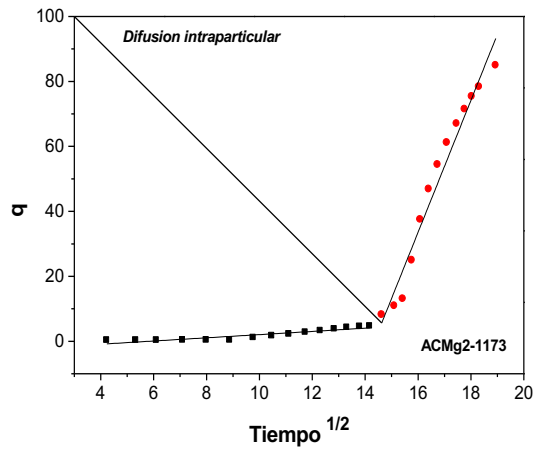


La Figura 4-14 presenta el ajuste de los datos de los carbones activados ACMg2-1173, ACCu3-1073, ACCa1-1173 y ACFe5-1073 a los modelos cinéticos empleados. Se observa que los datos experimentales no se ajustan a los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden, mientras que presentan un mejor ajuste al modelo de difusión intraparticular, en el cual la cinética de adsorción del CO<sub>2</sub> se presenta en dos etapas en las que se determinan los parámetros cinéticos de los cuatro carbones activados. En la etapa I, ocurre un proceso de adsorción superficial en el que la cantidad

de CO<sub>2</sub> adsorbido en las muestras es baja, posteriormente gracias a la difusión del gas entre la estructura porosa de los carbones se facilita la llegada de la molécula a los sitios de adsorción, la cantidad de gas adsorbida aumenta paulatinamente hasta alcanzar un máximo a presión atmosférica, es interesante observar que en los materiales no existe una disminución de la velocidad de difusión con el paso del tiempo que limite la adsorción del CO<sub>2</sub>, lo cual resultaría útil en aplicaciones a gran escala.

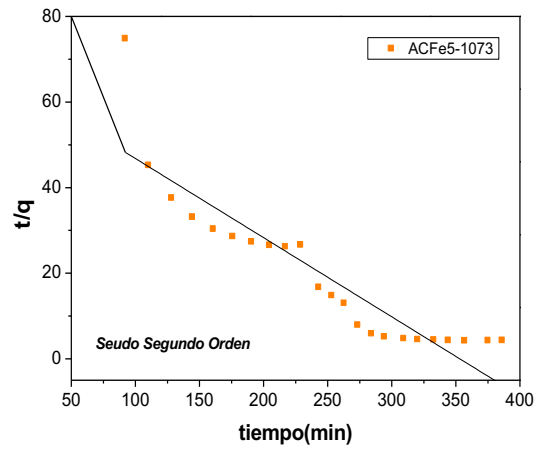
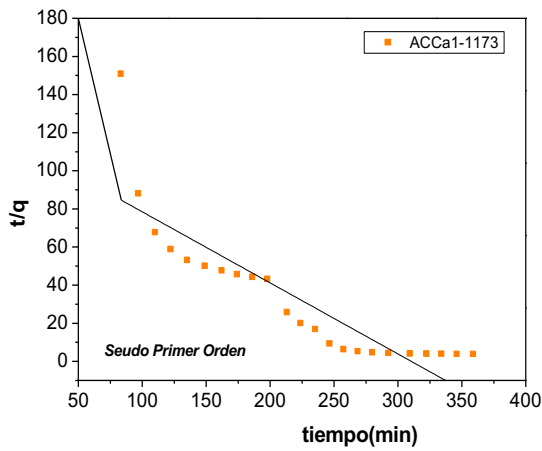
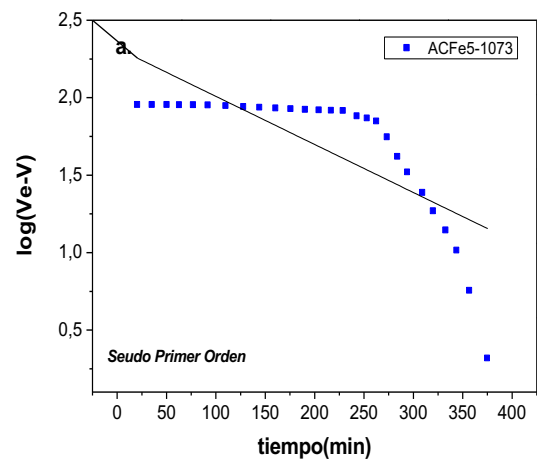
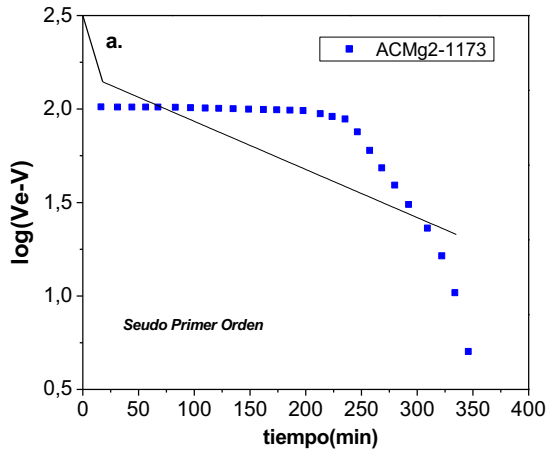
**Figura 4 - 14.** Ajuste de los datos experimentales de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273K y 1 bar de presión a las muestras ACMg2-1173, ACCu3-1073, ACCa1-1173, ACFe5-1073 a los modelos de: a) Seudo primer orden, b) Seudo segundo orden, c) Difusión intraparticular.

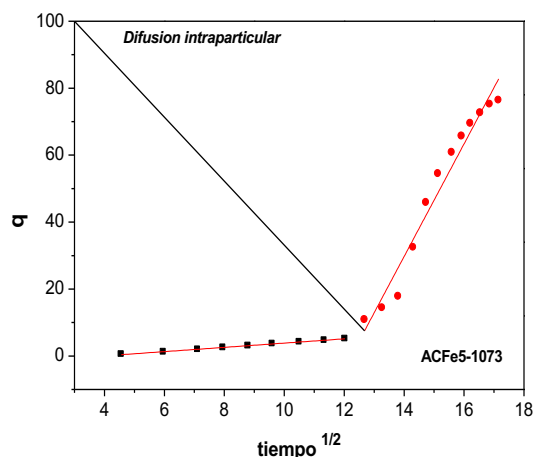
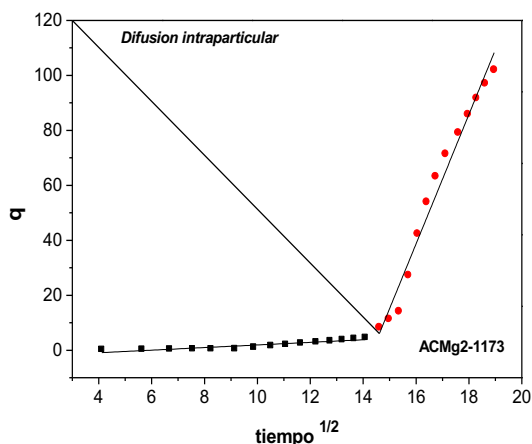




ACCa1-1173

ACFe5-1073





## 4.7. Conclusiones

La preparación de carbones activados empleando como activante cloruro de magnesio, nitrato férrico y nitrato cúprico genera materiales con características básicas, lo que indica una mayor afinidad hacia la adsorción de la molécula de CO<sub>2</sub>.

Los valores obtenidos en la caracterización de acidez y basicidad total de los carbones activados oscilan entre 0,097– 0,952 meqg<sup>-1</sup> y 0,081– 1,648 meqg<sup>-1</sup>, respectivamente. La química superficial de los carbones activados se encuentra estrechamente asociada con la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. En este sentido, se puede concluir que, al aumentar la basicidad de la superficie de los carbones, se logra incrementar la afinidad del carbón activado por la molécula de CO<sub>2</sub> la cual presenta características ácidas.

Las entalpías de inmersión obtenidas en agua, benceno y diclorometano fueron entre -9,10 y -44,8 Jg<sup>-1</sup>, -14,7 y -181,3 Jg<sup>-1</sup> y -17,3 y -186,5 Jg<sup>-1</sup> respectivamente; obteniendo el mayor valor de entalpía en benceno y diclorometano para la muestra ACCa1-1173 K, esto es un indicativo de adsorción para moléculas de tipo apolar.

El carácter hidrofóbico de los carbones activados preparados está relacionado con las características químicas que presentan los sólidos. Este parámetro disminuye a medida que el

oxígeno aumenta con los grupos funcionales presentes en la superficie del sólido, evidenciando que este carácter es proporcional con el incremento de la temperatura de activación.

La influencia de la temperatura de activación en los materiales porosos con respecto a la caracterización química, es importante ya que las modificaciones en la superficie de los carbones son mejores con incremento de la temperatura específicamente la serie activada a 1173K.

Las capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> de los materiales que se obtuvieron se encuentran en el rango de 88-255 mg. g<sup>-1</sup>, siendo el carbón activado ACMg2-1173 la muestra con mayor capacidad de adsorción de dióxido de carbono lo cual se correlaciona con los parámetros texturales obtenidos. Los datos experimentales de las cinéticas de adsorción CO<sub>2</sub> se ajustan al modelo de difusión intraparticular.

Se establece que la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en los carbones activados se relaciona con la presencia de microporosidad estrecha y con el área superficial de la red porosa formada. La formación de mesoporosidad favorece la difusión del gas hacia los microporos para la adsorción de CO<sub>2</sub>.

Las energías características del proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras seleccionadas se encuentran entre -23,3 a -32,5 kJmol<sup>-1</sup>, lo que refleja que la adsorción que se lleva a cabo en los carbones activados es de naturaleza física.

La adsorción del gas en los sólidos resulta favorable desde el punto de vista energético y cinético, ya que con la producción de mesoporos más amplios en los materiales facilita la entrada del CO<sub>2</sub> a los microporos. El uso de estos sólidos es de importancia para futuras aplicaciones prácticas e industriales.

## 4.8. Bibliografía

[1]. Bandosz, J. T. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. Elsevier Science. New York. 2006. Pp. 159-185.

- [2]. 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** 66–72.
- [3]. 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** 519–521.
- [4]. Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M. Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance C $\pi$ —cation interactions. *Water Research*. 2003. **37** 3335-3340.
- [5]. Nayak, A.; Bhushan, B.; Gupta, V.; Sharma, P. Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: Effect of activation conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017. **493** 228–240.
- [6]. Sun, Ch.; Berg, J. A review of different techniques for solid surface acid-base characterization. 2010. *Adv Colloid Interfac*. **105** 151-175.
- [7]. Figueiredo, J.; Pereira, M.F.R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today*. 2010. **150** 2-10.
- [8]. Soleimani, M.; Kaghazchi, T. Agricultural waste conversion to activated carbon by chemical activation with phosphoric acid. *Chem Eng Technol*. 2007. **30** 649–654.
- [9]. Guo, Y.; Rockstraw, D.A. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. 2007. *Bioresource Technol*. **98** 1513–1521.
- [10]. Wu, H.; Li, Z.; Liu, H. Development of carbon adsorbents with high surface acidity and basicity from polyhydric alcohols with phosphoric acid activation for Ni(II) removal. *Chemosphere*. 2018. **206** 115–121.
- [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** 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. *Carbon*. 2002. **40** 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** 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  $ZnCl_2$ . *J Anal Appl Pyrol.* 2012. **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  $ZnCl_2$ ,  $K_2CO_3$ , NaOH and  $H_3PO_4$ . *Appl Surf Sci.* 2012. **261** 247-254.
- [16]. Olivares-Marín, M.; Fernández-González, C.; Macías-García, A.; Gómez-Serrano, V. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with  $ZnCl_2$ . *Appl Surf Sci.* 2006. **252** 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** 1821–1831.
- [18]. Mourão, P. A. M.; Laginhas, C.; Custódio, F.; Nabais, J. M. V.; Carrott, P. J. M.; Carrott, M. L. R. Influence of oxidation process on the adsorption capacity of activated carbons from lignocellulosic precursors. *Fuel Processing Technology*, 2011. **92** 241–246.
- [19]. Nayak, A.; Bhushan, B.; Gupta, V.; Sharma, P. Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: Effect of activation conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017. **493** 228–240.
- [20]. Tzvetkov, G.; Mihaylova, S.; Stoitchkova, K.; Tzvetkov, P.; Spassov, T. Mechanochemical and chemical activation of lignocellulosic material to prepare powdered activated carbons for adsorption applications. *Powder Technology*, 2016. **299** 41–50.
- [21]. Acevedo, B.; Barriocanal, C. Texture and surface chemistry of activated carbons obtained from tyre wastes. *Fuel Processing Technology*, 2015. **134** 275–283.
- [22]. 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** 515–518.

- [23]. 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** 151–165.
- [24]. Molina-Sabio, M.; Nakagawa, Y.; Rodríguez-Reinoso, F. Possible errors in microporosity in chemically activated carbon deduced from immersion calorimetry. 2008. *Carbon*. **46** 329–334.
- [25]. Rouquerol, J.; Villar-Rodil, S.; Denoyel, R.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. Porous texture evolution in Nomex-derived activated carbon fibers. *J Colloid Interf Sci*. 2002. **252**:169–176.
- [26]. 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.
- [27]. Stoeckli, F.; Ballerini, L. Evolution of microporosity during activation of carbon. 1991. *Fuel*. **70** 557-559.
- [28]. Stoeckli, F.; Centeno, T.A. On the determination of surface areas in activated carbons. *Carbon*. 2005. **43** 1184-1190.
- [29]. 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.
- [30]. 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** 825–829.
- [31]. Martín-Martínez, J. M.; Torregosa-Macia, R.; Mittelmeijer-Hazeleger, M. C. Mechanisms of adsorption of CO<sub>2</sub> in the micropores of activated anthracite. *Fuel*. 1995 **74** 111–114.
- [32]. Balsamo, M.; Silvestre-Albero, A.; Silvestre-Albero, J.; Erto, A.; F, Rodríguez-Reinoso.; A, Lancia. “Assessment of CO<sub>2</sub> Adsorption Capacity on Activated Carbons by a Combination of Batch and Dynamic Tests.” *Langmuir*. 2014. **30** 5840–5848.
- [33]. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J. P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Kenneth S.W. Sing Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl.Chem*. 2015.
- [34]. Wahby, A.; Ramos-Fernández, J.M.; Martínez-Escandell, M.; Sepúlveda-Escribano, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. High-Surface-Area Carbon Molecular Sieves for Selective CO<sub>2</sub> Adsorption. *ChemSusChem*. 2010, **3** 974–981.

- [35] Vargas, D .P.; Giraldo, L.; Moreno-Pirajan J.C. Relación entre la entalpía de inmersión de monolitos de carbón activado y parámetros texturales. 2011. *Química Nova*. **34** 196-199.
- [36]. 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** 825–829.
- [37]. Menendez, J. A. On the use of calorimetric techniques for the characterization of carbons: A brief review. 1998. *Thermochim Acta*. **312** 79-86.
- [38]. 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** 1215–1221.
- [39]. 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** 4404–10.
- [40]. Grzegorz, S.; Biniak, Stanisław.; S.; Rychlicki, G. Carbon surface polarity from immersion calorimetry. 2002. *Fuel Process Technol*. **79** 217– 223.
- [41]. 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** 1361–1366.
- [42] Querejeta, N.; Gil, M. V.; Pevida, C.; Centeno, T. A. Standing out the key role of ultramicroporosity to tailor biomass-derived carbons for CO<sub>2</sub> capture. *J. CO<sub>2</sub> Util*. 2018. **27** 1-7.
- [43] Ello, A.S.; de Souza L. K. C.; Trokourey, A.; Jaroniec, M. Development of microporous carbons for CO<sub>2</sub> capture by KOH activation of African palm shells, *J. CO<sub>2</sub> Util*. 2013 **2** 35–38.
- [44] Ello, A. S., de Souza, L. K. C.; Trokourey, A.; Jaroniec, M. Coconut shell-based microporous carbons for CO<sub>2</sub> capture. *Microporous Mesoporous Mater*. 180, 280–283.
- [45]. Sevilla, M.; Fuertes, A.B. CO<sub>2</sub> adsorption by activated templated carbons. *J. Colloid Interface Sci*. 2012. **366** 147–154.
- [46] Jang, E.; Choi, S. W.; Hong, S.-M.; Shin, S.; Lee, K. B. Development of a cost-effective CO<sub>2</sub> adsorbent from petroleum coke via KOH activation. *Applied Surface Science*. 2018. **429** 62–71.
- [47]. Vargas, D. “Preparación, caracterización y funcionalización de materiales carbonosos para la adsorción de CO<sub>2</sub>”. Tesis de Grado. Universidad Nacional de Colombia. 2014, pp 167-168.
- [48] Wahby, A.; Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. CO<sub>2</sub> adsorption on carbon molecular sieves. *Microporous Mesoporous Mater*. 2012. **164** 280-287.

- [49] Boujibar, O.; Souikny, A.; Ghamouss, F.; Achak, O.; Dahbi, M.; Chafik, T. CO<sub>2</sub> capture using N-containing nanoporous activated carbon obtained from argan fruit shells. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2** 1995–2002.
- [50]. Soares Maia, D. A.; Alexandre de Oliveira, J. C.; Nazzarro, M. S.; Sapag, K. M.; López, R. H.; Lucena, S. M. P.; de Azevedo, D. C. S. CO<sub>2</sub> gas-adsorption calorimetry applied to the study of chemically activated carbons. *Chemical Engineering Research and Design*. 2018. **136** 753–760.
- [51]. 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** 235-244.
- [52]. Kavitha, D.; Namasivayam, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresour. Technol.* 2007. **98** 14-21.
- [53]. Li, D.; Liu, Q.; Weniger, P.; Gensterblum, Y.; Busch, A.; Krooss, B.M. High-pressure sorption isotherms and sorption kinetics of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on coals. *Fuel*. 2010. **89** 569–580.
- [54] Álvarez-Gutiérrez, N.; Gil, M. V.; Rubiera, F.; Pevida, C. Kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on cherry stone-based carbons in CO<sub>2</sub> /CH<sub>4</sub> separations. *Chemical Engineering Journal*. 2017. **307** 249–25.

## 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1. Conclusiones

Se obtuvieron carbones activados con diferentes características texturales áreas superficiales BET entre  $3\text{-}1361\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , volúmenes de poro que oscilan entre  $0,01\text{-}0,66\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  y energías características de adsorción entre  $5,62\text{-}19,9\text{ kJmol}^{-1}$ . Los mayores valores de estos parámetros para agente impregnante son: ACCu5-1073, ACMg1-1173, ACFe7-1073 y ACCa1-1173.

Los carbones activados preparados muestran distintas características texturales. Estas dependen del agente activante empleado, su concentración y temperatura de activación, mostrando que el sólido con los mayores parámetros texturales es la muestra activada con nitrato cupríco al 5% a una temperatura de activación de 1073 K.

Se establece que la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  en los carbones activados se relaciona con la presencia de microporosidad estrecha y con el área superficial de la red porosa formada. La formación de mesoporosidad favorece la difusión del gas hacia los microporos para la adsorción de  $\text{CO}_2$ .

La preparación de carbones activados empleando como activante cloruro de magnesio, nitrato férrico y nitrato cúprico genera materiales con características básicas lo que indica una mayor afinidad hacia la adsorción de la molécula de  $\text{CO}_2$ .

Las entalpías de inmersión obtenidas en agua, benceno y diclorometano fueron entre  $-9,10$  y  $-44,8\text{ Jg}^{-1}$ ,  $-14,7$  y  $-181,3\text{ Jg}^{-1}$  y  $-17,3$  y  $-186,5\text{ Jg}^{-1}$ , respectivamente, obteniendo el mayor valor de entalpía en benceno y diclorometano para la muestra ACCa1-1173 K. Lo anterior se constituye en indicativo de la adsorción de adsorbatos tipo apolar de interés en esta investigación.

El efecto de la temperatura de activación en los materiales porosos con respecto a la caracterización química es importante ya que las modificaciones en la superficie de los sólidos son mejores con incremento de la temperatura específicamente en la serie activada a 1173K.

Las capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> de los materiales que se obtuvieron se encuentran en el rango de 88-255 mg. g<sup>-1</sup>. Los materiales ACMg2-1173, ACCu3-1073, ACCa1-1173, ACFe5-1073 poseen la mayor capacidad de adsorción de dióxido de carbono por impregnante lo cual se correlaciona con los parámetros texturales obtenidos. A pesar de que los carbones activados preparados en este trabajo no superan las cantidades de CO<sub>2</sub> hasta el momento reportadas en otros sólidos, como los MOF (Metal-Organic Frameworks), la capacidad de adsorción de los materiales de esta investigación es superior a otros materiales adsorbentes.

La química superficial de los carbones activados se encuentra estrechamente asociada con la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. En este sentido, se puede concluir que, al aumentar la basicidad de la superficie de los carbones, se logra incrementar la afinidad del carbón activado por la molécula de CO<sub>2</sub> la cual presenta características ácidas.

Los datos experimentales de las cinéticas de adsorción de CO<sub>2</sub> se ajustan al modelo de difusión intraparticular, teniendo en cuenta estas consideraciones la adsorción que se lleva a cabo en los carbones activados es de naturaleza física.

El uso de los sólidos obtenidos en esta investigación es de importancia a futuras aplicaciones industriales, ya que resulta favorable la adsorción de CO<sub>2</sub> desde el punto de vista energético y cinético, dado que la producción de mesoporos más amplios en los sólidos favorece la difusión del CO<sub>2</sub> a los microporos.

## 5.2. Recomendaciones

- Realizar ensayos de regeneración de los carbones activados y evaluar el porcentaje de recuperación del sólido.
- Evaluar una metodología que permita la recuperación del CO<sub>2</sub> adsorbido, para que pueda ser usado posteriormente en otras aplicaciones prácticas.
- Emplear otras técnicas de caracterización de la química superficial de los carbones, para establecer el tipo y la estabilidad de los grupos generados con el uso de este tipo de impregnantes.
- Preparar carbones activados, teniendo en cuenta el cambio en la concentración del agente activante, para la obtener materiales con diferentes valores en los parámetros texturales y una elevada capacidad de adsorción, para así establecer si este tipo de materiales incrementan la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los sólidos.





# A.Anexo: Productos Obtenidos

## Publicaciones

- Acevedo, S., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J. C. Enthalpies of immersion in benzene, cyclohexane and water of granular activated carbons prepared by chemical activation with solutions of  $MgCl_2$  and  $CaCl_2$ . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. (2015). 121(3), 1279–1285. DOI:10.1007/s10973-015-4661-6
- S. Acevedo, A. M. Garcia, L. Giraldo, J. C. Moreno-Piraján. Materiales Adsorbentes: síntesis, caracterización y aplicaciones. *Química E Industria*. (2015). 27 6-9, ISSN: 0370-2871.
- Acevedo, S.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Caracterización textural y química de carbones activados preparados a partir de Cuesco de Palma Africana (*Elaeis guineensis*) por activación química con  $CaCl_2$  y  $MgCl_2$ . *Rev. Colomb. Quim.* (2015), 44 (3), 18-24. DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v44n3.55606>
- S. Acevedo, L. Giraldo, J. C. Moreno-Piraján. Influencia de la temperatura de activación en las características superficiales de carbones activados granulares preparados por impregnación con  $MgCl_2$  y  $CaCl_2$ . *Afinidad. Revista de Química Teórica y Aplicada*, (2015) 72(571), 182-187. ISSN 0001-970
- Acevedo, S., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J. C. Adsorption of  $CO_2$  onto Activated Carbons Prepared by Chemical Activation with Metallic Salts. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. (2018). DOI:10.1515/ijcre-2017-9198
- Acevedo, S., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J. C. Adsorption of  $CO_2$  on Activated Carbons Prepared by Chemical Activation with Cupric Nitrate. *Revista: Adsorption*. Fecha de envío: Noviembre, 2018

### **Participación en eventos Internacionales**

- TLMC<sub>3</sub> Tercer Taller Latinoamericano de Materiales del Carbono, realizado en Bogotá-Colombia. Del 5 al 7 de septiembre 2018. Ámbito: Internacional. Participante en la modalidad de Oral con el trabajo *ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN CARBONES ACTIVADOS PREPARADOS POR ACTIVACIÓN QUÍMICA CON SALES METÁLICAS*.
- Congreso Iberoamericano de Química 2018 - XXIX Congreso Peruano de Química en Lima- Perú. Del 16 al 19 octubre de 2018. Ámbito: Internacional. *CARACTERIZACIÓN CALORÍMETRICA Y TEXTURAL DE CARBONES ACTIVADOS PREPARADOS CON Ca(II) A 973 Y 1073 K PARA LA ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>*. Obtención de beca IUPAC para jóvenes Científicos otorgada al mejor trabajo presentado al Congreso.
- 33° Congreso Latinoamericano de Química (33-CLAQ) y X Congreso de Ciencias Químicas, Tecnología e Innovación (QUIMICUBA'2018) en la Habana Cuba. Del 9 al 12 octubre 2018. Ámbito: Internacional. Participante en la modalidad de poster con el trabajo *ADSORCIÓN Y CINÉTICA DE CO<sub>2</sub> EN CARBONES ACTIVADOS PREPARADOS POR ACTIVACIÓN QUÍMICA A PARTIR DEL CUESCO DE PALMA AFRICANA*
- 41ª Reunión Ibérica de Adsorción – 3er Simposio Iberoamericano de Adsorción en Gijón, Asturias España. Del 5 al 7 de septiembre 2018. Ámbito: Internacional. Participante en la modalidad de oral con el trabajo *ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN CARBONES ACTIVADOS PREPARADOS POR ACTIVACIÓN QUÍMICA CON SALES METÁLICAS*.
- 11th International Symposium on the Characterization of Porous Solids en Avignon, Francia, del 14 al 17 de mayo de 2017. Ámbito: Internacional. Ponente con el trabajo titulado: “*CO<sub>2</sub> ADSORPTION ON ACTIVATED CARBONS PREPARED BY CHEMICAL ACTIVATION WITH Fe(III) SOLUTIONS*”
- III Workshop on adsorption, catalysis and porous Materials. Universidad de los Andes. Del agosto 29 al 31 del 2016. Ámbito: Internacional. Participante en la modalidad de oral

con el trabajo: *ACTIVATED CARBON PREPARED BY CHEMICAL ACTIVATION WITH SOLUTIONS OF  $Cu(NO_3)_2$  FOR THE ADSORPTION OF  $CO_2$* .

- Congreso Nacional y V Internacional de Ciencia y Tecnología del carbón y Combustibles Alternativos. *CARACTERIZACIÓN ENTALPÍCA DE CARBONES ACTIVADOS EN LA ADSORCIÓN DE  $CO_2$* . Ámbito: Internacional. Presentación de trabajo en modalidad Poster. Octubre 18 al 20 del 2015.
- Segundo Simposio Iberoamericano de Adsorción (IBA-2). Carbones ativados obtenidos por gasificación catalizada por  $MgCl_2$  y  $CaCl_2$  para la Adsorción de  $CO_2$ . Presentación de Ponencia Oral. Ámbito: Internacional Realizado del 26 al 30 abril del 2015 en Cartagena de Indias- Colombia.

### **Pasantías de Investigación**

- Grupo de Investigación en Fisicoquímica-Sección Química del Departamento Académico de Ciencias. Pontificia Universidad Católica del Perú
- Grupo Científico A. Azola de Termodinámica de Sistemas Complejos de la Cátedra M.V. Lomonosov, perteneciente al Departamento Química-Física de La Facultad de Química de La Universidad de La Habana.

### **Reconocimiento Internacional**

- Obtención de Beca IUPAC para jóvenes Científicos otorgada al mejor trabajo presentado al Congreso: Iberoamericano de Química 2018 - XXIX Congreso Peruano de Química en Lima- Perú. Del 16 al 19 octubre de 2018. Ámbito: Internacional. *CARACTERIZACIÓN CALORÍMETRICA Y TEXTURAL DE CARBONES ACTIVADOS PREPARADOS CON  $Ca(II)$  A 973 Y 1073 K PARA LA ADSORCIÓN DE  $CO_2$*