

Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química
Laboratorio de Cinética y Catálisis

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ADSORBENTES DEL TIPO CARBONACEOS
PARA TRAZAS DE METANO**

www.bdigital.ula.ve

Br. Karina S. Marín Astorga.
Tutor Académico: MSc. Claudio Lugo.
Co-tutor: Lic. Pedro Rodríguez

Mérida-Venezuela
2015

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual



www.bdigital.ula.ve

Dedicado a mi Madre Elda Astorga y a Tomas Marín.

AGRADECIMIENTOS

A mi Madre Elda Astorga por estar siempre a mi lado y creer en mí. Por ser el pilar fundamental para lograr todo lo que me propongo en la vida, gracias por inculcar tu fuerza espiritual en lo más profundo de mí ser, donde quiera que estés, este gran logro te pertenece.

A mis tutores Claudio Lugo y Pedro Rodríguez, gracias por guiarme y enseñar todo lo que se. Gracias por brindarme la oportunidad y sobre todo por creer en mí, me voy abarrotada de sus enseñanzas y conocimiento.

A Norman Marín por compartir todo su conocimiento, por todo su apoyo y ayuda en este trabajo. Gracias por ser mi inspiración y mi ejemplo a seguir. Espero poder alcanzarte algún día.

A Gustavo Marín Astorga y Soledad Gonzales que con su inmenso amor y apoyo han sido parte de este importante logro, ustedes son mi fuerza e inspiración.

A mis amigos Oscar Silva, Luis Miguel Araque, José Crispín Barroeta y Federico Wicke. Dedico este triunfo a ustedes que han sido mi familia, mi apoyo, mis hermanos estando lejos de los míos. Gracias por tanto amor y apoyo incondicional en todo momento de este largo camino.

A la Universidad de los Andes y en especial a la Facultad de Ciencias por darme la herramienta más importante en mi vida, el conocimiento, infinitas gracias.

A todos muchas gracias...

RESUMEN

En base a los objetivos planteados se procedió al empleo de un método de síntesis para la obtención de los carbones a partir de cascaras de coco y semillas de duraznos. El método de síntesis por carbonización de las semillas de duraznos y las cáscaras de coco se realizó en una mufla a 700 °C. Por otra parte se activaron los carbones obtenidos con ácido nítrico (NH_3).

Se caracterizó cada sólido obtenido a través de diferentes técnicas como la Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), la Difracción de rayos X y el Área superficial por el método B.E.T (Adsorción física de N_2). Los difractogramas obtenidos de los carbones activados y sin activar presentan una estructura altamente desordenada y/o amorfa en las cuales las láminas de carbón se conectan y se entrelazan unas con otras, con espacios vacíos que corresponden a la porosidad. La espectroscopia infrarroja presenta las bandas características del carbón y la transformación de dichas bandas al ser tratados con ácido nítrico. En los análisis de área superficial BET, las isotermas muestran que la cantidad adsorbida de nitrógeno es mayor después que el carbón es activado con ácido nítrico, en todos los casos se observó isotermas del tipo I de la clasificación de Brunaver, Deming, Deming y Teller (BDDT).

En el análisis de MEB se comparó la morfología de ambos carbones, y se determinó que las partículas de las cáscaras de coco sin activar son de menor tamaño, respecto a los carbones de las semillas de duraznos.

Finalmente se estudió la capacidad de adsorción de CH_4 de los carbones sin activar y activados, lo cual dio como resultado que los carbones activados con ácido nítrico presentan una mejor capacidad de adsorción a bajas temperaturas (40°C).

INDICE GENERAL

CONTENIDO

RESUMEN	1
AGRADECIMIENTOS.....	2
INDICE GENERAL.....	4
INDICE DE FIGURAS	7
INDICE DE TABLAS	9
CAPITULO 1.....	10
1. INTRODUCCION	11
1.1 Carbón Activado. -	11
1.2 Procesos de Adsorción.-	12
1.3 Materiales utilizados en los procesos de adsorción.-	15
1.3.1 Características importantes que deben reunir los adsorbentes.-	15
1.4 Principales materiales empleados en los procesos de adsorción.-	16
1.5 Termodinámica de la Adsorción.-.....	20
1.6 Influencia de los procesos difusivos.-	23
1.7 Estudio teórico de los procesos de adsorción.-	24
1.8 Carbones y su uso en los procesos de adsorción.-	26
1.9 Carbones Activados.-	27
1.10 Adsorción de hidrocarburos sobre carbón activado.-.....	28
2. ANTECEDENTES. –.....	31
2.1 HIPÓTESIS. –.....	35
2.2 OBJETIVOS. –	35
2.2.1 OBJETIVO GENERAL. –.....	35
2.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS. –.....	35
CAPITULO 3.....	36
3. PARTE EXPERIMENTAL.-	37
3.1 SÍNTESIS DE LOS CARBONES.	37
3.1.1 Preparación de carbones a partir de semillas de durazno.	37
3.1.2 Preparación de carbones a partir de cáscaras de coco.	37



3.1.3 Activación de los carbones.	38
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.-	38
3.2.1 Caracterización de los carbones.	38
3.2.2 Difracción de rayos X (DRX).	38
3.2.3 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Área superficial BET	39
3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).	40
3.2.5 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).	40
3.2.6 Pruebas de Adsorción Cromatografía de Gases (CG).	41
4. RESULTADOS Y DISCUSION. -	47
4.1 Caracterización de los carbones.	47
4.1.1 Difracción de rayos-X.	47
4.1.2 Isotermas de adsorción de nitrógeno.	48
4.1.3 Morfología de la superficie.	51
4.1.4 Espectroscopia FT-IR.	56
4.1.5 Pruebas de adsorción por cromatografía de gases (CG).	60
4.1.5.1 Calibración del sistema:	60
4.1.5.2 Pruebas de Adsorción de los carbones:	61
CONCLUSIONES.-	67
RECOMENDACIONES.-	69
APÉNDICE	70
Apéndice 1.	71
Valores tabulados de la CG para el Carbón de coco sin activar a 60 °C.	71
Valores tabulados de la CG para el Carbón de coco activado a 60 °C.	71
Valores tabulados de la CG para las Semillas de durazno sin activar a 60 °C.	72
Valores tabulados de la CG para las Semillas de durazno activadas a 60 °C.	72
Valores tabulados de la CG para el Carbón de coco sin activar a 40 °C.	73
Valores tabulados de la CG para el Carbón de coco activado a 40 °C.	73
Valores tabulados de la CG para las Semillas de durazno sin activar a 40 °C.	74
Valores tabulados de la CG para las Semillas de durazno activadas a 40 °C.	74
Apéndice 2.	75
Cálculo de los ppm de metano en el sistema de reacción.	75



Cálculo de los ppm de metano adsorbido en los carbones preparados. 76

Apéndice 3. 78

REFERENCIAS.- 79

www.bdigital.ula.ve

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del carbón activado.....	18
Figura 2. (a)Arreglo estructural de las capas planas del grafito. (b) Estructura del carbón activado.	28
Figura 3. Sistema donde se llevan a cabo las pruebas de adsorción.	43
Figura 4. Diagrama de posición de pre-tratamiento de las llaves en el sistema de adsorción.....	44
Figura 5. Diagrama de posición de blancos de las llaves en el sistema de adsorción.....	45
Figura 6. Difracción de rayos-X de los carbones iniciales y los activados con ácido nítrico. C1: carbón de cáscaras de coco no activado; C2: carbón de semillas de durazno no activado; C3: carbón de cáscaras de coco activado; C4: carbón de semillas de durazno activado. En la imagen inserta se observa un difractograma de un carbón comercial [73].	47
Figura 7. Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para los carbones no activados. C1: carbón de cáscaras de coco no activado; C2: carbón de semillas de durazno no activado.	49
Figura 8. Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para los carbones activados. C3: carbón de cáscaras de coco activado; C4: carbón de semillas de durazno activado.	50
Figura 9. Micrografías SEM de los carbones sintetizados a partir de cáscaras de coco no activados.....	52
Figura 10. Micrografías SEM de los carbones sintetizados a partir de semillas de durazno no activadas.	53
Figura 11. Micrografías SEM de los carbones sintetizados a partir de cáscaras de coco activados con ácido nítrico.....	54
Figura 12. Micrografías SEM de los carbones sintetizados a partir de semillas de durazno activados con ácido nítrico.	55
Figura 13. IR-FT espectros de los carbones sin activar. C1: carbón de cáscaras de coco no activado; C2: carbón de semillas de durazno no activado.	57
Figura 14. IR-FT espectros de los carbones activados con HNO ₃ .C3: carbón de cáscaras de coco activado; C4: carbón de semillas de durazno activado.	58
Figura 15. Estructura del carbón activado. Grupos funcionales en la superficie del carbón activado : (a) aromáticos C=C; (b) y (c) carboxilos-carbonatos; (d) ácidos carboxílicos; (e) lactonas (anillo de 4 miembros); (f) lactonas (anillo de 5 miembros); (g) éter (puente); (h)	

éter cíclico ; (i) anhídridos cíclicos (anillo de 5 miembros); (j) anhídridos cíclicos (anillo de 6 miembros); (k) quinonas; (l) fenol; (m) alcohol; y (n) ketonas [74].....59

Figura 16. Calibración para la detección de CH₄ por cromatografía de gases (Ascendente y Descendente).60

Figura 17. Calibración para la detección de CH₄ por cromatografía de gases (Promedio).61

Figura 18. Porcentaje de adsorción de cada carbón a 40 y 60 °C donde, (C1) = carbón cocos sin activar; (C2) = carbón duraznos sin activar; (C3). = carbón cocos activados y (C4).= carbón duraznos activados.....63

Figura 19. Comportamiento del Metano antes y después de ser adsorbidas por los carbones en su forma activada y sin activar a 60°C. CC-SA(C1) = carbón coco sin activar; SD-SA(C2) = carbón durazno sin activar; CC-Act (C3). = carbón coco activado y SD-Act (C4). = carbón durazno activado.....64

Figura 20. Comportamiento del Metano antes y después de ser adsorbidas por los carbones en su forma activada y sin activar a 40°C. CC-SA (C1) = carbón coco sin activar; SD-SA (C2) = carbón durazno sin activar; CC-Act (C3). = carbón coco activado y SD-Act (C4). = carbón durazno activado.....65

Figura 21. Capacidad adsortiva de metano en los carbones sintetizados, a 40 y 60 °C.....66

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Diferencias fundamentales entre la adsorción física y química.....	14
Tabla 2. Columnas que posee el cromatógrafo de gases marca hp modelo 6890 plus, serie GC system.	42
Tabla 3. Resultados obtenidos en las medidas del área superficial.	51
Tabla 4. Datos de adsorción de CH ₄ a 40 °C y 60 °C en los carbones sin activar y carbones activados con HNO ₃	63
Tabla 5. Concentración en ppm de metano adsorbido sobre los carbones activados y sin activar a dos temperaturas 40 y 60 °C.	76
Tabla 6. Porcentaje de adsorción de los carbones y masa (mg) adsorbida de metano por sólido.	77
Tabla 7. Capacidad adsortiva de los carbones sintetizados.	77
Tabla 8. Desviación estándar de la calibración del metano en función del flujo de N ₂	78

www.bdigital.ula.ve



CAPITULO 1

www.bdigital.ula.ve

1. INTRODUCCION

1.1 Carbón Activado. -

El carbón activado es una forma amorfa del carbón con una estructura microcristalina del tipo grafitico. Esta es una definición muy amplia que incluye una gran diversidad de productos con una amplia gama de propiedades y aplicaciones [1].

Bajo la denominación de carbón activado se agrupan una serie de productos que difieren en propiedades físicas, composición, etc. Sin embargo, todos ellos presentan como características comunes su alto grado de porosidad, y por tanto una gran capacidad adsorbente, además del hecho de ser el carbono su constituyente básico.

El término “activado” hace referencia al desarrollo de una gran porosidad, y superficie específica asociada, por medio del proceso de activación, que determina las características del proceso final. Función de la elevada capacidad de adsorción de estos carbones es su gran aplicabilidad como adsorbentes de muchas sustancias, tanto en fase líquida como en fase sólida [2].

Las propiedades de los carbones activados dependen de la naturaleza de la materia prima, las condiciones utilizadas en el proceso de obtención, del tipo de activante elegido y del tratamiento final del producto. Por lo tanto, dada la enorme diversidad de estos productos existentes en el mercado, la elección de uno de ellos para un proceso en concreto debe responder a un estudio comparativo entre los diversos carbones activados disponibles [3].

Las materias primas para la fabricación del carbón activado pueden ser de diverso origen. Los carbones para gases se obtienen normalmente a partir de las cáscaras de coco, carbones bituminosos y residuos del petróleo. Seleccionando condiciones adecuadas de activación, se puede preparar cualquier estructura porosa a partir de distintos tipos de materia prima [3].

Dados los elevados requerimientos energéticos para la fabricación de estos productos, la tendencia a seguir es buscar la economía del proceso utilizando materias primas especialmente baratas y aprovechables, tales como cáscaras de coco y semillas de durazno que reúnen en principio las características adecuadas como materia prima para carbón activado, y de las que no se obtiene suficiente beneficio [4].

1.2 Procesos de Adsorción.-

Se define el término de adsorción como el cambio en la concentración de un componente en la capa superficial de un adsorbente, considerando los siguientes aspectos como los más importantes en los fenómenos de adsorción [5]:

(i) *Características de la interfase*: La adsorción es el enriquecimiento (adsorción positiva) o agotamiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en una superficie. En este proceso la especie que se va a adsorber se denomina adsorbtivo, y cuando pasa al estado adsorbido recibe el nombre de adsorbato. Si una de las fases que está involucrada en la adsorción es sólida, recibe el nombre de adsorbente.

(ii) *Isotermas de adsorción*: La isoterma de adsorción es la relación matemática entre la masa de soluto adsorbido y la concentración de soluto en la solución una vez que se ha alcanzado el equilibrio.

(iii) *Termodinámica de la adsorción*: La termodinámica clásica ha desarrollado para la descripción de los fenómenos de adsorción, conceptos que se basan en el equilibrio y en el modelo de la superficie divisora de Gibbs. El modelo de Gibbs tiene ventajas importantes, en particular, es un formalismo simple que considera la capa adsorbida como una fase, de igual forma presenta ciertas particularidades, como: la utilización de cantidades de exceso relativas cuyo significado puede ser difícil de comprender, básicamente cuando se intentan relacionar estas magnitudes con las cantidades adsorbidas en la interface y la ubicación del plano de Gibbs, con volumen cero, sobre la superficie del sólido.

(iv) *Interacciones adsorbato-adsorbente*: La interacción adsorbato-adsorbente es una adsorción física o química, donde la adsorción física es el resultado de una interacción débil entre el adsorbato y el adsorbente (atracción física), esta interacción física involucra fuerzas débiles de van der Waals y calores de adsorción bajos que no exceden los 80 KJ/mol. Generalmente en este tipo de adsorción la especie adsorbida conserva su naturaleza química y la desorción es simple y reversible. Cuando hay una interacción química es más fuerte la adsorción, la especie adsorbida sufre una transformación, más o menos intensa, para dar lugar a una especie distinta. Esta

interacción generalmente comparte electrones entre el adsorbato y adsorbente y puede estar relacionado a la formación de un compuesto en la superficie.

La definición de adsorción hace referencia a un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados ó retenidos en la superficie de un material. El adsorbente está compuesto de poros (micro, meso o macroporos), donde hay centros activos, los cuales permiten que se adsorban moléculas de naturaleza distinta a la suya, procedentes de un sustrato en contacto con su superficie.

La adsorción es un proceso en el cual los átomos de la superficie de un sólido se atraen y retienen moléculas de otros compuestos. Las fuerzas que intervienen en este proceso son las “fuerzas de van der Waals”. Por lo tanto al ser un fenómeno que ocurre en la superficie mientras mayor área superficial tenga un sólido, mejor será su capacidad como adsorbente [6]. La adsorción es el resultado de la insaturación y el desequilibrio de las fuerzas moleculares que están presentes en la superficie sólida. Por lo tanto, cuando una superficie sólida entra en contacto con un líquido o gas, hay una interacción entre los campos de fuerzas de la superficie y la del líquido o del gas. La superficie sólida tiende a satisfacer estas fuerzas residuales para atraer y retener en su superficie las moléculas, átomos o iones del gas o líquido. Esto resulta en una mayor concentración de gases o líquidos en la proximidad de la superficie sólida. Este es el proceso por el cual este fenómeno se denomina adsorción. La adsorción involucra las interfaces (superficies) sólido-gas y sólido-líquido. En la superficie de un sólido (adsorbente) se produce un aumento de la concentración de alguno de los componentes de la fase gaseosa o líquida (adsorbato). Al fenómeno contrario se le conoce como desorción. Así pues, la adsorción-desorción es un fenómeno superficial, no hay penetración de las sustancias adsorbidas en el seno del adsorbente. Este hecho lo distingue de la absorción donde si se produce una penetración a la estructura interna del material.

El fenómeno de adsorción está principalmente relacionado con dos términos: adsorbente y adsorbato. Está principalmente relacionado con dos términos: adsorbente y adsorbato.

- (I) Adsorbente: La sustancia que adsorbe otras sustancias en su superficie es llamada adsorbente,
- (II) Adsorbato: La sustancia que es adsorbida en la superficie de otra sustancia se llama adsorbato.

La adsorción de un gas sobre la superficie se da a través de dos mecanismos. En el primero, el adsorbato se une a la superficie por fuerzas muy débiles, de la misma naturaleza que las de condensación [7]. La naturaleza química de la molécula adsorbida permanece prácticamente inalterada y la energía involucrada es del orden de 10 kcal/mol. La cantidad adsorbida disminuye rápidamente al aumentar la temperatura y prácticamente no tiene lugar a temperaturas superiores al punto de ebullición normal del adsorbato. El proceso de adsorción es exotérmico y se produce por lo tanto de manera espontánea si el adsorbente no se encuentra saturado. La cantidad de especies adsorbidas depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la superficie del material y la especie adsorbida.

Existen dos tipos de procesos de adsorción:

1) *La adsorción física*, es un fenómeno que tiene lugar siempre que entra en contacto un sólido con un gas. Las fuerzas intermoleculares que intervienen son las que provocan la separación de los gases reales del comportamiento ideal y la condensación de los vapores (fuerzas de van der Waals y fuerzas dipolo-dipolo).

2) *La adsorción química*, es un fenómeno más selectivo y las fuerzas intermoleculares que intervienen son enlaces químicos.

Las principales características de la adsorción física y química se resumen en la Tabla 1 [8]. La adsorción física es la que se utiliza a nivel industrial como procesos de separación, las fuerzas de atracción relativamente bajas que existen entre el adsorbente y el adsorbato hace que sea posible llevarla a cabo mediante técnicas muy sencillas.

Tabla 1. Diferencias fundamentales entre la adsorción física y química

Adsorción Física	Adsorción Química
Fenómeno no específico	Fenómeno específico
Monocapa o multicapa	Monocapa
Bajo calor de adsorción ($\Delta H = 1-10$ kcal/mol).	Alto calor de adsorción ($\Delta H = 50 - 100$ kcal/mol).
Adsorción a temperaturas relativamente bajas	Adsorción en un intervalo amplio de temperatura
Reversible	Irreversible
Polarización entre el adsorbato y el adsorbente	Formación de enlace entre el adsorbato y el adsorbente

1.3 Materiales utilizados en los procesos de adsorción.-

Para los procesos de adsorción, los materiales con mayor interés son los que poseen una elevada área superficial, como es el caso de los sólidos microporosos, mesoporosos o sólidos que combinan en su estructura micro, meso y macroporosidad como es el caso del carbón activado [9-12]. Una gran variedad de materiales se han utilizado en los últimos años en procesos de adsorción como son las resinas, el carbonato, la alúmina, la arena, entre otros., [13-14]. Los adsorbentes industriales y algunos carbones activados pueden llegar a tener áreas superficiales entre 1000 y 1500 m²/g [15-16].

1.3.1 Características importantes que deben reunir los adsorbentes [17].-

Capacidad de adsorción: Debe ser lo más elevada posible, puesto que para una misma cantidad a adsorber se necesitará menor cantidad de adsorbente, llevando consigo un ahorro económico. Esta propiedad se encuentra directamente relacionada con el área superficial y el volumen de poro del sólido.

Selectividad: La selectividad se puede definir como la preferencia de un sólido por adsorber determinados componentes de una mezcla frente a otros. Este factor es muy importante en la elección de un adsorbente para un determinado proceso. Así, hay que elegir un adsorbente que sea capaz de separar, con la pureza adecuada, los componentes que requiere el proceso. Esta propiedad depende de la estructura del adsorbente y de su naturaleza química. Además la selectividad de un adsorbente hacia un determinado compuesto puede variar en función de las condiciones de operación. Cuanto mayor sea la selectividad, menor será el costo de los equipos de separación para el proceso de adsorción.

Propiedades mecánicas y tamaño de partícula: El adsorbente debe presentar suficiente resistencia mecánica y resistencia a la abrasión, para que no cambie su forma y tamaño durante los sucesivos ciclos de adsorción.

Vida del adsorbente: Un adsorbente pierde paulatinamente su capacidad y selectividad como consecuencia de los sucesivos ciclos de adsorción-desorción. Por lo tanto, se debería escoger un adsorbente con una vida lo más prolongada posible. La vida del adsorbente depende de la

naturaleza de éste, del sistema con el que trabaja y del tipo de regeneración utilizado. En algunos casos la pérdida progresiva de capacidad de adsorción en cada ciclo de regeneración es el factor que puede encarecer más un proceso de adsorción. Por ello, es interesante escoger el tipo de regeneración adecuado para cada proceso.

Costos: El costo del adsorbente debe ser evidentemente el menor posible. Ello implica en el caso de utilizar un adsorbente natural, una fuente abundante suficiente y en el caso de utilizar uno sintético, bajo costo de fabricación y utilización de materias primas baratas, abundantes y seguras, preservando en todo caso, al máximo, el ambiente.

1.4 Principales materiales empleados en los procesos de adsorción.-

Arcillas naturales: Principalmente son silicatos de aluminio y magnesio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bajo la forma de atapulgita y montmorillonita. Para poder utilizarla como adsorbente, a la arcilla se le aplica un tratamiento térmico, donde la arcilla desarrolla una estructura porosa [18].

Alúmina: Es un óxido de aluminio hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), con excelente resistencia mecánica, que se activa por calentamiento para eliminar la humedad. Se suele utilizar para eliminar agua de corrientes gaseosas o líquidas. Este tipo de adsorbente puede regenerarse para un posterior uso.

Gel de sílice: Es un sólido con una gran resistencia mecánica, granular, y muy poroso (SiO_2). Se prepara a partir del gel precipitado por tratamiento ácido de una solución de silicato de sodio. Controlando las condiciones de su síntesis, es posible influir sobre el tamaño de poro, que generalmente muestra una distribución muy definida. El gel de sílice adsorbe preferentemente compuestos polares sobre los no polares, por lo que se emplea fundamentalmente para secar gases y líquidos, por su gran afinidad por el agua.

Carbón activado: El carbón activado es un término genérico para describir a la forma amorfa del carbón, la cual está compuesta por un arreglo mutuo y desordenado de micro-cristales que, en conjunto, crean una estructura porosa con una destacable capacidad de adsorción debido a la elevada área superficial [19-20]. A nivel molecular, la estructura del carbón se asemeja a la red cristalina del grafito, con la diferencia que las capas de anillos hexagonales presentan defectos, la

distancia entre éstas es desigual y cada capa tiene planos con distintas orientaciones [18-20]. Es justamente el alto nivel de imperfecciones en los microcristales del carbón activado el que incrementa la reactividad del carbón con el ambiente [18]. Debido a esto, los carbones activados no tienen una fórmula estructural definida ni pueden ser caracterizados por análisis químico [19, 21, 22].

El carbón activado se produce a partir de materias carbonáceas (cáscaras de coco carbonizadas, carbón de leña o semillas de frutas) que son pirolizadas y sometidas a procesos de activación por acción física o química [19, 22, 23]. Dependiendo de la aplicación industrial, el carbón activado se comercializa en forma granular, en donde este tiene menor área superficial y un diámetro de poro muy pequeño debido a los compuestos utilizados para su aglomeración, o en forma de polvo fino que posee mayor área superficial y un tamaño de poro mayor [23].

Al seleccionar el carbón activado se debe tomar en cuenta que el volumen de poro limita el tamaño de la molécula que puede atraparse, mientras que el área superficial limita la cantidad de material a ser adsorbido [23]. La porosidad y la capacidad de adsorción del carbón activado están establecidas por el proceso de activación. En la activación física se carboniza la materia prima para transformarla en carbón, seguido de una combustión controlada, utilizando temperaturas que oscilan entre 827-1027 °C y en presencia de agentes oxidantes tales como vapor de agua, dióxido de carbono, aire o una mezcla de éstos [18, 22, 24]. El oxígeno presente en estos agentes reacciona con el carbón liberando CO y H₂, formando micro-canales en la estructura carbonácea. Los carbones tratados con agentes oxidantes desarrollan una extensa área superficial debido a la cantidad de poros que se forman [20, 22, 24]. En la activación química se requiere de impregnación con agentes deshidratantes, tales como cloruro de zinc y ácido fosfórico, sobre la materia carbonácea. La etapa de la carbonización conlleva una extrusión y pirolización del agente impregnado a temperaturas entre 426-826 °C en ausencia de aire, que resulta en la degradación del material celulósico y la creación de una estructura porosa [22]. La activación química generalmente resulta en la formación de poros más abiertos en la estructura del carbón, condición que resulta ideal para la adsorción de moléculas grandes [18, 25].

La elevada área superficial, su estructura microporosa y el alto grado de reactividad hacen del carbón activado un excelente adsorbente. Un carbón activado usado en aplicaciones industriales posee un área superficial en el orden de 800-1500 m²/g.

La estructura del carbón activado puede considerarse como una estructura irregular de microcristales bidimensionales acomodados en planos paralelos (ver figura 1). Cada microcristal está formado por seis átomos de carbono dispuestos en estructuras hexagonales. Los espacios que quedan entre estos planos constituyen la estructura porosa del carbón, en la que quedan retenidas las moléculas (preferentemente las no polares).

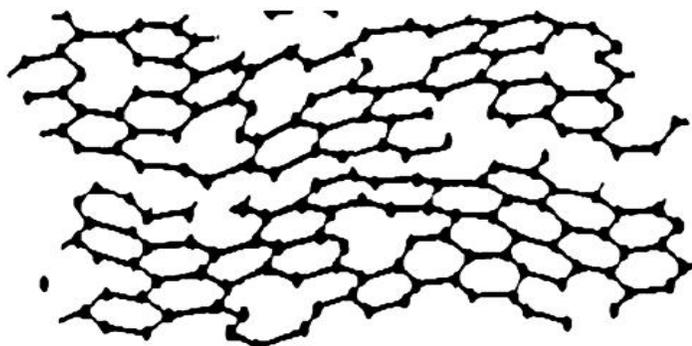


Figura 1. Estructura del carbón activado

Durante años se ha utilizado el carbón activado como soporte para adsorber hidrocarburos provenientes de procesos industriales. Lee y col. [26] estudiaron la capacidad de adsorción que poseen estos materiales, en distintas condiciones. El resultado obtenido demostró que el carbón activado posee una marcada capacidad de adsorción cuando se utilizó tetracloruro de carbono (CCl₄) y amonio (NH₃), la cual se ve afectada por el rango de presión relativa P/P₀ utilizada entre 10⁻⁴ y 0.8.

Se observó también que a medida que aumenta el área superficial de los materiales, la capacidad de adsorción de CCl₄ y/o NH₃ aumenta, este fenómeno fue observado en rangos de presión relativamente altos. Sin embargo, a medida que disminuye la presión relativa, alrededor de 0,01, la capacidad de adsorción de estos materiales fue independiente del área superficial de los mismos, este comportamiento podría ser atribuido a la presencia de una alta densidad de átomos de oxígeno presente en la superficie de los carbones que presentan áreas superficiales bajas. Debido a este fenómeno es posible concluir que la química de superficies tiene un efecto

predominante en los procesos de adsorción en rangos bajos de presión relativa (P/P_0) entre 0 y 0,05.

Materiales microporosos: Dentro de esta categoría se encuentran los tamices moleculares, como las zeolitas, que son usadas ampliamente como catalizadores y como materiales adsorbentes, en procesos químicos y petroquímicos [27]. Para entender los procesos de adsorción y difusión de las moléculas en los canales de las zeolitas es importante tener un conocimiento amplio de las propiedades tanto del adsorbente como de las especies que van a ser adsorbidas. Desde el punto de vista químico, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos basados estructuralmente en la prolongación infinita y tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4^- unidos entre sí por puentes de oxígeno. La electro-neutralidad del cristal se alcanza mediante el exceso de carga positiva aportada por cationes móviles (y por tanto intercambiables). La carga negativa se genera debido a que cada átomo de aluminio sustituye, isomórficamente, a uno de silicio, con lo cual se produce un defecto de carga positiva [27].

Algunas de las propiedades de estos sólidos son: alto grado de hidratación y cavidades de gran volumen cuando están deshidratadas, estabilidad térmica, propiedad de intercambio catiónico, alta capacidad de adsorción de gases y vapores, y además poseen propiedades catalíticas. El acceso al interior de estos materiales está limitado por el diámetro de las cavidades que es siempre inferior a 2 nm. En la actualidad se conocen más de 140 estructuras diferentes de zeolitas que difieren en el tamaño de los canales o poros y en la composición química. La selectividad de las zeolitas es la base para su empleo en la adsorción molecular [27]. Esta capacidad de adsorber ciertas moléculas, mientras excluye a otras, ha abierto una amplia gama de usos como tamices moleculares (membranas) y en procesos de purificación.

Choudhary y Srinivasan [28-30], estudiaron las zeolitas como catalizadores en diversos procesos, como son la conversión de hidrocarburos y la producción de olefinas, aromáticos y derivados del petróleo. Los resultados obtenidos para la adsorción de benceno en zeolitas HZSM-5 y NaY ($[\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg}]_{3.5} [\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$), concluyó que la estructura de los materiales adsorbentes posee una notable influencia en la capacidad de adsorción. Además analizaron la difusión intracrystalina de las moléculas, así como también la selectividad que poseen las zeolitas

para adsorber y retener cierto tipo de hidrocarburos, observando que el tamaño de los mismos influye de forma directa en el tiempo que va a permanecer retenido en los canales zeolíticos.

Czaplewski y col [31] compararon la capacidad de retención de propano y tolueno en zeolitas Na-MOR($\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$), Na-ZSM5($\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) y EUO ($\text{Na}_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_{26} [\text{Al}_n\text{Si}_{112-n}\text{O}_{224}]$ -EUO, $n < 19$). Se observó que la temperatura máxima de retención del hidrocarburo dependía de la estructura del material utilizado como adsorbente. Debido a la particularidad de las zeolitas de poseer canales interconectados en su estructura aumenta la capacidad adsorbente de las mismas, por lo cual son utilizadas en una variedad de procesos industriales en los cuales la separación y purificación de mezclas de gases y líquidos se llevan a cabo, por el efecto del tamiz molecular [32-38].

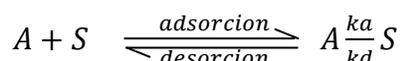
Es necesario recordar que las primeras investigaciones de adsorción de gases y líquidos en sólidos naturales fueron realizadas a mediados del siglo XVIII. Sin embargo, solo fue en el año 1945 se demostró que la chabasita deshidratada podía ser aplicada en procesos de separación de distintas mezclas gaseosas y líquidas por medio de la utilización de la propiedad de "tamiz molecular", que presentan estos sólidos naturales [33]. Se ha demostrado con los años que a medida que disminuye la relación Si/Al, las zeolitas son más hidrofóbicas con lo cual favorece la adsorción de hidrocarburos en corrientes que contienen vapor de agua [38].

1.5 Termodinámica de la Adsorción.-

Para diseñar un equipo de adsorción es necesario conocer la cantidad de adsorbato que puede retener el sólido adsorbente en un tiempo determinado durante el proceso. Este parámetro puede determinarse mediante el equilibrio que se establece entre el fluido y el adsorbente.

Las isothermas de adsorción de las especies proporcionan información fundamental que permite determinar si los adsorbentes a ser utilizados son los más adecuados o no para la remoción de ciertos contaminantes. Es posible encontrar varios métodos que permiten determinar las propiedades termodinámicas, como el calor de adsorción, las constantes de adsorción, entre otros parámetros. Uno de ellos es a partir de medidas de la capacidad de adsorción de los sólidos y/o experimentos de desorción a temperatura programa (TPD) del material adsorbido [5]. Uno de los modelos que se ajusta más a los datos obtenidos experimentalmente bajo condiciones

particulares es el modelo de Langmuir, en el cual se considera que la superficie del cuerpo sólido está compuesta por un conjunto de centros de adsorción. Considerando lo anterior, en el estado de equilibrio, la velocidad con la que se depositan las moléculas en los centros libres desde la fase gaseosa (velocidad del proceso de adsorción) es igual a la velocidad de desprendimiento (velocidad de desorción) de las moléculas de la superficie a la fase gaseosa. La velocidad de adsorción es directamente proporcional a la presión (P) del gas y a la fracción (θ) de la superficie total vacante, es decir:



[A] = P_A equilibrio; [S] = $n(1 - \theta)$ concentración de sitios vacíos

[A-S] = $n\theta$ concentración de sitios ocupados

Velocidad adsorción: $V_{ad} = k_a [A] [S]$

Velocidad desorción: $V_{des} = k_d [A-S]$

$$V_{ad} = K_{ad} (1 - \theta) P \quad (\text{Ec. 1})$$

donde la velocidad de desorción depende de la fracción θ de superficie total cubierta:

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (\text{Ec. 2})$$

En el equilibrio, $V_{ad} = V_{des}$:

$$\theta = \frac{KP}{(1 + KP)} \quad (\text{Ec. 3})$$

donde: K es la constante de equilibrio del proceso total de adsorción:

$$K = k_{ad}/k_{des} \quad (\text{Ec. 4})$$

La ecuación 3 es la representación matemática de la isoterma de adsorción de Langmuir, la cual supone que: a) se forma solo una monocapa en la superficie; b) las moléculas no pueden desplazarse libremente por la superficie (adsorción localizada) y c) todos los centros de adsorción son iguales energéticamente [38]. Aplicando relaciones termodinámicas se pueden

calcular los parámetros termodinámicos de adsorción, como son: el calor isostérico de adsorción (Q_{st}), la energía libre (ΔG), el cambio en la entropía (ΔS) y la entropía de la fase adsorbida (S_a). Ban y col. [39], determinaron el calor isostérico de adsorción, con diferentes grados de cobertura, a partir de los datos de la isoterma de adsorción y mediante la ecuación de Claussius-Clapeyron.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{Ec. 5})$$

El valor del calor isostérico (Q_{st}) es obtenido de la pendiente de la recta utilizando la ecuación 6, donde R es la constante de los gases, P es la presión de equilibrio a una cobertura constante, T es la temperatura y A es una constante.

$$\ln(P) = A - (Q_{st}/RT) \quad (\text{Ec. 6})$$

Los valores de energía libre, cambios en la entropía y la entropía de la fase adsorbida son calculados con las siguientes expresiones, donde P es la presión estándar (1atm).

$$\Delta G = RT \ln(Q/K) \quad (\text{Ec. 7})$$

$$\Delta S = -(Q_{st} + \Delta G)/T \quad (\text{Ec. 8})$$

El segundo método utilizado para calcular parámetros de adsorción fue desarrollado por Smutek y col. [40], quienes demostraron que la desorción de especies adsorbidas y su consecuente análisis pueden ser determinados por diferentes técnicas, donde cada una de ellas presenta sus limitaciones. Las moléculas adsorbidas son activadas por una cantidad de energía térmica lo suficientemente grande como para poder separarse del adsorbente. De esta forma es posible determinar experimentalmente la cinética de los procesos a una cierta temperatura y a un cierto grado de cubrimiento de la superficie donde las moléculas están adsorbidas.

1.6 Influencia de los procesos difusivos.-

La difusión es un fenómeno de movimiento molecular estimulado por la energía térmica [41, 42]. Dependiendo del tipo de material en el que difunden las moléculas, el efecto difusivo tiene un mayor o menor grado de importancia. El movimiento molecular a través de las zeolitas y de cualquier sólido poroso es influenciado por el tamaño de los canales, ubicación espacial, temperatura y concentración [43]. En este tipo de materiales ocurren dos fenómenos difusivos, uno es intrínseco, el cual es debido a movimientos internos en la estructura denominado “auto-difusión”; y el otro está relacionado con el transporte de moléculas en el interior de las cavidades, este mecanismo obedece a la primera ley de Fick, la cual hace referencia al flujo difusivo que atraviesa una superficie J ($\text{mol} \times \text{cm}^{-2} \times \text{s}^{-1}$) y es directamente proporcional al gradiente de concentración ΔC . El coeficiente de proporcionalidad se denomina coeficiente de difusión, D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) [41].

$$J = -D \times \Delta C \quad (\text{Ec. 9})$$

Czaplewski y col. [31], estudiaron el movimiento difusivo de dos hidrocarburos, propano y tolueno, en el interior de zeolitas con distinto tamaño de poro y distribución espacial. Observaron que existe otro tipo de fenómeno difusivo que se da en zeolitas unidimensionales, y es debido al bloqueo de los canales provocado por un hidrocarburo de tamaño similar al diámetro de los poros. Este hidrocarburo impide el paso de moléculas más pequeñas, generando una disminución en el coeficiente de difusividad. Este proceso difusivo se define como “difusión en una fila”. La difusión de moléculas por los canales de un material poroso se puede clasificar de acuerdo al tipo de poro que posee el sólido. En poros mayores a $1\mu\text{m}$, macroporos, las colisiones entre moléculas prevalecen frente a las colisiones de las moléculas contra la pared del material. Al disminuir el diámetro de poro empiezan a aumentar las colisiones contra la pared lo que genera una difusión tipo Knudsen. Con diámetros de poros del orden de los 20 \AA , pequeños comparado con el tamaño de las moléculas, se produce una interacción con la pared produciéndose la difusión configuracional.

Choudhary y col. [28-30], determinaron los parámetros difusivos de benceno en zeolitas del tipo HZSM-5, haciendo referencia a que el coeficiente de difusión se encuentra altamente

influenciado por la temperatura y la concentración de benceno. La influencia de las propiedades físicas del adsorbente con respecto al coeficiente de difusión fue investigado por Vinh-Thang y col. [44], donde compararon dos materiales zeolíticos, uno bajo la forma sódica y otro de forma protónica, observando que el coeficiente de difusión efectivo para un compuesto aromático es mayor en zeolitas en su forma sódica que en zeolitas protónicas, debido a la disminución del volumen de microporos y la densidad relativa de sitios ácidos presentes en las zeolitas.

1.7 Estudio teórico de los procesos de adsorción.-

Aplicando la química cuántica es posible estudiar aspectos de la catálisis heterogénea que no es posible tratar directamente con técnicas experimentales, entre los cuales se destacan: la geometría y las propiedades de los centros activos; estructura y naturaleza de los intermediarios y los estados de transición de las reacciones catalizadas al igual que las energías involucradas en cada etapa o pasos elementales que establecen el mecanismo de una determinada reacción catalítica [45]. Uno de los problemas principales que se presenta en la aplicación de la química cuántica en el estudio de mecanismos de adsorción y/o reacción catalizadas por sólidos es la dimensión del material. Los costos computacionales presentan limitaciones en los cálculos teóricos, y surge la necesidad de tomar en cuenta aproximaciones [46]. Por lo general se realiza el estudio del material mediante un número limitado de átomos, haciéndole el mismo tratamiento aplicado a moléculas; esto es conocido como modelo de “Clusters” [47-48].

Para realizar el análisis se emplean distintos métodos como son:

- (I) *Monte Carlo*: La simulación de Monte Carlo es una técnica que combina conceptos estadísticos (muestreo aleatorio) con la capacidad que tienen los ordenadores para generar números pseudo-aleatorios y automatizar cálculos [49].
- (II) *Hartree Fock*: En 1927 D.R. Hartree introdujo un procedimiento, que llamó método del campo autoconsistente para calcular de forma aproximada las funciones de onda y las energías de átomos e iones. Hartree se basó en el modelo atómico de Bohr, donde la energía del estado atómico, para el átomo de Hidrógeno, depende del número cuántico principal n , en unidades atómicas (u.a.) es dada como: $E = -\frac{1}{n^2}$

- (III) DFT (Teoría del funcional de la densidad o Teorema de Hohenberg-Kohn de 1964): Todas las propiedades del estado fundamental de un sistema son funciones de la densidad de carga. Esto permite escribir la energía electrónica total E en función (funcional) de la densidad electrónica ρ [50].
- (IV) *ab initio*: Los programas utilizados en química computacional están basados en diferentes métodos de la química cuántica que resuelven la ecuación de Schrödinger asociada al Hamiltoniano molecular. Los métodos que no incluyen ningún parámetro empírico o semi-empírico en sus ecuaciones (siendo derivadas directamente de principios teóricos, sin la inclusión de datos experimentales), son llamados métodos *ab initio*. Esto no implica que la solución sea exactamente una; son todos cálculos aproximados de mecánica cuántica [51].

El estudio de la reacción de una determinada molécula en fase gaseosa con un sólido, desde el punto de vista teórico, implica varias etapas que van desde el conocimiento de las estructuras de ambas especies antes de la interacción hasta determinar qué cambios ocurren en ellas como consecuencia del proceso que tiene lugar [52]. En un proceso de catálisis heterogénea, el catalizador es un sólido con superficies, bordes y esquinas expuestas a las moléculas que sufrirán el proceso catalítico [53]. El estudio computacional de un proceso de adsorción heterogéneo, comprende básicamente el estudio de la interacción de una o más moléculas, representativas del adsorbato en fase gaseosa, con un agregado de tamaño adecuado que simula el adsorbente. Este estudio debe permitir que las geometrías de los reactivos reflejen los cambios producidos por la interacción, esto es, formación de nuevos enlaces entre las moléculas y el agregado, debilitamiento y/o ruptura de enlaces en el adsorbato y reconstrucción en el adsorbente. Asimismo, debería proporcionar información comparable directamente con resultados experimentales como, por ejemplo, energías de adsorción, frecuencias vibracionales, susceptibilidades magnéticas o desorción a temperatura programada (TPD).

Soscún y col. [54], estudiaron la interacción de un hidrocarburo, liberado en los efluentes de los automóviles como es el etanotiol, y un clúster de zeolita ZSM-5. Encontraron que las energías de interacción del hidrocarburo con la estructura zeolítica utilizando como modelo la Teoría del Funcional de la Densidad (TDF), presenta frecuencias vibracionales de este compuesto en el interior del clúster. La simulación de procesos químicos sobre materiales sólidos se plantea como una alternativa para obtener información que no es fácilmente accesible a través de

técnicas experimentales. La gran cantidad de aplicaciones observada durante los últimos años y el desarrollo de códigos teóricos eficaces, está haciendo que la química computacional sea un área de importancia en aumento aplicada a la ciencia de superficies y en catálisis heterogénea.

1.8 Carbones y su uso en los procesos de adsorción.-

Durante las dos últimas décadas se han observado grandes avances en síntesis de nuevos materiales nanoporosos para ser utilizados como adsorbentes. Se han desarrollado nuevos métodos para controlar la porosidad y la química de superficies en tamices moleculares, así como nuevos carbones para ser utilizados como materiales catalíticos, entre los materiales sintetizados se encuentran: tamices moleculares de carbono, carbón activado, fibras de carbón activado, nanotubos de carbón, y nano-fibras de grafito. Sin embargo, el potencial uso de las propiedades de adsorción de estos materiales sigue siendo en gran parte un área poco explorada. El carbón activado posee propiedades superficiales únicas, en contraste con otros adsorbentes, debido a su superficie no polar o ligeramente polar. Esta propiedad única ofrece al carbón activado las siguientes ventajas:

(I) Es el único adsorbente comercial utilizado para llevar a cabo procesos de separación y purificación sin necesidad de eliminar la humedad, tal como ocurre en la purificación del aire.

Por esta razón, también es ampliamente utilizado como un adsorbente para los procesos de tratamiento de soluciones acuosas,

(II) Debido a su extensa superficie interna y volúmenes de poro grande, adsorbe un gran rango de moléculas orgánicas no polares y débilmente polares en comparación con otros adsorbentes,

(III) El calor de adsorción o fuerza de enlace son generalmente menores comparado con otros adsorbentes. Esto es debido a que las fuerzas de van der Waals se encuentran directamente relacionadas con las fuerzas de adsorción. En consecuencia, despojar a las moléculas adsorbidas es relativamente más fácil y la regeneración del adsorbente se lleva a cabo con un simple tratamiento térmico.

En procesos donde se utilizan mezclas de gases húmedos o soluciones acuosas la utilización de carbones activados es esencial debido a que la adsorción de compuestos orgánicos no polares o débilmente polares es más fuerte.

1.9 Carbones Activados.-

La base para la preparación industrial del carbón activado tuvo lugar en 1794, en Inglaterra, como agente decolorante en la industria azucarera. Esta aplicación permaneció en secreto por 18 años hasta que en 1812 se publicó la primera patente. En 1854, se realizó la primera aplicación de carbón activado como adsorbente a escala industrial para el tratamiento de gases. En consecuencia en 1872 se fabrican las primeras máscaras con filtros de carbón activado y fueron utilizadas en la industria química para evitar la inhalación de vapores de mercurio [55].

El término adsorción fue utilizado en el año 1881 por Kayser [56] para describir cómo algunos tipos de materiales carbonizados retenían gases. En 1901, las investigaciones de R. Von Ostrejko, le llevaron a patentar dos procesos para la fabricación de los carbones activados, y esto significó un gran avance tecnológico. El primero de los procesos implicaba la carbonización de sustancias de origen vegetal impregnadas con cloruros metálicos (activación química), mientras que el segundo consistía en activar el carbón con CO_2 y vapor de agua a altas temperaturas (activación física). En el año 1910, Wijnberg y Sauer adquirieron los derechos de patente, y fueron los primeros en aplicar carbones activados para la industria azucarera (Norit Blanco Sugar Company) [56]. Desde la Segunda Guerra Mundial, la importancia de carbón activado emergió en todo campo aplicado y aún sigue siendo de gran importancia para sistemas de adsorción, separación y catalíticos [57].+

El carbón activado al igual que otros tipos de carbón, forman un grupo de materiales en los cuales la estructura y propiedades son más o menos similares a la estructura y propiedades del grafito. El carbón activado es un producto que posee una estructura cristalina reticular similar a la del grafito, solo que el orden en la estructura del carbón activado es menos perfecta, ya que es extremadamente poroso y puede llegar a desarrollar áreas superficiales de 500 a 1500 m^2/g o más. El área superficial del carbón activado varía dependiendo de la materia prima y del proceso

de activación. Tratamientos a altas temperaturas y con vapor activan el carbón y determinan la porosidad del mismo, creando mayormente un esqueleto de carbón en forma de esponja (ver figura 2).

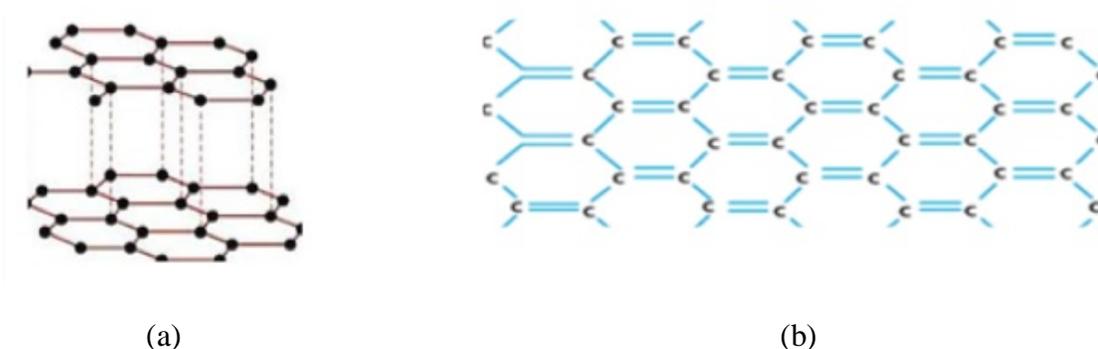


Figura 2. (a) Arreglo estructural de las capas planas del grafito. (b) Estructura del carbón activado.

1.10 Adsorción de hidrocarburos sobre carbón activado.-

Mangun y col. [58] estudiaron el efecto combinado del tamaño y de volumen de poro del carbón activado en la capacidad y cinética de adsorción de una serie de alcanos lineales. Los adsorbentes utilizados fueron fibras de carbón activado (FCA) y fibras fenólicas activadas en aire (FFAA), las cuales poseen un gran rango de microporos. Para la serie de alcanos se observó que los adsorbentes con área superficial y tamaño de poro pequeño, mostraron una alta capacidad de adsorción para los alcanos con bajos puntos de ebullición y en muy bajas concentraciones. Mientras que, para los alcanos con altos puntos de ebullición y concentraciones altas, la capacidad de adsorción fue superior para los materiales con área superficial y tamaño de poro grande, debido al aumento del volumen de poro.

Los datos obtenidos fueron modelados utilizando la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) para predecir la capacidad de adsorción basándose en el punto de ebullición del adsorbato y el tamaño de microporo del adsorbente [58]. En general, la velocidad media inicial de adsorción aumenta con el incremento en el tamaño de poro de adsorbente. La ecuación de Dubinin-Radushkevich utilizada a 77 K fue la siguiente:

$$\log(W) = \log(W_0) - M \times \log\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{Ec. 10})$$

donde, P/P_0 es la presión relativa del adsorbato y W es la cantidad de gas/vapor adsorbido en ml/g, el volumen de microporo (W_0) fue calculado utilizando la intercepción del gráfico $\log(W)$ vs $\log(P/P_0)$, mientras que la pendiente (M) se encuentra relacionada con la energía de adsorción (E), $M = -2.303 \times (RT/E)^2$ donde R es la constante de los gases y T la temperatura de adsorción en Kelvin.

Ki-Joong y col. [59] encontraron que la cantidad de tolueno y metiletilcetona (MEC) adsorbida fue superior cuando se utilizó carbón activado modificado con ácido fosfórico, utilizando un sistema de adsorción de lecho fijo en flujo para sistemas binarios o de un solo componente. La curva de ruptura para el tolueno fue sigmoïdal cuando se utilizó sistemas binarios, mientras que, la curva de ruptura para el metiletilcetona presentó un fenómeno de ondulado, el cual es completamente diferente para los procesos de adsorción de un solo componente, este fenómeno se debe a la competencia de adsorción del tolueno. Cuando se hizo pasar vapores de tolueno sobre el carbón activado conteniendo metiletilcetona adsorbida en su superficie, casi todo el tolueno fue desorbido por la metiletilcetona a 25°C. Por el contrario, el fenómeno de ondulado observado para la metiletilcetona fue atribuido a la baja intensidad de adsorción del mismo con respecto al tolueno.

Otros métodos de activación de carbones han sido aplicados, tal como es la activación físico-química utilizada por Daouda y col. [60], con el cual estudiaron la influencia de la temperatura de activación (601–799°C) y la relación de impregnación carbón/aceite (0,6-3,4) para una serie de carbones activados con aceite de cáscaras de palma. Se utilizó un análisis de varianza (ANOVA : La técnica de Análisis de Varianza lo que trata es de expresar una medida de la variación total de un conjunto de datos como una suma de términos, que se pueden atribuir a fuentes o causas específicas de variación; esta descomposición de la varianza total se denomina: *Identidad Fundamental.*) para identificar los parámetros más significativos en relación a la pureza del carbón activado ($R/AC-H_3PO_4$), la adsorción de yodo ($I_2/AC-H_3PO_4$), y la adsorción de azul de metileno ($MB/AC-H_3PO_4$). Las condiciones óptimas para la síntesis de los carbones activados fueron 770 °C de temperatura y una relación de impregnación de 2:1 lo cual produce.

52,10% de $R/AC-H_3PO_4$, 697,86 mg/g de $I_2/AC-H_3PO_4$, y 346,25 mg/g de $MB/AC-H_3PO_4$. Después del proceso de activación se confirmó en la mayoría de los sólidos estudiados la presencia de microporos y mesoporos.



CAPITULO 2

www.bdigital.ula.ve

2. ANTECEDENTES. –

A continuación se mencionan algunos trabajos en los cuales se reporta el uso del carbón activado como adsorbente:

Jian Wu y col. [61] estudiaron datos de isotermas de adsorción para hidrocarburos ligeros (C5-C7, pentano, hexano y heptano), los cuales representan en su mayoría los compuestos existentes en los vapores de gasolina, fueron medidos en un adsorbente polimérico entrecruzado hidrofóbico (HY-1) en un rango de temperatura de 293 a 323 K y presiones hasta 60 kPa, y comparado con carbón activado granulado (NucharWV-A1100). Los datos experimentales fueron ajustados a las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Astakhov (DA), respectivamente. Los resultados experimentales mostraron que el sólido HY-1 tiene una gran capacidad de adsorción para los tres hidrocarburos (COVs), la cual fue alrededor del 85% comparada con el adsorbente Nuchar WV-A 1100. La media de la capacidad de adsorción de los tres hidrocarburos sobre el adsorbente HY-1 fueron menores que las del sólido NucharWV-A 1100, lo que significa que la adsorción de los hidrocarburos sobre HY-1 fue más débil y podría ser más fácil regenerar la superficie.

En este estudio, pentano, hexano, heptano se utilizaron como representantes de vapor de gasolina. La adsorción de los tres compuestos orgánicos volátiles (COV) en HY-1 se investigó y se comparó con un carbón activado comercial (NucharWV-A 1100). El adsorbente polimérico entrecruzado (HY-1) se preparó mediante el paso post-entrecruzado de un poli macroporoso de bajo entrecruzado (estireno-divinilbenceno), la síntesis del proceso ha sido descrito en detalle en un artículo anterior. El carbón activado granular (NucharWV-A 1100) está comercialmente disponible (MeadWestvaco, EE.UU.), y está especialmente diseñado para la adsorción de vapor de hidrocarburos.

Ki-Joong y col. [62] investigaron los efectos de la capacidad de adsorción para compuestos orgánicos volátiles sobre un carbón activado modificado por impregnación con distintos ácidos y bases. Los experimentos de adsorción-desorción para compuestos orgánicos volátiles, se llevaron a cabo para determinar la relación entre la capacidad de adsorción y las propiedades químicas de los adsorbentes. Como resultado, se encontró que el carbón activado es eficaz para la remoción

de compuestos orgánicos volátiles por adsorción con la ventaja de reusarlo con un simple tratamiento térmico para la desorción de los compuestos adsorbidos.

El carbón activado utilizado en este estudio fue un tipo granular (30-35 mesh) preparado a partir de la cáscara de coco. La preparación de las soluciones alcalinas y ácidas para impregnar los carbones se hicieron con: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , CH_3COOH , KOH y NaOH .

El carbón activado posterior a su evaporación, se secó en un horno a 100°C y se almacenó en un desecador. Antes del experimento de adsorción, el carbón activado impregnado fue pre-tratado durante 1 hora en una columna adsorbente de 250 g y 0,2 g de adsorbente que se utilizó para cada experimento.

Masoud y col. [63] investigaron el efecto de la adsorción y temperatura de regeneración en la adsorción irreversible de una mezcla de compuestos orgánicos típicamente emitida en operaciones para pintura de automóviles. La adsorción de la mezcla de vapores orgánicos en bandas de carbón activado microporoso (BCA) y la regeneración de la BCA saturadas se completaron bajo diferentes condiciones. Los resultados indicaron que el aumento de la temperatura de adsorción fue de 25 a 35 o 45°C y crece la acumulación sobre la banda de carbón activado y es aproximadamente un 30 % independientemente de la regeneración y la temperatura debido a la quimisorción. La capacidad de adsorción para el primer ciclo de la mezcla sobre la banda de carbón activado en estas tres temperaturas se mantuvo casi sin cambios indicando la quimisorción de alguno de estos compuestos sobre la banda de carbón activado. El aumento de temperatura de regeneración estuvo en un rango de 288 a 400°C y dió como resultado una reducción del 61% a todas las temperaturas de adsorción, posiblemente debido a la desorción de los productos químicos de microporos estrechos.

El adsorbente usado en este estudio fue de bandas de carbón activado (Kureha Corporation). El carbón activado se caracteriza por su alta microporosidad, el desgaste-resistencia, y el tamaño de partícula estrecha (diámetro medio de partícula de 0,70 mm; 99% en masa entre 0,60 y 0,84 mm). Antes de su uso, el CA se secó en aire en un horno de laboratorio a 150°C durante 24 h y luego se mantuvo en un desecador. El CA se probó en una mezcla de compuestos emitidos por la pintura utilizada para automóviles y están presentes diversos grupos funcionales incluyendo alcanos, aromáticos, ésteres, alcoholes, cetonas, poliaromáticos, hidrocarburos, y aminas. Para preparar la mezcla, la igualdad de volúmenes de cada uno de los compuestos se mezcló como

líquidos. La densidad de la mezcla fue de $0,86 \text{ g/cm}^3$, basada en el peso de un volumen de una mezcla conocida.

Camelia y col. [64] estudiaron la adsorción de diferentes hidrocarburos oxigenados tales como metanol, etanol, 1-butanol, 2-butanol y acetato de metilo sobre carbón activado obtenido de mezclas orgánicas con ciclohexano. Tres carbones activados fueron usados para los estudios de adsorción, los cuales fueron preparados por tratamiento térmico y químico de un carbón comercial. Las propiedades texturales de los mimos fueron similares, sin embargo la química de superficie fue modificada dependiendo del tratamiento, como es mostrado en los resultados de desorción a temperatura programa acoplado a un detector de masas (TPD-MS) y espectroscopia de fotoelectrón de rayos X (XPS). Las isothermas de adsorción fueron obtenidas por el método de reducción y el análisis de las especies adsorbidas fue evaluado por TPD-MS para obtener el tipo de interacciones existentes entre los diferentes hidrocarburos y la superficie del carbón. El etanol mostró un alto nivel de energía durante la interacción del grupo funcional OH y los grupos oxigenados de la superficie junto con un bajo nivel de energía para la interacción de la parte alifática de la molécula con el carbón activado. La energía de activación de la desorción para la interacción hidrofílica es alta (50 a 150 KJ/mol), y está relacionada con la naturaleza de los grupos de la superficie existentes del carbón. La importancia de estas dos interacciones dependen del tamaño del alcohol, el metanol es muy similar al etanol, sin embargo el butanol presenta energías más dispersivas. El acetato de metilo no puede ser clasificado por este tipo de interacciones fuertes y se comportaría similar al ciclohexano, con una energía de activación de desorción en un rango de 25 a 45 KJ/mol sin importar la molécula y la superficie química del carbón utilizado.

Para los estudios de adsorción, se utilizó Carbón activado Norit CGran, el cual es un carbón granulado con un rango de tamaño de partícula entre 0.5 y 2 mm, obtenido de madera y activado químicamente con ácido fosfórico. Para estudiar el efecto de los grupos funcionales en la superficie en el proceso de adsorción, el carbón fue oxidado (CGran-ox) y reducido (CGran-Red). (i) el proceso de oxidación se hizo en fase líquida con peróxido de hidrógeno H_2O_2 el cual fue seleccionado para adicionar oxígeno a la superficie manteniendo las propiedades físicas del carbón iniciales 10 g de carbón fueron tratados a temperatura ambiente con 50 ml de H_2O_2 (30 %) y agitado por 3 horas. El material obtenido fue lavado con agua destilada hasta pH neutro, finalmente el carbón fue secado en flujo de aire a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. (ii) para el proceso de



reducción 10 g de carbón activado fueron colocados en un reactor tubular de silica y calentado a 600 °C en flujo de hidrógeno durante 1 hora. El material obtenido fue enfriado a temperatura ambiente en el mismo reactor en flujo de hidrógeno, luego se cambió hidrogeno por aire y se mantuvo en flujo de aire durante 1 hora.

www.bdigital.ula.ve

2.1 HIPÓTESIS. –

A partir del uso de materias primas naturales como las semillas de durazno y las cáscaras de coco, se pueden obtener carbones, que una vez activados con ácido nítrico (HNO_3), generen sólidos cuyas propiedades fisicoquímicas permitan su aplicación como adsorbentes de metano (CH_4).

2.2 OBJETIVOS. –

2.2.1 OBJETIVO GENERAL. –

Evaluar la capacidad adsorptiva de una serie de sólidos carbonaceos generados a partir de semillas de duraznos y cáscaras de cocos.

2.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS. –

1. Preparar carbones a partir de fuentes naturales como las semillas de durazno y cáscaras de coco.
2. Activar los carbones obtenidos mediante la utilización de ácido nítrico (HNO_3).
3. Caracterización fisicoquímica de los sólidos mediante Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), y Área superficial B.E.T (Adsorción física de N_2).
4. Evaluar la capacidad de adsorción de los carbones empleando metano como molécula sonda mediante cromatografía de gases.



www.bdigital.ula.ve

CAPITULO 3

3. PARTE EXPERIMENTAL.-

3.1 SÍNTESIS DE LOS CARBONES.

3.1.1 Preparación de carbones a partir de semillas de durazno.

La muestra de carbón fue obtenida de semillas de durazno, las cuales fueron lavadas con agua para eliminar los restos de pulpa. Seguidamente las semillas fueron llevadas a 100°C por 5 horas. Luego las semillas fueron secadas en un horno a 200°C por 12 horas. Las semillas fueron reducidas a pedazos más pequeños antes de su respectiva carbonización.

El método de carbonización se realiza en una mufla las muestras de semillas de durazno ($6\pm 0,1$ kg de muestra sin carbonizar) se calientan desde temperatura ambiente hasta 700 °C a una velocidad de calentamiento 5 °C/min y bajo atmósfera de aire, permanece en 700°C por 3 horas. El sólido obtenido ($492,1\pm 0,1$) g fue triturado y tamizado hasta obtener un tamaño de partícula menor o igual a 80 mesh (250 μ m). El material resultante fue rotulado C2 [59].

3.1.2 Preparación de carbones a partir de cáscaras de coco.

Las cáscaras de coco, fueron lijadas, lavadas y hervidas en agua a 100°C por 5 horas. Luego las cáscaras fueron secadas en un horno a 200°C por 12 horas. Las cáscaras fueron trituradas antes de su respectiva carbonización.

El método de carbonización de las cáscaras de coco se realizó en una mufla. Las cáscaras de coco ($5,0\pm 0,1$ kg de muestra sin carbonizar) se calientan desde temperatura ambiente hasta 700°C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y bajo atmósfera de aire. El proceso de carbonización se prolongó por 3 horas a 700°C. El sólido obtenido ($421.7\pm 0,1$) g fue triturado y tamizado con tamaño de partícula menor o igual a 80 mesh (250 μ m). El material resultante fue rotulado como C1 [59].

3.1.3 Activación de los carbones.

El proceso de activación química de los carbones se realizó en un sistema de reflujo, utilizando ácido nítrico Merck 65% p/p (400 ml). El ácido nítrico se colocó en un balón de vidrio de tres bocas y posteriormente se fue adicionando lentamente 4 g del carbón, todo el proceso fue realizado bajo agitación (1000 rpm). Luego la mezcla fue mantenida a la temperatura de reflujo de 75°C por 16 horas.

Después de la activación química los carbones activados obtenidos fueron lavados con abundante agua desionizada hasta obtener un pH neutro, finalmente los sólidos fueron secados en una estufa a 120°C por 24 horas [59].

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.-

3.2.1 Caracterización de los carbones.

3.2.2 Difracción de rayos X (DRX).

La técnica de Difracción de rayos X permite obtener información sobre las propiedades estructurales, la orientación y el tamaño de los cristales.

La difracción de rayos X se ha empleado sistemáticamente para la identificación de las fases formadas en las muestras sintetizadas. Con esta técnica se espera que, posterior a la activación química de los carbones pueda observarse algún cambio en la morfología de los mismos.

Los carbones activados, por su parte, presentan una estructura altamente desordenada y/o amorfa en las cuales las láminas de carbón se conectan y se entrelazan unas con otras, con espacios vacíos que corresponden a la porosidad. En el proceso de activación se presentan reacciones de oxidación y degradación de matrices de carbón, así como reordenamientos estructurales en los precursores, que permiten la acomodación de los átomos de carbono en dichas capas o láminas, las cuales con frecuencia suelen agruparse formando pilares de 2-3 capas que inusualmente estructuran unos pequeños cristales dentro de la disposición carbonosa de la matriz [65].

Ahora bien, pese a que la estructura de los carbones activados puede evaluarse por difracción de rayos-X, los resultados obtenidos por esta técnica pueden ser ambiguos ya que la proporción de cristalinidad en estos materiales generalmente es reducida: por tal razón esta técnica nos podría proporcionar información acerca de cambios estructurales durante el proceso de activación y posible formación de fases cristalinas.

Las medidas se realizaron en un difractómetro Rigaku X-ray Geigerflex perteneciente al Laboratorio de Catálisis por Metales de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción, Chile, mediante el método de polvo, empleando la radiación del K_{α} del Cu, 40 kV y 2 mA. Las condiciones de operación fueron: modo de barrido continuo a una velocidad de $1^{\circ}/\text{min}$ y rango de 2θ $1-90^{\circ}$. Los análisis fueron efectuados sobre las muestras activadas y no activadas.

3.2.3 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Área superficial BET

Esta técnica de caracterización es la más común para el análisis del área superficial y volumen de poro, basándose en la adsorción física de un gas inerte como el N_2 a baja temperatura. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-196°C) en un intervalo de presiones inferior a 1atm. Estas medidas son realizadas a temperatura constante y se representan por una isoterma de adsorción, donde se grafica el volumen adsorbido versus la presión relativa P/P_0 . P es la presión de equilibrio del adsorbato y P_0 es la presión de saturación del adsorbato utilizado. Las medidas de adsorción de N_2 a -196°C dan información sobre el área externa e interna y la estructura porosa de los materiales en estudio. Esta técnica de caracterización es la más común para el análisis textural de sólidos (área superficial, volumen de poro y diámetro de poro), ésta se fundamenta en el proceso de adsorción física de un gas inerte como el nitrógeno a la presión de saturación del gas [66].

A partir de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a la temperatura del nitrógeno líquido (77K), en un rango de presión relativa de 0,05–0,995 y aplicando el modelo de B.E.T, se determinó el área superficial específica de las muestras activadas y no activadas. El volumen de poro, la distribución de poro y el diámetro medio de los poros se ha obtenido aplicando el método de Horvath-Kawazoe [66].

Los resultados de adsorción y desorción de N_2 fueron obtenidos en el equipo modelo Micromeritics modelo ASAP 2020 perteneciente a Jhonson Matthey Inc. Sevierville, Tennessee, Estados Unidos.

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido se empleó puntualmente para observar la morfología de los carbones activados preparados en este trabajo. Las fotografías se tomaron en un microscopio JEOL JEM 100-CX II perteneciente al Laboratorio de Catálisis por Metales de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción, Chile. Las muestras de carbón activado fueron preparadas depositándolas primero sobre un porta muestras de material conductor y procediendo después a su recubrimiento con una fina capa de Au-Pd para evitar la producción de carga eléctrica durante la observación.

La toma de imágenes se realizó en modo alto vacío con un voltaje de aceleración de 15kV y empleando electrones secundarios. Esta técnica permite obtener información directa sobre la morfología y tamaño de las partículas, características que pueden estar relacionadas con diferentes tipos de centros activos existentes en el sólido.

3.2.5 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

La espectroscopia infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda (λ) entre 0,7 y 1000 μ m o entre 14.300 y 400 cm^{-1} expresado en números de onda (ν). Esta técnica aporta información sobre los grupos funcionales presentes en el carbón activado. Por otra parte, se determinará si el carbón activado utilizado en este estudio es principalmente de carácter ácido.

Todas las muestras de carbón activado preparadas a partir de semillas de durazno y cáscaras de coco fueron analizadas por espectroscopia FT-IR, utilizando un espectrómetro Perkin Elmer, Modelo Frontier, Software Spectrum 10.8 perteneciente al Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes. Antes del registro del espectro y para

conseguir una buena homogeneización de la muestra, se efectúa una pulverización en un mortero de ágata.

Después de esta operación, se deja secar la muestra en estufa a una temperatura próxima a 120°C durante 24 h, a fin de que el producto pierda la mayor cantidad de humedad. Tras este tiempo, se enfría la muestra en un desecador, evitando así la absorción/adsorción de humedad. Después se procede a la preparación de la pastilla por el método de disoluciones sucesivas en estado sólido, al objeto de evitar la utilización y el consumo de una cantidad excesivamente grande de KBr. En el mortero de ágata, se mezclan aproximadamente 10 µg de muestra con 350 µg de KBr. De esta primera muestra, se pesan 36 µg, los cuales se mezclan con 65 µg de KBr. Así resulta una segunda mezcla, de la cual se pesan 50 µg, que se mezclan por último con 1,9 µg de KBr. Así se consigue que la proporción carbón: KBr sea igual a 1:475. La mezcla obtenida al final del proceso se introduce en un troquel metálico provisto de dos pistones, el cual es sometido a una presión de 10 kPa/cm² mediante una prensa hidráulica por 3 minutos. Al final se obtiene una pastilla de 1 cm², cuyo espesor es uniforme y relativamente transparente.

Con anterioridad se registra el espectro de una pastilla de la misma masa y grosor, pero que se ha preparado empleando solo KBr, el cual es guardado en el equipo y utilizado de forma automática como espectro de fondo a la hora de registrar el espectro de la muestra de carbón activado. Los resultados se procesan mediante un equipo informático que se encuentra conectado al espectrómetro y dispone del software necesario.

3.2.6 Pruebas de Adsorción Cromatografía de Gases (CG).

La cromatografía de gases es usada principalmente como una técnica analítica para la separación, identificación y determinación cuantitativa de compuestos volátiles (gases y líquidos). Los métodos tienen notables ventajas: son sensibles, rápidos y simples en ejecución y con el debido cuidado suministra información cuantitativa exacta con cantidades de muestra extremadamente pequeñas.

Para el estudio de adsorción de los carbones, se seleccionaron en total cuatro muestras de carbón activado, dos de ellas preparadas a partir de semillas de durazno y las otras dos a partir de cáscaras de coco. La variable a controlar con influencia sobre el proceso de adsorción de Metano es la temperatura, entre 40 y 60 °C.

El método experimental a seguir fue el habitual, que a grandes rasgos consiste simplemente en mantener en contacto una determinada cantidad de carbón con un volumen fijo de adsorbato de concentración perfectamente conocida a una temperatura dada durante un cierto tiempo. Una vez transcurrido ese tiempo, se procede al análisis del gas de salida por medio de un cromatógrafo de gases equipado con un detector FID el cual se encuentra conectado en línea.

Para la adsorción de CH_4 sobre los sólidos se utilizó un cromatógrafo de gases marca hp modelo 6890 plus, serie GC system; dotado con tres columnas, una pre-columna y dos columnas principales (ver tabla 2) las columnas están conectadas a un detector de conductividad térmica (TCD).

Tabla 2. Columnas que posee el cromatógrafo de gases marca hp modelo 6890 plus, serie GC system.

Columna	Tipo de columna	Características
1	Pre-columna	182.88 CM PORAPARK Q 80/100 MESH 19096C-006 - 9211-
2	Columna principal	304.80 CM PORAPARK Q 80/100 MESH 19096C-010- 0132-
3	Tamiz molecular	304.80 CM MOLECULAR SIEVE 13 X – 807100 MESH 19096C-010 -8054-

Se monta el sistema de adsorción acoplado al cromatógrafo de gases como se observa en la figura 3. Se debe calibrar el cromatógrafo de gases acoplado con el sistema de adsorción, manteniendo el flujo de metano constante (3mL/min) y variando el flujo de Nitrógeno, con la finalidad de hallar el área adecuada para apreciar de manera correcta la adsorción de CH_4 y evitar la saturación del sólido antes de la toma de muestra del cromatógrafo. Después de la calibración y luego de verificar un comportamiento lineal a medida que se aumentan los flujos de CH_4 , se procede con la adsorción.

Pesar 400mg del sólido e introducirlos en el reactor de metal; conectar el mismo en el sistema de adsorción y llevarlo a un horno tubular para el control de la temperatura.



Figura 3. Sistema donde se llevan a cabo las pruebas de adsorción.

Para encender el cromatógrafo se siguen los siguientes pasos:

- Abrir la bombona del gas carrier (Argón).
- Abrir la bombona de aire sintético.
- Encender cromatógrafo.
- Encender el computador. El mismo debe poseer el programa para el manejo digital del cromatógrafo
- Abrir el programa ChemStation for GC System acoplado al equipo del cromatógrafo.

Mientras el horno del cromatógrafo alcanza las condiciones óptimas de reacción, abrir la bombona del nitrógeno con las llaves del sistema de reacción en posición de pre-tratamiento de la muestra en la figura 4. Graduar el flujo de nitrógeno en 30mL/min, empleando para ello un flujómetro.

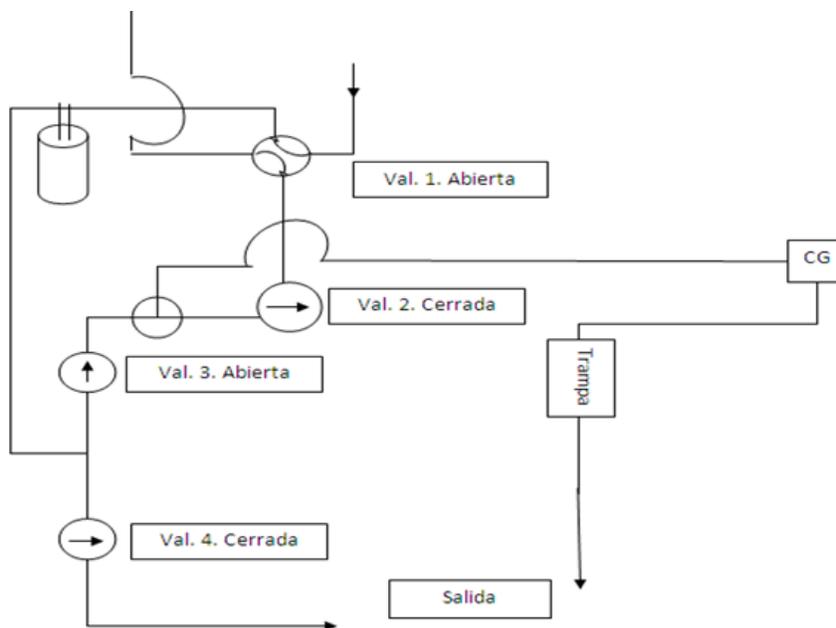


Figura 4. Diagrama de posición de pre-tratamiento de las llaves en el sistema de adsorción.

Seguidamente seleccionar en el controlador del horno tubular la temperatura de pre-tratamiento a 100°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Una vez alcanzada dicha temperatura se deja pre-tratar por dos horas.

Culminado el pre-tratamiento, programar el controlador para que la temperatura descienda a 60 o 40°C; paralelo al descenso de temperatura hacer las primeras inyecciones en el cromatógrafo para asegurar que no haya dióxido de carbono o algún otro gas en la línea del sistema.

Alcanzada la temperatura de reacción, cambiar la posición de las llaves del sistema de reacción, pasando de la posición de pre-tratamiento a posición de blancos (ver figura 5). Abrir la bombona de metano y fijar en el flujómetro digital 3mL/min de gas y 60mL/min de nitrógeno. Posteriormente hacer inyecciones de los blancos.

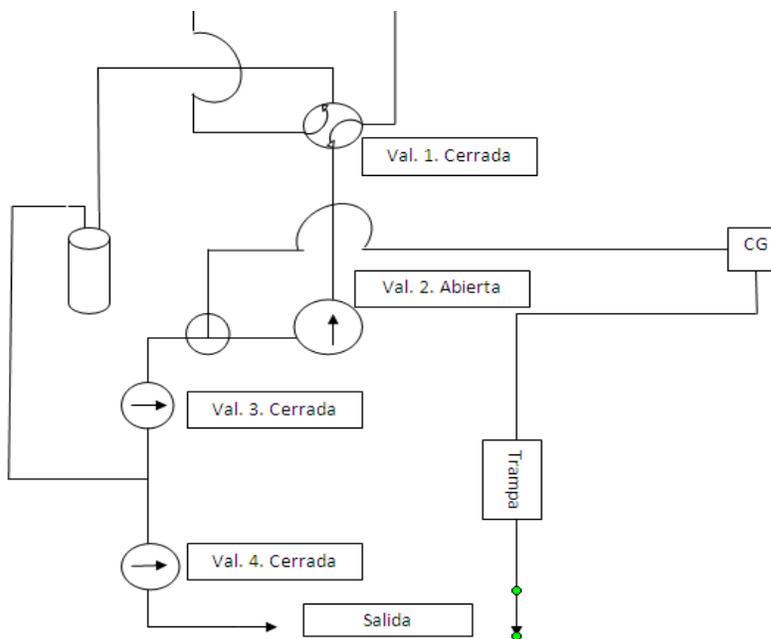


Figura 5. Diagrama de posición de blancos de las llaves en el sistema de adsorción.

Una vez hecha la inyección de los blancos cambiar lo más rápido posible la posición de las llaves, de blanco a posición de adsorción (que es la misma posición de pre-tratamiento) y se manda a inyectar rápidamente.

Dejar inyectando hasta que el pico del CH_4 sea constante en cuanto a su tamaño.

Finalmente detener las inyecciones, cerrar todas las bombonas a excepción de la bombona de argón y apagar el programa. Dejar enfriar el horno del cromatógrafo hasta 80°C y finalmente cerrar la bombona de argón y aire sintético y apagar el equipo.



CAPITULO 4

www.bdigital.ula.ve

4. RESULTADOS Y DISCUSION. -

4.1 Caracterización de los carbones.

4.1.1 Difracción de rayos-X.

En la figura 6 se muestran los difractogramas de rayos-X, para las muestras de carbón a partir de cáscaras de coco y semillas de duraznos sin activar y activadas. Los difractogramas fueron tomados en un rango desde 2 hasta 90°. Los picos obtenidos son muy anchos indicando que las muestras presentan amorficidad, esta característica también es indicio de muestras cuyas partículas son de tamaño nanométrico (0-100 nm), no obstante, los resultados por microscopía electrónica de barrido sugieren que las partículas obtenidas están en el orden de los cientos de micrómetros. Los DRX de las muestras de carbón sin activar son muy similares con aquellos obtenidos para las mismas muestras activadas con HNO₃. En los DRX se pueden observar básicamente tres picos en 2 θ ; el primero en 25°, el segundo en 44° y el tercero en 80°.

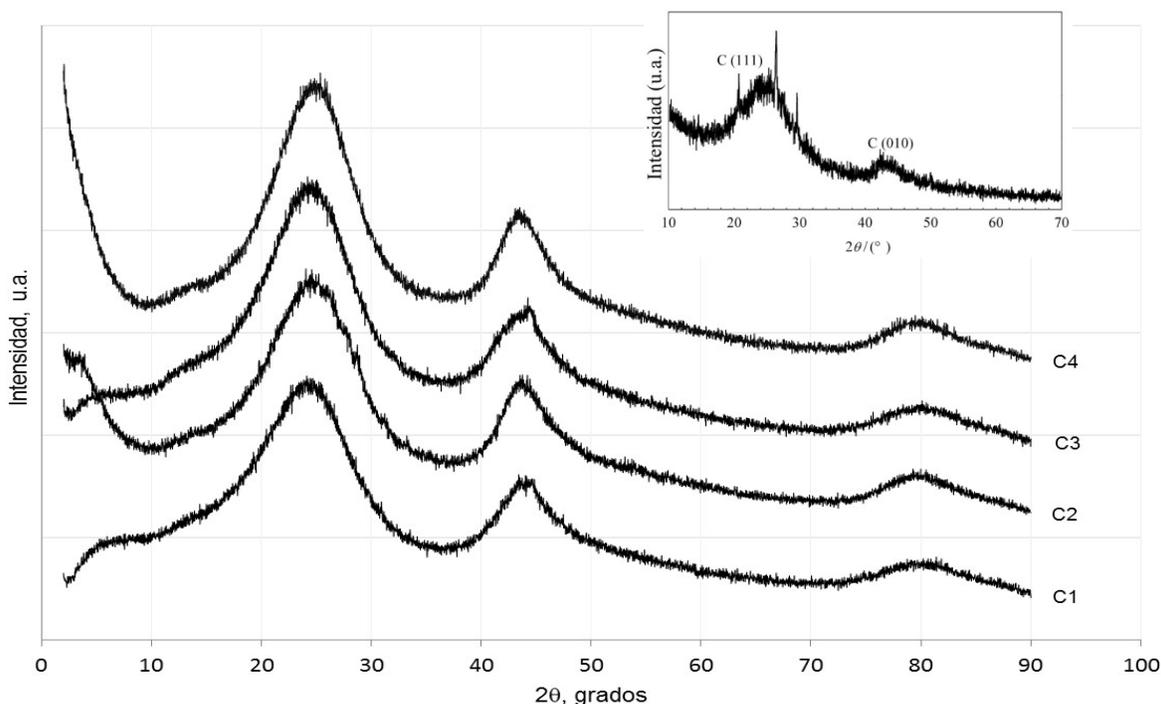


Figura 6. Difracción de rayos-X de los carbones iniciales y los activados con ácido nítrico. C1: carbón de cáscaras de coco no activado; C2: carbón de semillas de durazno no activado; C3: carbón de cáscaras de coco activado; C4: carbón de semillas de durazno activado. En la imagen inserta se observa un difractograma de un carbón comercial [73].

Estos resultados concuerdan muy bien con los resultados obtenidos por Yin y col [67]. Estos picos de difracción corresponden a los planos (002), (010) y (111), respectivamente. El pico en (002) se puede relacionar con estructuras tipo apilamiento de capas con características aromáticas [67]. Mientras que los picos en (010) y (111) se pueden relacionar con estructuras no necesariamente planas de los aromáticos, que se consiguen en menor proporción.

La presencia de los picos sugiere que las muestras contienen un mínimo grado de cristalinidad entre las capas formadas, esto puede ser observado para los carbones activados y en un menor grado para los carbones sin activar, pues la intensidad de las señales para los carbones activados es relativamente mayor que para los no activados. El pico de mayor intensidad es observada alrededor de los 25° , lo cual se puede atribuir a la formación de placas gráficas, creando la estructura carbón-poro, la cual constituye una evidencia experimental de la presencia de superficies carbón-poro. Este mismo comportamiento fue observado por Rampe y col [65], donde sugieren que el aumento de la temperatura de calcinación disminuye el espacio inter-laminar y aumenta el diámetro cristalino y el promedio de la altura entre las capas aromáticas de los carbones sintetizados, llevando consigo una disminución de la estructura amorfa del carbón hacia una semi-cristalina con un mejor arreglo de sus capas creando un equilibrio en la posición de los átomos de carbono.

4.1.2 Isotermas de adsorción de nitrógeno.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K determinadas para las muestras de carbón sintetizadas se muestran en las figuras 7 y 8. En general, las isotermas muestran que la cantidad adsorbida de nitrógeno es mayor después que el carbón fue activado con ácido nítrico. Además, el aumento de la adsorción suele ser más importante con el aumento de P/P_0 . Por tanto, es evidente que la activación con ácido nítrico influye en el desarrollo de la microporosidad y mesoporosidad medida por adsorción de nitrógeno.

En todos los casos se observaron isotermas del tipo I de la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) (figuras 7 y 8). Las isotermas de este tipo confirman la existencia de microporos y áreas superficiales no muy grandes, lo que indica que las muestras preparadas poseen contenidos más altos de microporos en comparación a los mesoporos, dicho contenido es

menor para las muestras que no fueron activadas con ácido nítrico, debido a la menor adsorción de nitrógeno observada en las muestras de carbón sin activar.

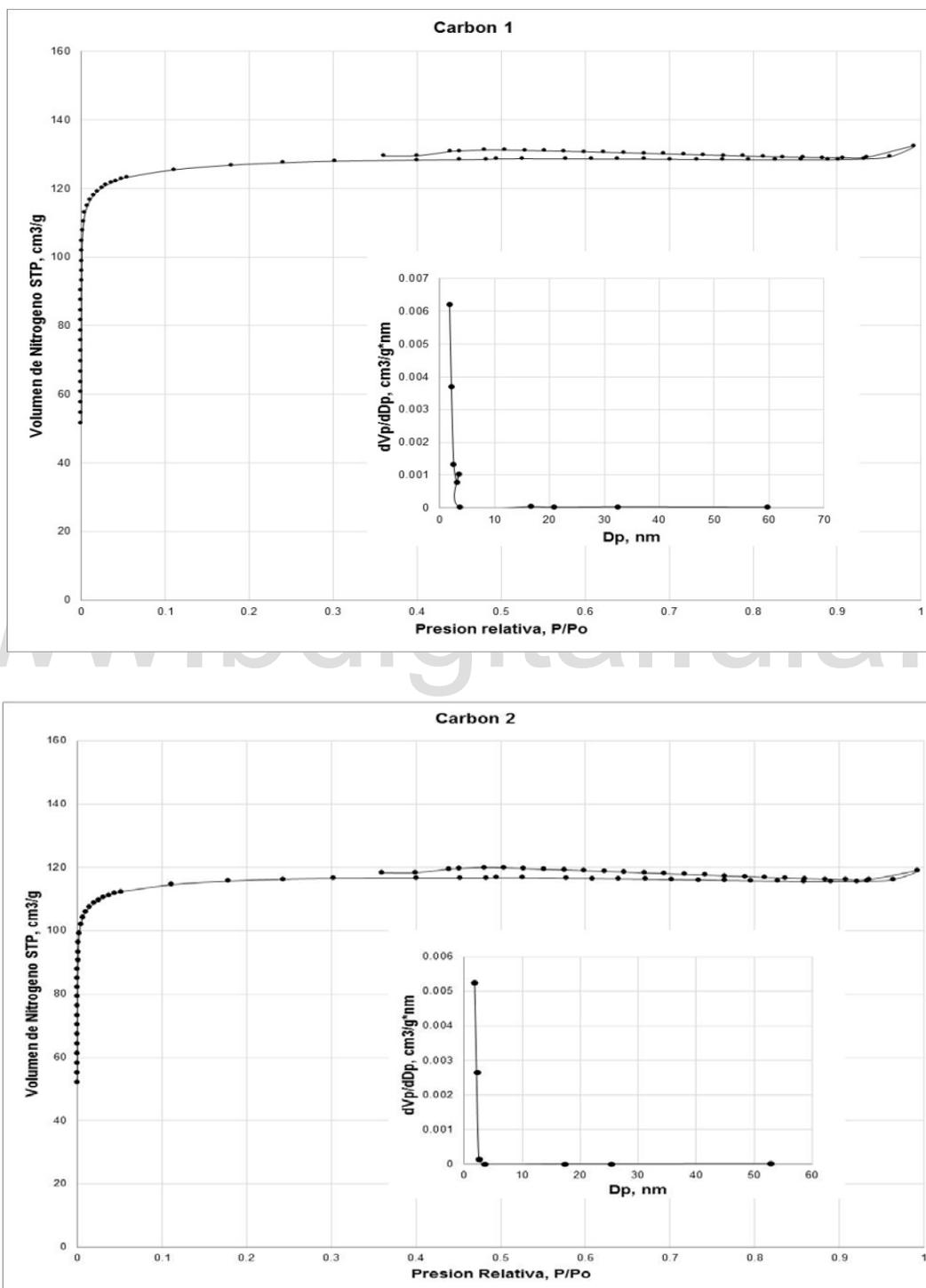


Figura 7. Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para los carbones no activados. C1: carbón de cáscaras de coco no activado; C2: carbón de semillas de durazno no activado.

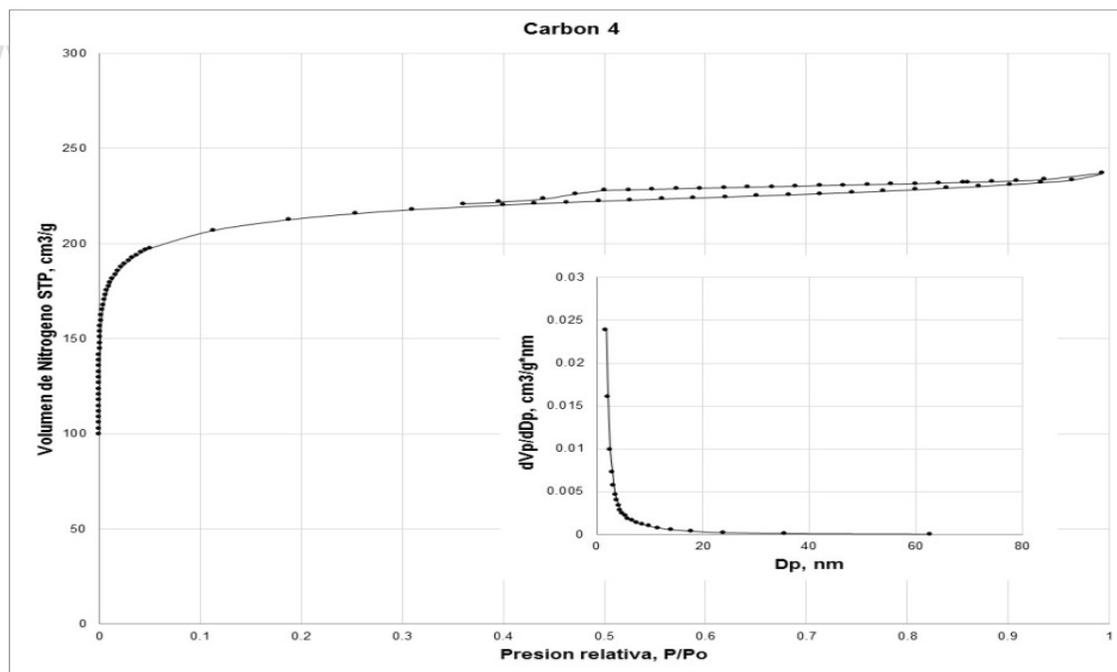
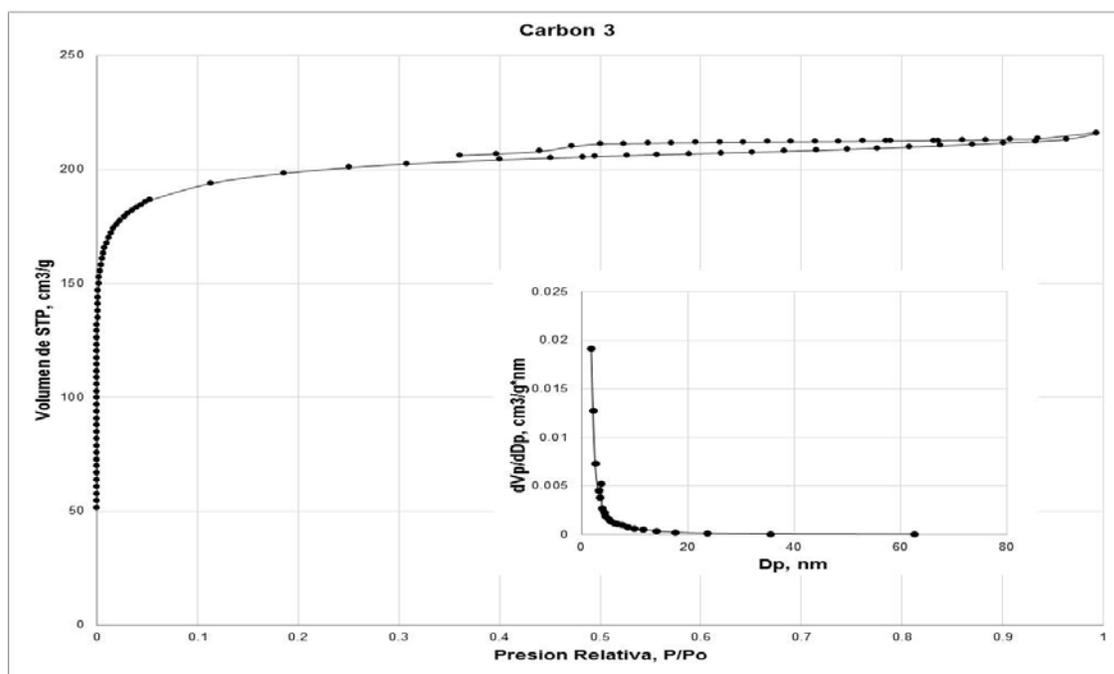


Figura 8. Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para los carbones activados. C3: carbón de cáscaras de coco activado; C4: carbón de semillas de durazno activado.

Los gráficos de la distribución de poro (figura 7 y 8) ponen de manifiesto con total claridad que en las regiones de micro- y mesoporos los carbones sin activar poseen radios de poro

comprendidos entre 1-5 nm, mientras tanto para las muestras activadas se observa un aumento en el diámetro de poro alrededor de 5-10 nm.

En la Tabla 3, se muestran los valores de los parámetros texturales que se han estimado a partir de las isothermas de N₂ a 77 K [66]. Se puede observar que por este método de preparación de carbones activados, basado en la utilización de cáscaras de coco y/o semillas de durazno y activando con ácido nítrico (HNO₃), es posible obtener productos que poseen propiedades comparables a la de los carbones activados; que son productos comerciales, pero que se han preparado para su uso con unos fines específicos.

Tabla 3. Resultados obtenidos en las medidas del área superficial.

Sólido	A _{BET} (m ² /g)	Reporte <i>t</i> -plot		V _{poro*} (cm ³ /g)	D _{poro**} (nm)
		A _{micro} (m ² /g)	A _{extr} (m ² /g)		
Carbón 1	350 ± 2	326.0	21.0	0.18	4.42
Carbón 2	380 ± 2	343.7	36.2	0.20	4.62
Carbón 3	600 ± 3	-----	-----	0.33	3.81
Carbón 4	694 ± 5	538.0	116.8	0.37	3.94

* medido por BJH adsorción. ** medido por BJH adsorción.

Los valores que se presentan en la Tabla 3 permiten observar la acción del agente activante y como se ven afectadas las propiedades texturales de los sólidos después de la activación con HNO₃; así en todos los casos estudiados, se observa que los materiales obtenidos del mismo precursor sea de cáscaras de coco y/o semillas de durazno e impregnados con el agente químico presentan valores mayores de área superficial y volumen total de poro. Se observa una disminución en el diámetro de poro.

4.1.3 Morfología de la superficie.

La microscopía electrónica de barrido permitió estudiar la morfología de los carbones obtenidos de las cáscaras de coco y semillas de duraznos. El estudio se realizó a los carbones obtenidos directamente de la carbonización de ambas materias primas, y a los carbones obtenidos de la activación con ácido mineral (HNO₃ 15M). Las micrografías mostradas en la figura 9 y 10 corresponden a los carbones de cáscara de coco y semillas de duraznos, respectivamente y sin ningún tratamiento.

Se puede observar en ambos juegos de micrografías, diferencias apreciables. En el caso de los carbones obtenidos de las cáscaras de coco sin activar (figura 9) estos se presentan con partículas de tamaño variable desde 1 hasta 12 micras, con formas completamente heterogéneas, con bordes filosos y superficies generalmente lisas. Por otro lado, las partículas de los carbones obtenidos de las semillas de duraznos sin activar (figura 10), presentan partículas con formas no definidas de tamaños comprendidos entre 100 y 130 micras, bordes y superficies muy defectuosos, lo que da paso a la presencia de aberturas y grietas. Al comparar la morfología de ambos carbones, aun cuando las partículas del obtenido de la cáscara de coco son de menor tamaño, respecto a los carbones de las semillas de duraznos, la presencia de las grietas y aperturas en este último, permite ingresar al interior de las partículas, trayendo como consecuencia un área superficial más elevada, respecto a la de los carbones de las cáscaras de coco [68], lo que concuerda muy bien con los resultados obtenidos en área superficial (ver tabla 4).

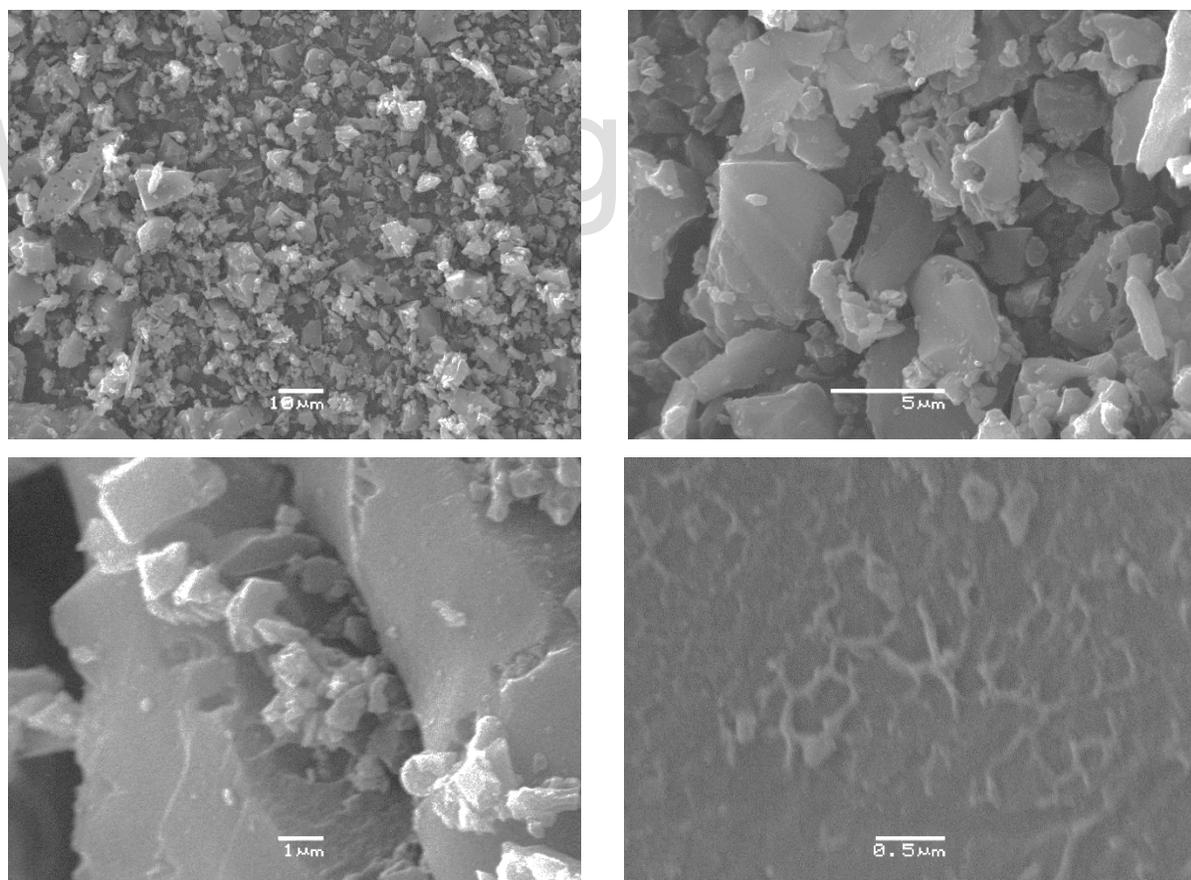


Figura 9. Micrografías SEM de los carbones sintetizados a partir de cáscaras de coco no activados.

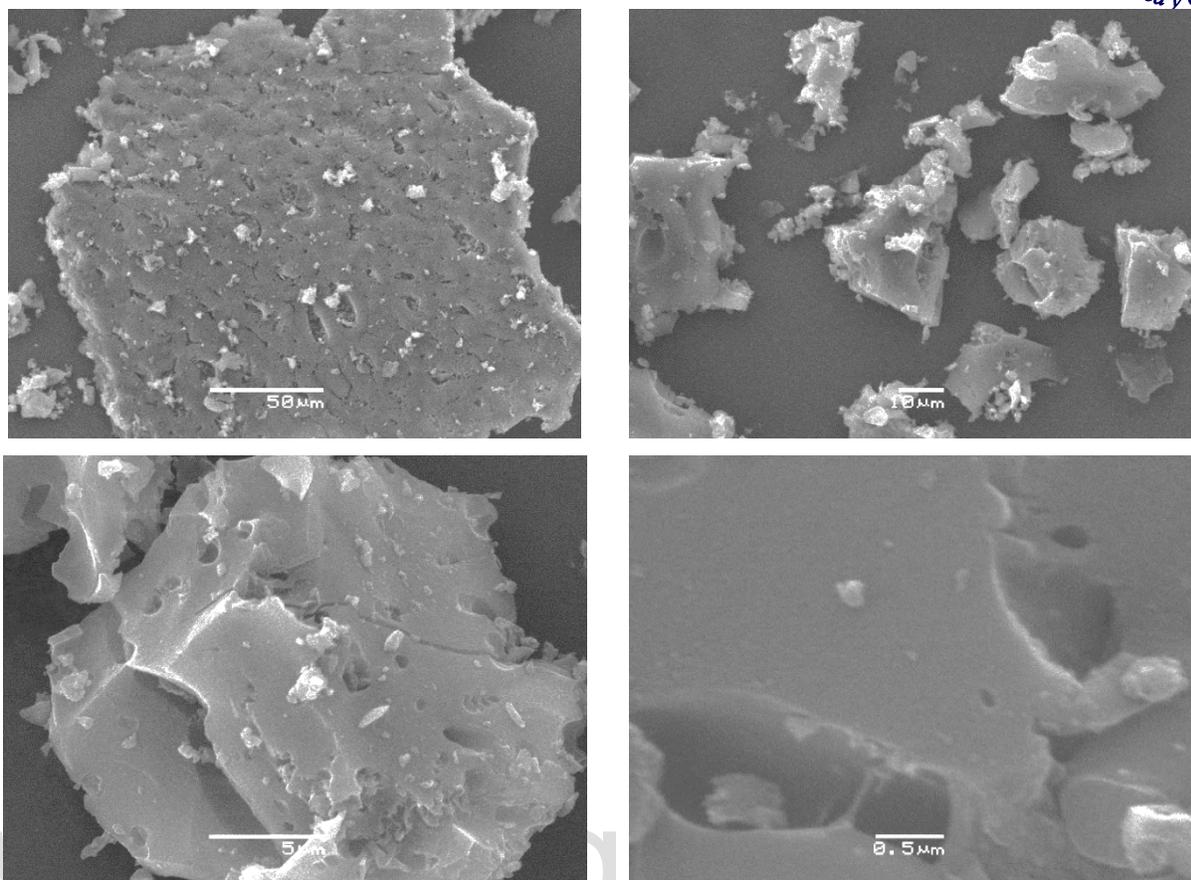


Figura 10. Micrografías SEM de los carbones sintetizados a partir de semillas de durazno no activadas.

Las micrografías que se presentan en las figuras 11 y 12, corresponden a los carbones de las cáscaras de coco y semillas de duraznos activados con ácido nítrico. Después del tratamiento con ácido nítrico se puede observar que las partículas del carbón de las cáscaras de coco experimentan muy pocos cambios, la irregularidad de las partículas permanece, se siguen apreciando los bordes filosos y la superficie de las mismas sigue siendo muy regular. No obstante, se puede apreciar un pequeño aumento en el número de partículas de carbón después del tratamiento.

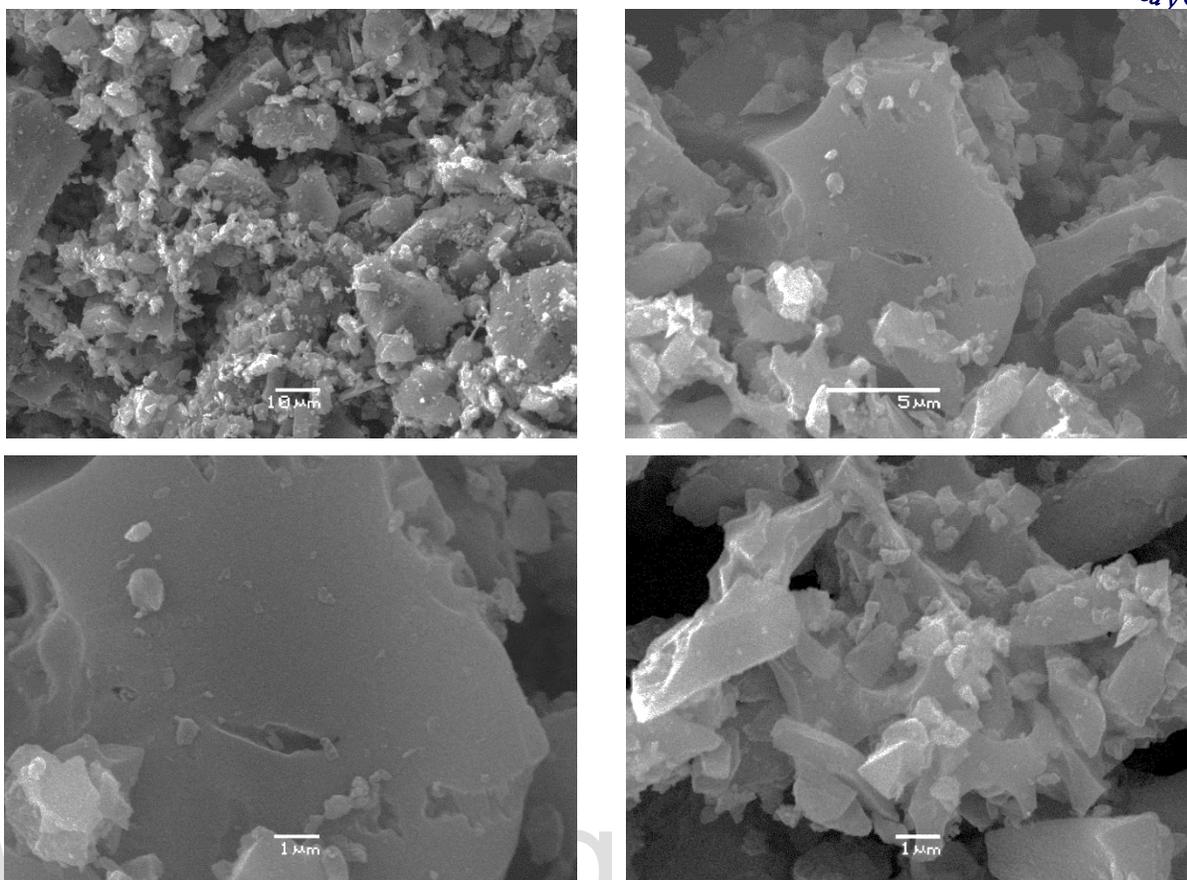


Figura 11. Micrografías SEM de los carbones sintetizados a partir de cáscaras de coco activados con ácido nítrico.

En el caso de las micrografías del carbón activado obtenido de las semillas de duraznos, mostradas en la figura 12, se puede apreciar un importante cambio en la morfología de las partículas, después del tratamiento químico. El aspecto más importante es el tamaño de las mismas, se observa una disminución del tamaño de partícula promedio de 120 a 40 micras. La disminución en el tamaño de partícula genera un importante cambio en los valores de área superficial específica, lo cual se traduce en $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ adicionales al valor original, lo cual se ve representado en un aumento del 13%. Estas observaciones concuerdan muy bien con los valores alcanzados de área obtenidos por adsorción de nitrógeno (ver Tabla 4). Por esta razón, los carbones activados a partir de semillas de duraznos presentan una cantidad importante de grietas y aperturas.

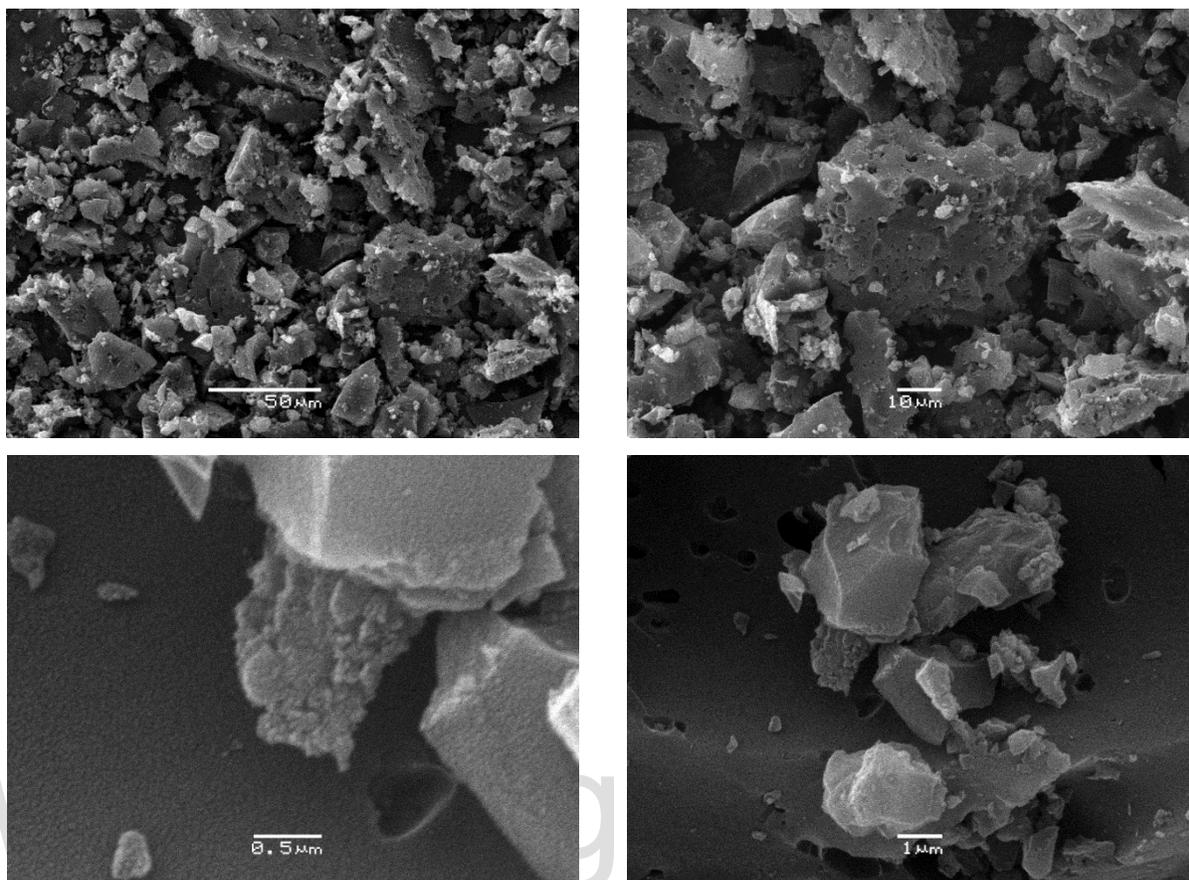


Figura 12. Micrografías SEM de los carbones sintetizados a partir de semillas de durazno activados con ácido nítrico.

En general, los carbones obtenidos de las cáscaras de coco presentan menos irregularidades superficiales respecto a los carbones obtenidos de las semillas de duraznos, además el tratamiento químico permite disminuir el tamaño de las partículas de los carbones de las semillas de duraznos, llevando consigo un incremento más pronunciado en el área superficial de los carbones de las semillas de duraznos que en el caso de las cáscaras de coco.

4.1.4 Espectroscopia FT-IR.

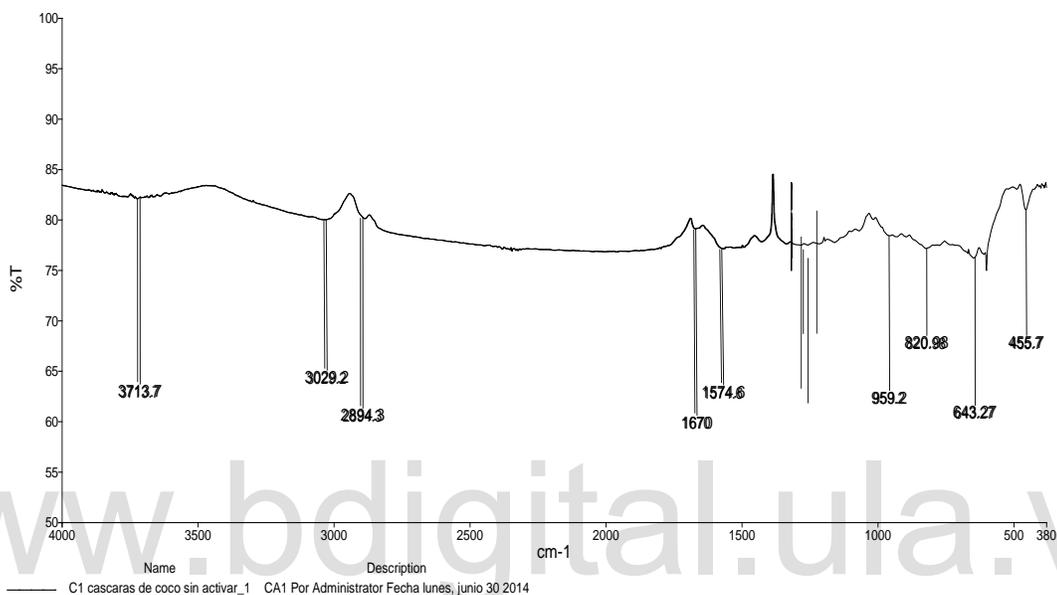
En los espectros FT-IR obtenidos para las muestras de carbón obtenidas a partir de cáscaras de cocos (C1,C3) y semillas de duraznos (C2,C4) sin activar y activados, se registran una serie de bandas de absorción centradas a 455, 643, 817, 820, 959,1574, 1670, 2894, 3029, 3374 y 3713 cm^{-1} . Al interpretar los espectros hay que tener en cuenta que en las muestras activadas no solo puede haber grupos funcionales típicos de los materiales carbonosos, sino también grupos de nitratos que pueden permanecer en las muestras después de lavar el producto carbonizado con agua destilada.

Las figuras 13 y 14 muestran los espectros de los materiales no activados y los materiales activados respectivamente, los cuales no presentan grandes diferencias. Se puede observar que para todos los espectros los picos relacionados a las bandas de absorción básicamente tienen la misma tendencia. El pico de la banda de adsorción alrededor de 3374 – 3713 cm^{-1} muestra una vibración de tensión de los grupos OH que se encuentran en la superficie de los elementos que contienen carbono en el carbón sintetizado o posiblemente agua, la cual puede ser absorbida rápidamente en la superficie del carbón. La banda ancha pero no muy pronunciada alrededor de 2894 cm^{-1} y las bandas alrededor de 1670 cm^{-1} y 1574 cm^{-1} son características de las vibraciones de tensión del enlace carbono-carbono que se encuentra en la estructura del carbón, pero esas bandas son mucho más anchas e intensas para los carbones activados con ácido nítrico, confirmando la posible presencia de residuos de ácido, ya que en la región comprendida entre 1660-1760 cm^{-1} , 1536-1660 cm^{-1} y 1213-1845 cm^{-1} los grupos NO_2 y NO_3 presentan sus bandas características (1584-1710 cm^{-1}), las que se encuentran muy cerca de las bandas características de los carbones activados, llevando consigo un ensanchamiento de las bandas en los espectros de IR de los carbones activados. Por otro lado, las bandas de absorción a 2894 cm^{-1} en C1, C2, C3 y C4 se podrían atribuir a las frecuencias de tensión de CH_2/CH_3 , las cuales originalmente existen en el carbón sin activar. Las bandas de absorción en C3 y C4 a 2894 cm^{-1} corresponden a la formación de los grupos carboxílicos y/o carbonilos en los carbones.

En la figura 13 aparecen dos bandas de absorción alrededor de 3029 cm^{-1} que corresponden a enlaces débiles C-H de aromáticos [65]. Los picos alrededor de 1670 cm^{-1} y 1574 cm^{-1} indican la presencia de grupos carboxílicos. En la figura 14 se observa la banda de absorción a 1726 cm^{-1} se podría asignar al enlace de hidrógeno conjugado existente en los grupos carboxílicos, pero en

general representa la huella dactilar de la absorción de los grupos C=O, C-O y C-H presentes en la estructura del carbón, ésta misma señal fue observada por varios autores cuando le realizaron IR-FT a una muestra de carbón [65, 68, 70]. Las bandas de absorción que están alrededor de los 1222 cm^{-1} y 959 cm^{-1} son características de la flexión en el plano del enlace C-H. Alrededor de 643 cm^{-1} y 646 cm^{-1} aparecen bandas características de flexión fuera del plano de aromáticos.

IR-C1



IR-C2

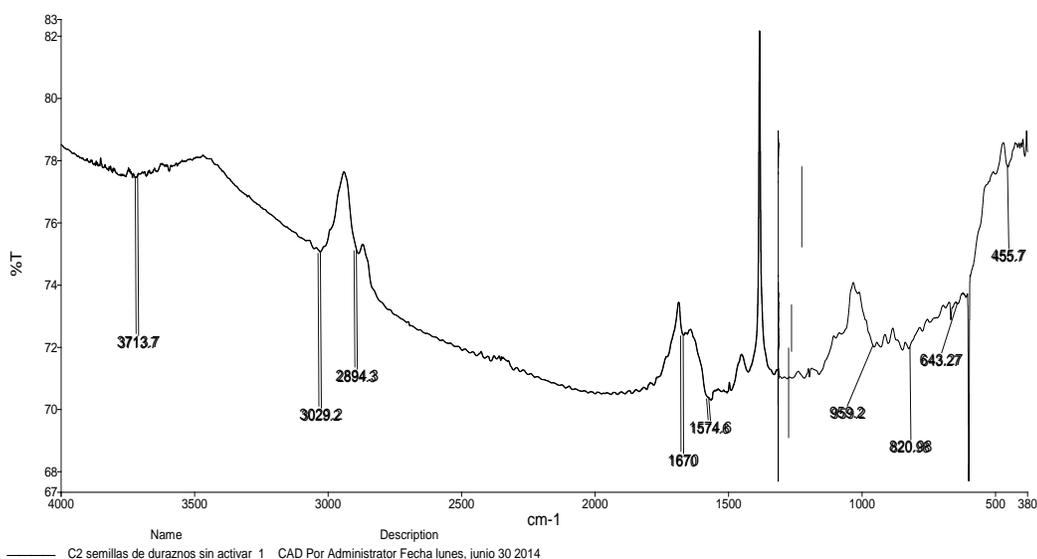


Figura 13. IR-FT espectros de los carbones sin activar. C1: carbón de cáscaras de coco no activado; C2: carbón de semillas de durazno no activado.

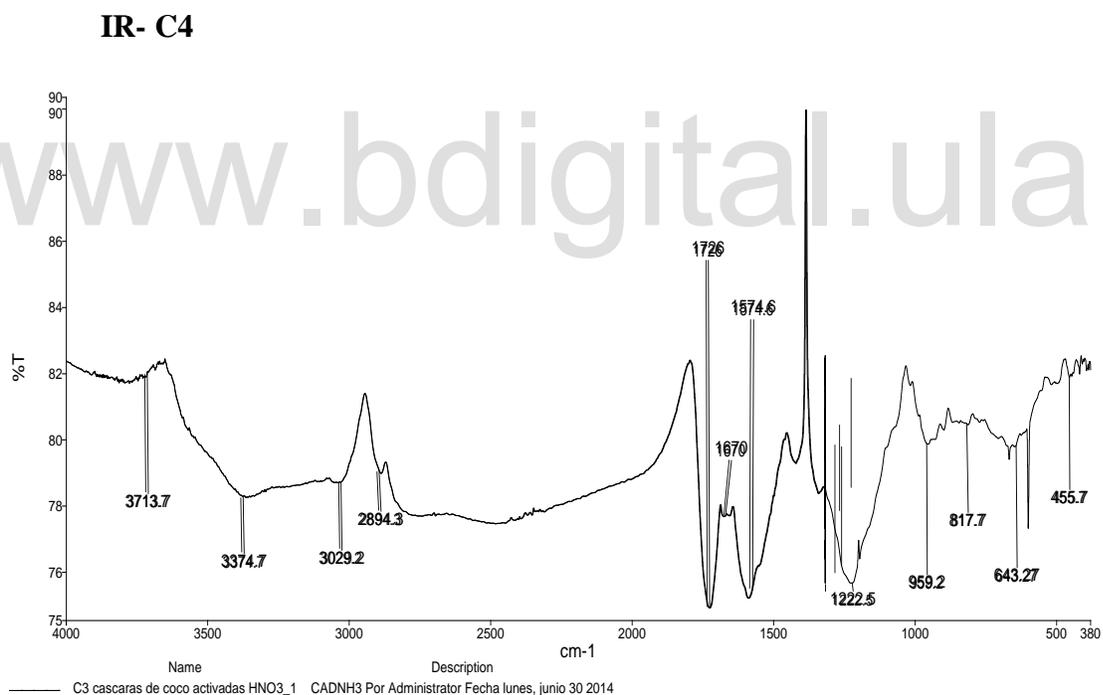
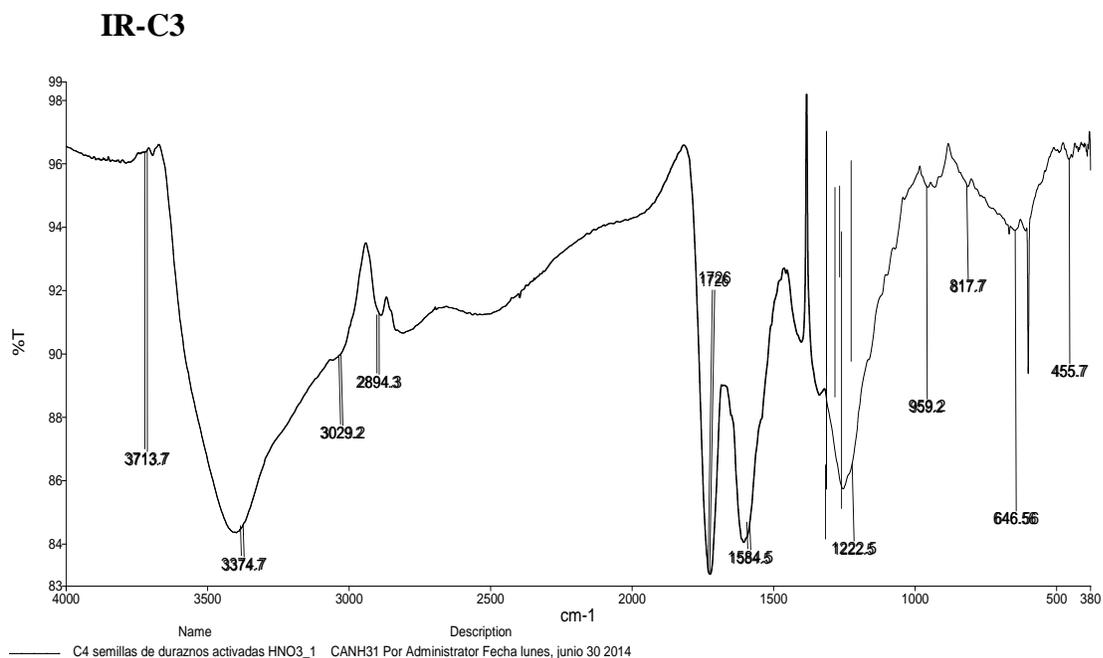


Figura 14. IR-FT espectros de los carbonos activados con HNO₃. C3: carbón de cáscaras de coco activado; C4: carbón de semillas de durazno activado.

La figura 15 representa los grupos funcionales del IR del carbono activado químicamente que se pueden apreciar en los bordes de las capas y dentro del carbón activado después del tratamiento oxidativo.

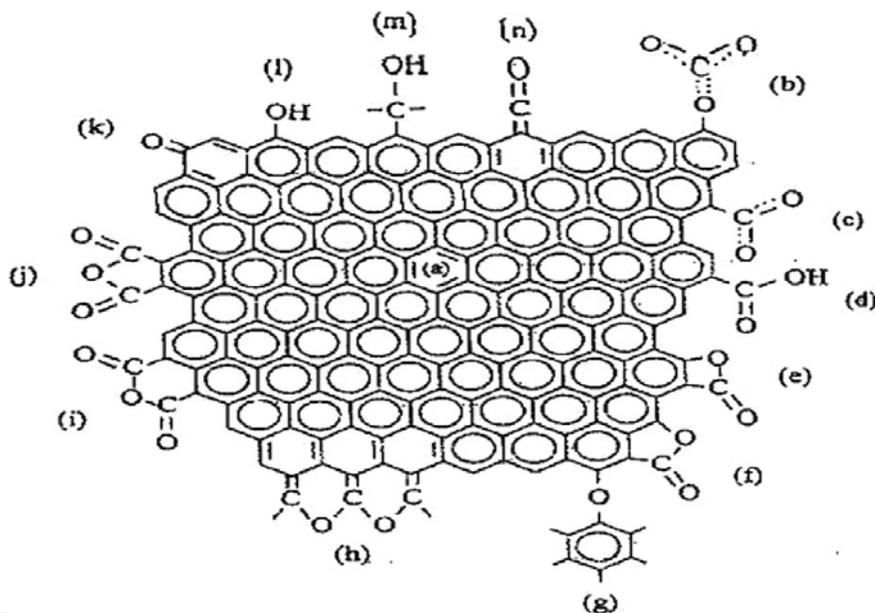


Figura 15. Estructura del carbón activado. Grupos funcionales en la superficie del carbón activado : (a) aromáticos C=C; (b) y (c) carboxilos-carbonatos; (d) ácidos carboxílicos; (e) lactonas (anillo de 4 miembros); (f) lactonas (anillo de 5 miembros); (g) éter (puente); (h) éter cíclico ; (i) anhídridos cíclicos (anillo de 5 miembros); (j) anhídridos cíclicos (anillo de 6 miembros); (k) quinonas; (l) fenol; (m) alcohol; y (n) ketonas [74].

El oxígeno se encuentra de forma predominante y existe en la forma de grupos funcionales tales como carboxilo, carbonilo, fenoles, lactona y otros . La naturaleza y la cantidad de los grupos superficiales de oxígeno que se encuentra en el carbón activado también dependen del precursor y el tratamiento de activación [74].

4.1.5 Pruebas de adsorción por cromatografía de gases (CG).

4.1.5.1 Calibración del sistema:

Para evaluar de forma cuantitativa las pruebas de adsorción se realizó inicialmente una calibración del equipo con diferentes flujos volumétricos, diluyendo una muestra constante de metano (CH_4) en nitrógeno (N_2) con la finalidad de conocer su comportamiento al variar la cantidad inyectada en el cromatógrafo. En la figura 16 se aprecia la calibración realizada, es decir, el comportamiento del equipo en función de la cantidad de metano.

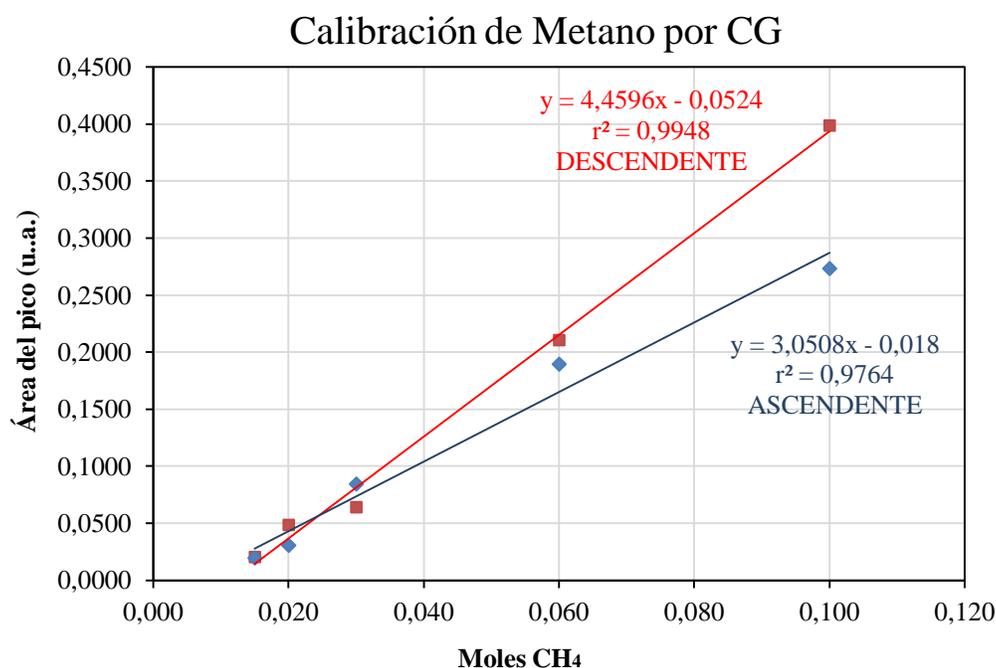


Figura 16. Calibración para la detección de CH_4 por cromatografía de gases (Ascendente y Descendente).

La curva de calibración promedio se muestra en la figura 17, en el gráfico se puede observar que manteniendo el flujo de nitrógeno constante durante el experimento y a medida que aumenta la concentración de CH_4 el área bajo la curva se incrementa de forma lineal, obteniendo una pendiente alrededor de $3,75 \text{ u.a./mol}^{-1}$. Con estos datos obtenidos será posible calcular la concentración de CH_4 adsorbido durante las pruebas de adsorción a 40 y 60 °C.

Calibración Promedio de Metano por CG

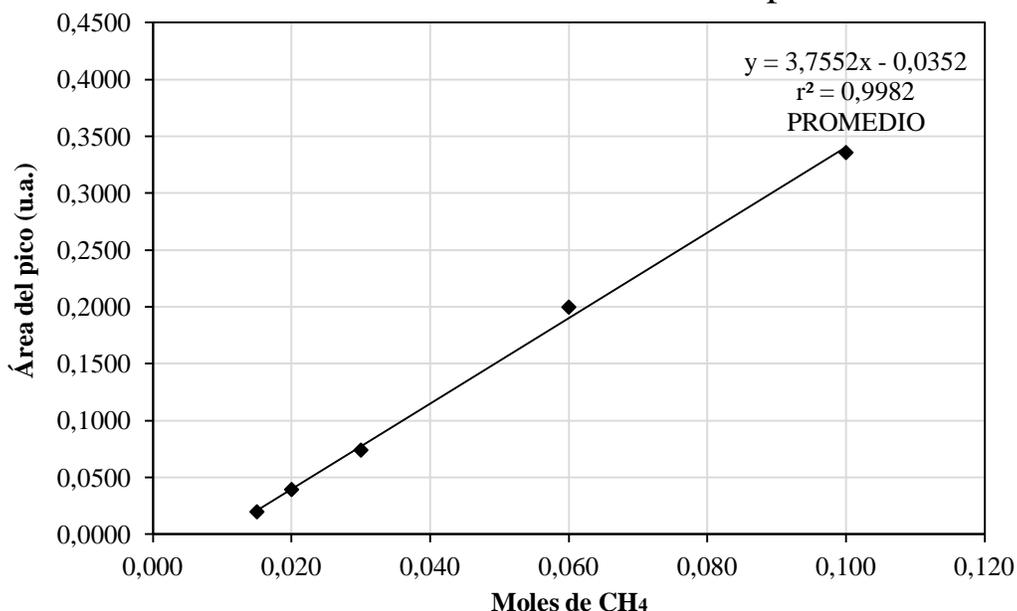


Figura 17. Calibración para la detección de CH₄ por cromatografía de gases (Promedio).

4.1.5.2 Pruebas de Adsorción de los carbones:

Dado que se obtuvo un comportamiento lineal, es posible calcular los moles adsorbidos (con el valor de la pendiente obtenida de la curva de calibración promedio) utilizando la siguiente ecuación:

$$Y = mX + b \quad \text{Ec. (11)}$$

siendo la pendiente: $m = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1}$

Donde, la pendiente m , es igual a 3.75 mol^{-1} , valor obtenido de la curva de calibración promedio, mientras que Y es el área bajo la curva y X número de moles.

$$\text{Por lo tanto, } m = \frac{Y}{X} = \frac{\text{Area}}{\text{Moles}}$$

Despejando los moles se tiene que:

$$\text{moles} = \frac{\text{Área}}{m} \quad \text{Ec. (12)}$$

De ésta manera, conociendo la concentración inicial de metano y conociendo la concentración remanente después de la adsorción, se pueden obtener los moles adsorbidos para los sólidos a estudiar por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{moles}_{(\text{iniciales})} = \text{moles}_{(\text{adsorbidos})} + \text{moles}_{(\text{remanentes})}$$

$$\text{moles}_{(\text{adsorbidos})} = \text{moles}_{(\text{iniciales})} - \text{moles}_{(\text{remanentes})}$$

Finalmente se relacionan los moles adsorbidos y los moles iniciales para hallar el porcentaje de adsorción por medio de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{\text{moles}_{(\text{adsorbidos})}}{\text{moles}_{(\text{iniciales})}} \times 100\% \quad \text{Ec. (13)}$$

Para cuantificar la capacidad de adsorción de los carbones sintetizados, la cromatografía de gases (GC) es una herramienta muy útil, esto es posible, haciendo pasar la mezcla de un gas inerte (N_2) con el gas de interés (CH_4) a través de un reactor de acero inoxidable en forma de U dotado de un lecho de lana de cuarzo como soporte, sobre el cual se coloca una pastilla con una masa fija del carbón a utilizar, el cual se espera que adsorba cierta cantidad de CH_4 entre sus poros hasta la saturación del mismo.

La figura 18, muestra la capacidad de adsorción de los carbones activados y sin activar a diferentes temperaturas para el metano. Se puede observar que los carbones activados con ácido nítrico (C3 y C4) presentan una mayor capacidad de adsorción a bajas temperaturas (40°C), en comparación con los mismos sólidos adsorbentes activados, y evaluados a una temperatura de adsorción mayor (60°C); como es sabido la adsorción a bajas temperaturas es favorecida por el proceso de fisisorción [23], el cual no requiere una energía de activación alta para que ocurra la adsorción o interacción del tipo van der Waals entre el metano y la superficie del carbón. También se puede observar que para los carbones sin activar (C1 y C2) ocurre lo contrario, es decir, la mayor capacidad de adsorción se presenta a una mayor temperatura (60°C).

El carbón sin activar a partir de cáscaras de coco (C1) a 60°C presentó la mayor capacidad de adsorción de todos los carbones sintetizados, alrededor del 77,7%, es decir, unos 19851,69 ppm de metano adsorbido por cada 25549,15 ppm del mismo gas (correspondientes a los 3 mL) que circulan por la corriente del sistema. Este fenómeno ocurre a pesar que los valores de área

superficial y volumen de poro son mayores en los carbones activados (ver Tabla 4). Esto lleva a pensar que parte del ácido nítrico posiblemente se encuentre en la superficie del carbón impidiendo la adsorción de metano. Los estudios de infrarrojo muestran señales en la región comprendida entre $1660-1760\text{ cm}^{-1}$, $1536-1660\text{ cm}^{-1}$ y $1213-1845\text{ cm}^{-1}$ donde los grupos NO_2 y NO_3 presentan sus bandas características.

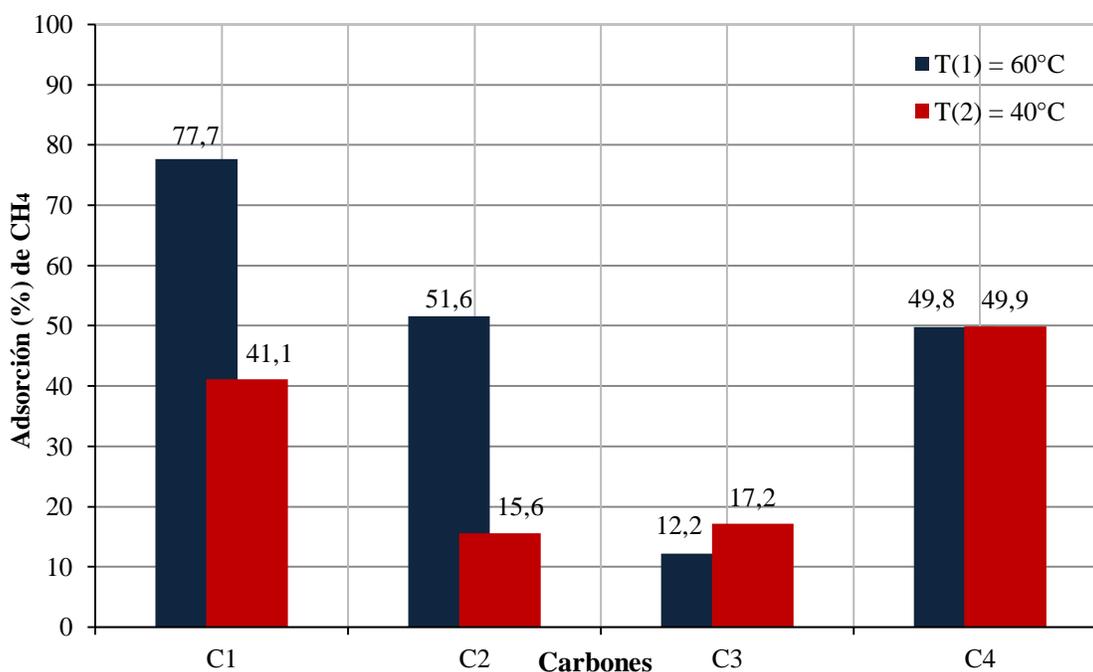


Figura 18. Porcentaje de adsorción de cada carbón a 40 y 60 °C donde, (C1) = carbón cocos sin activar; (C2) = carbón duraznos sin activar; (C3). = carbón cocos activados y (C4).= carbón duraznos activados.

En la tabla 4, se puede apreciar los valores de porcentajes de adsorción para los carbones sin activar y activados a dos temperaturas.

Tabla 4. Datos de adsorción de CH_4 a 40 °C y 60 °C en los carbones sin activar y carbones activados con HNO_3 .

Adsorbente (60°C)	Adsorción (%)	Adsorbente (40°C)	Adsorción (%)
(C1)	77.7	(C1)	41.1
(C2)	51.6	(C2)	15.6
(C3)	12.2	(C3)	17.2
(C4)	49.8	(C4)	49.9

La mayor adsorción de metano, en el caso de los carbones sintetizados a partir de las semillas de durazno y activado con ácido nítrico, puede ser atribuida a dos hechos: en primer lugar, este carbón tiene un diámetro de poro de $2,13 \times 10^{-3}$ nm valor mucho mayor que el del carbón sin activar $1,89 \times 10^{-3}$ nm, lo que para una misma masa de carbón le proporcionaría una mayor superficie externa, que se torna importante al momento de la adsorción del metano. Por otro lado el mayor contenido de microporos ($538 \text{ m}^2/\text{g}$) y área superficial ($694 \text{ m}^2/\text{g}$) en relación al carbón sin activar $343,7 \text{ m}^2/\text{g}$ y $380 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, permite una mayor facilidad de transporte del metano al interior de la estructura porosa del carbón activado, lo cual se ve reflejado en los mayores valores de adsorción observados para los carbones activos a partir de semillas de durazno (tabla 4) [68].

Las figuras 19 y 20 muestran el efecto de la adsorción de CH_4 antes y después de hacerlo pasar por el sistema de reacción, el cual contiene el carbón activado y sin activar a 40 y 60 °C, respectivamente.

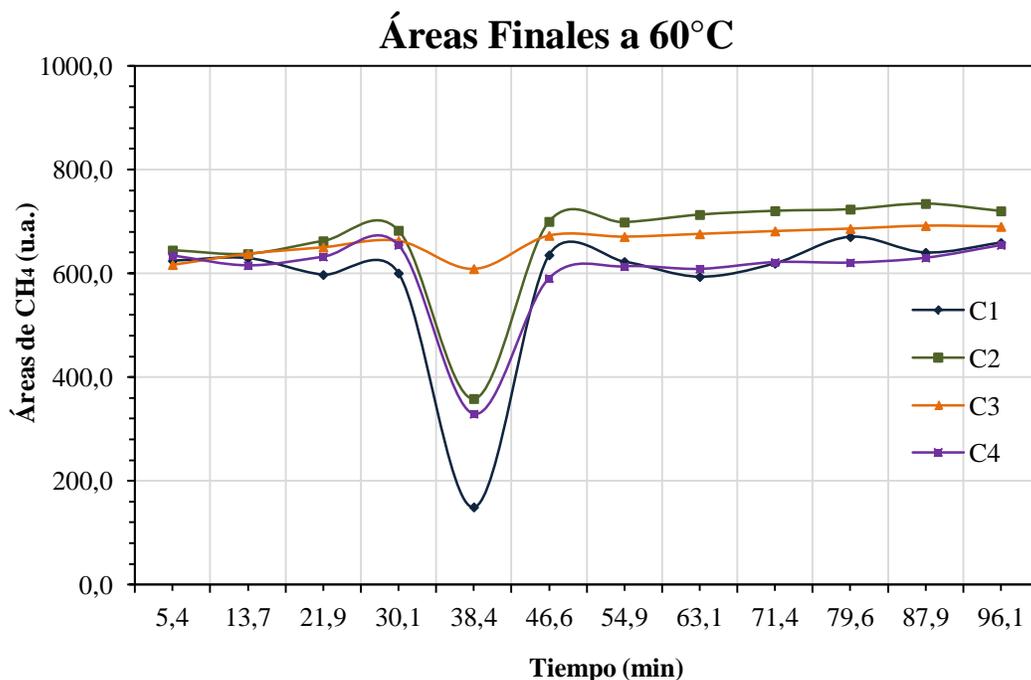


Figura 19. Comportamiento del Metano antes y después de ser adsorbidas por los carbones en su forma activada y sin activar a 60°C . CC-SA(C1) = carbón coco sin activar; SD-SA(C2) = carbón durazno sin activar; CC-Act (C3). = carbón coco activado y SD-Act (C4). = carbón durazno activado.

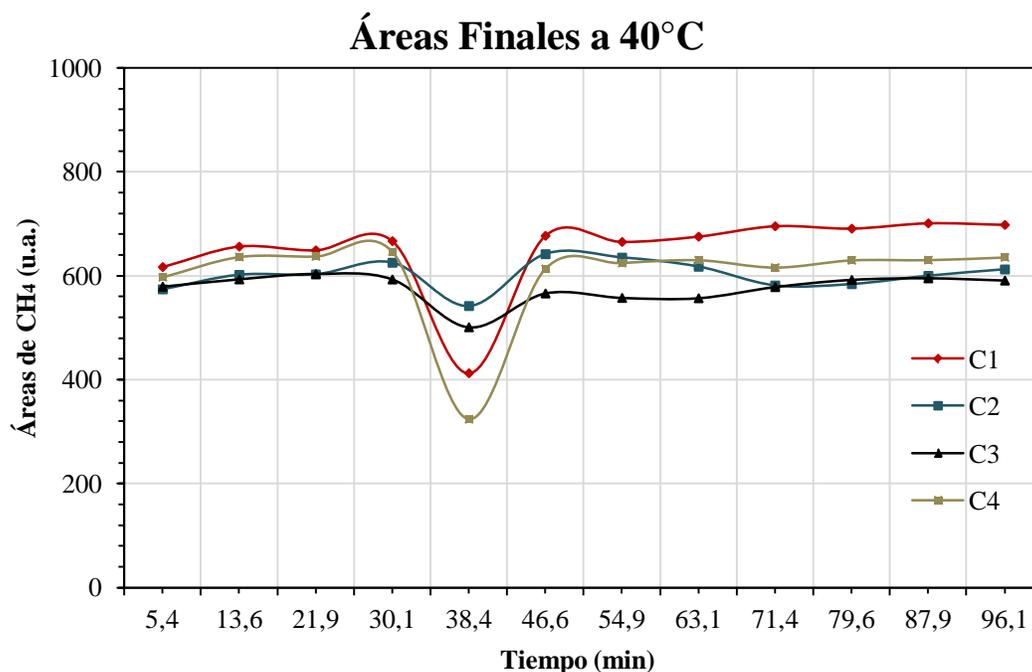


Figura 20. Comportamiento del Metano antes y después de ser adsorbidas por los carbones en su forma activada y sin activar a 40°C. CC-SA (C1) = carbón coco sin activar; SD-SA (C2) = carbón durazno sin activar; CC-Act (C3). = carbón coco activado y SD-Act (C4). = carbón durazno activado.

En ambas figuras (19 y 20) se observa que al inicio los flujos de metano permanecen constantes y no sufren ningún cambio en la respuesta instrumental, en este caso del cromatógrafo de gases; luego, cuando se cambia el flujo en dirección del reactor donde se encuentra el adsorbente, el área disminuye indicando que parte del metano se ha adsorbido en los carbones empleados como adsorbentes. Sin embargo, después de esa primera adsorción, la intensidad del pico de metano, es decir, el área y por consiguiente su concentración retoma el valor inicial, indicando que la superficie del sólido ha sido saturada con metano.

Finalmente, la concentración inicial de metano en el flujo total del sistema (3 mL metano + 60 mL de nitrógeno) fue de 25549,15 ppm, es decir, alrededor de 1,968 mg de CH₄ (ver apéndice 2). Cuando el metano junto con el nitrógeno pasan por el reactor que contiene la muestra del adsorbente carbonáceo, la cantidad adsorbida de metano sobre los carbones disminuye en todos

los casos en mayor o menor proporción dependiendo del adsorbente utilizado, ver tabla 5 en el apéndice 2.

El carbón sin activar sintetizado a partir de las cáscaras de coco (C1) presentó la mayor capacidad de adsorción de metano de todas las series de carbones trabajada, alrededor de 77,7%, es decir, alrededor de 1,529 mg de metano adsorbidos por cada 1,968 mg inyectados de metano en los 63 mL totales que circulan por la corriente del sistema; esto conlleva a que la capacidad adsorptiva del carbón C1 sea de 3,823 mg de CH₄ por gramo de carbón empleado. Para el resto de los adsorbentes, la capacidad de adsorción se muestra en la figura 21.

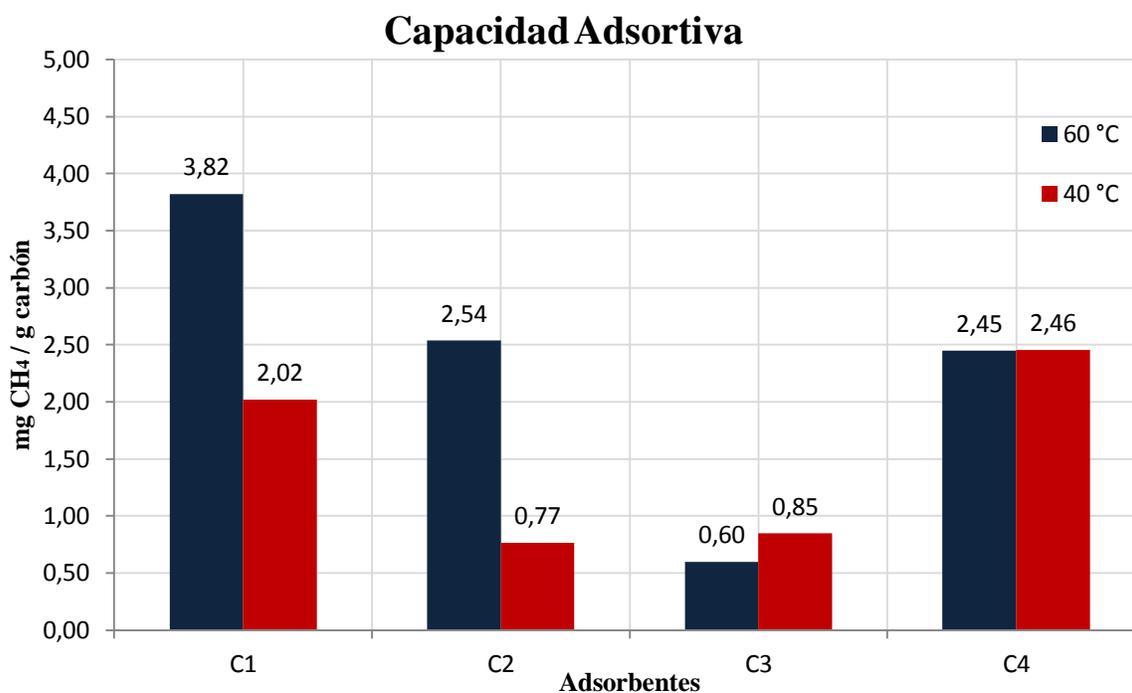


Figura 21. Capacidad adsorptiva de metano en los carbones sintetizados, a 40 y 60 °C.

CONCLUSIONES.-

En el análisis por DRX los picos obtenidos son anchos indicando que las muestras presentan amorficidad, esto es indicio de que las muestras de carbón poseen partículas que son de tamaño nanométrico (1-10 nm).

La presencia de los picos en 25° , 44° y 80° sugieren que las muestras de carbón contienen un mínimo grado de cristalinidad entre las capas formadas, esto se observó para los carbones activados y en un menor grado para los carbones sin activar.

En los análisis de área superficial BET, las isotermas muestran que la cantidad adsorbida de nitrógeno es mayor después que el carbón es activado con ácido nítrico. En todos los casos se observaron isotermas del tipo I de la clasificación de Brunaver, Deming, Deming y Teller (BDDT), dichas isotermas confirman la existencia de microporos y áreas superficiales no muy grandes, lo que indica que las muestras preparadas poseen contenidos más altos de microporos en comparación a los mesoporos.

En el análisis de MEB se comparó la morfología de ambos carbones, y se determinó que las partículas de las cáscaras de coco sin activar son de menor tamaño, respecto a los carbones de las semillas de duraznos.

La presencia de las grietas y aperturas en el carbón de semillas de duraznos sin activar, permite ingresar al interior de las partículas, trayendo como consecuencia un área superficial más elevada, respecto a la de los carbones de las cáscaras de coco, lo que concuerda muy bien con los resultados obtenidos en área superficial.

El análisis de MEB muestra que después del tratamiento con ácido nítrico se observa que las partículas del carbón de las cáscaras de coco experimentan muy pocos cambios, la irregularidad de las partículas permanece. No obstante, se puede apreciar un ligero aumento en el número de partículas de carbón después del tratamiento, esto trae como consecuencia un aumento en el área superficial específica del carbón. En el caso de las micrografías del carbón activado obtenido de las semillas de duraznos, mostradas, se puede apreciar un importante cambio en la morfología de las partículas.

La activación con ácido nítrico permite disminuir el tamaño de las partículas de los carbones de las semillas de duraznos, llevando consigo un incremento más pronunciado en el área superficial de los carbones de las semillas de duraznos que en el caso de las cáscaras de coco.

A través de los espectros infrarrojos se observaron las bandas características del carbón ($3374 - 3713 \text{ cm}^{-1}$, 2894 cm^{-1} , 1670 cm^{-1} y 1574 cm^{-1}) y la transformación de dichas bandas al ser tratados con ácidos minerales ($1660-1760 \text{ cm}^{-1}$, $1536-1660 \text{ cm}^{-1}$ y $1213-1845 \text{ cm}^{-1}$). Los espectros infrarrojos obtenidos a partir de los carbones activados presentan los grupos funcionales típicos de los materiales carbonosos y grupos de nitratos que permanecen en las muestras de después de lavar el producto carbonizado con agua desionizada.

En las pruebas de adsorción por cromatografía de gases (CG) se puede observar que los carbones activados con ácido nítrico presentan una mejor capacidad de adsorción a bajas temperaturas (40°C), en comparación con los mismos sólidos adsorbentes activados a una temperatura mayor (60°C).

A bajas temperaturas la adsorción es favorecida debido a procesos de fisisorción, en donde destaca el mayor poder de adsorción del carbón activado a 40°C comparado con la adsorción observada a 60°C .

Los carbones sin activar (C1 y C2) presentan una mejor capacidad de adsorción a temperaturas mayores (60°C), en comparación con los mismos sólidos adsorbentes no activados a una temperatura menor (40°C).

El carbón sin activar sintetizado a partir de las cáscaras de coco (C1) presentó la mayor capacidad de adsorción de metano de todas las series de carbones trabajada, alrededor de $77,7\%$, es decir, alrededor de $1,529 \text{ mg}$ de metano adsorbidos por cada $1,968 \text{ mg}$ inyectados de metano en los 63 mL totales que circulan por la corriente del sistema; esto conlleva a que la capacidad adsortiva del carbón C1 sea de $3,823 \text{ mg}$ de CH_4 por gramo de carbón empleado.

RECOMENDACIONES.-

- Emplear otros materiales para la obtención de carbón y realizar estudios de la cristalinidad del carbón obtenido a partir de dichos materiales.
- Realizar pruebas de desorción del CH_4 con la finalidad de estudiar la recuperación del sólido para nuevas adsorciones y darle un debido tratamiento al metano atrapado.
- Estudiar la capacidad de adsorción de CH_4 de los carbones con otros ácidos minerales como H_3PO_4 y H_2SO_4 .
- Estudiar la capacidad de adsorción de los carbones con otros hidrocarburos.

www.bdigital.ula.ve



www.bdigital.ula.ve

APÉNDICE

Apéndice 1.

En las siguientes tablas se pueden apreciar los datos de las áreas de los blancos antes de iniciar la adsorción de CH₄ con cada sólido y los valores del área después de la adsorción a 40 y 60 °C, además de la cantidad de moles de metano de carbono por área.

Valores tabulados de la CG para el Carbón de coco sin activar a 60 °C.

moles iniciales = C1 (60°C)		Área = 671		Moles = 178.69	
tiempo (min)	Área (CH ₄)	moles (No-ads)	moles (adsor)	Adsorción (%)	
5.4	624.2	166.2	12.5	7.0	
13.7	629.2	167.6	11.1	6.2	
21.9	597.3	159.1	19.6	11.0	
30.1	600.2	159.8	18.9	10.6	
38.4	149.5	39.8	138.9	77.7	
46.6	635.2	169.2	9.5	5.3	
54.9	622.3	165.7	13.0	7.3	
63.1	593.4	158.0	20.7	11.6	
71.4	619.1	164.9	13.8	7.7	
79.6	670.3	178.5	0.2	0.1	
87.9	640.1	170.5	8.2	4.6	
96.1	658.9	175.5	3.2	1.8	

Valores tabulados de la CG para el Carbón de coco activado a 60 °C.

moles iniciales = C3 (60°C)		Área = 693		Moles = 184.54	
tiempo (min)	Área (CH ₄)	moles (No-ads)	moles (adsor)	Adsorción (%)	
5.4	616.5	164.2	20.4	11.0	
13.7	637.6	169.8	14.8	8.0	
21.9	650.2	173.1	11.4	6.2	
30.1	662.5	176.4	8.1	4.4	
38.4	608.7	162.1	22.4	12.2	
46.6	672.7	179.1	5.4	2.9	
54.9	670.5	178.6	6.0	3.2	
63.1	675.8	180.0	4.6	2.5	
71.4	681.3	181.4	3.1	1.7	
79.6	685.9	182.7	1.9	1.0	
87.9	691.6	184.2	0.4	0.2	
96.1	690.0	183.7	0.8	0.4	

Valores tabulados de la CG para las Semillas de durazno sin activar a 60 °C.

moles iniciales = C2 (60°C)		Área = 740		Moles = 197.06	
tiempo (min)	Área (CH ₄)	moles (No-ads)	moles (adsor)	Adsorción (%)	
5.4	644.5	171.6	25.4	12.9	
13.7	637.6	169.8	27.3	13.8	
21.9	662.3	176.4	20.7	10.5	
30.1	682.5	181.7	15.3	7.8	
38.4	358.4	95.4	101.6	51.6	
46.6	699.7	186.3	10.7	5.4	
54.9	698.5	186.0	11.1	5.6	
63.1	713.0	189.9	7.2	3.6	
71.4	720.3	191.8	5.2	2.7	
79.6	723.4	192.6	4.4	2.2	
87.9	734.2	195.5	1.5	0.8	
96.1	720.0	191.7	5.3	2.7	

Valores tabulados de la CG para las Semillas de durazno activadas a 60 °C.

moles iniciales = C4 (60°C)		Área = 655		Moles = 174.42	
tiempo (min)	Área (CH ₄)	moles (No-ads)	moles (adsor)	Adsorción (%)	
5.4	634.2	168.9	5.5	3.2	
13.7	615.2	163.8	10.6	6.1	
21.9	631.9	168.3	6.2	3.5	
30.1	654.2	174.2	0.2	0.1	
38.4	329.0	87.6	86.8	49.8	
46.6	590.5	157.2	17.2	9.8	
54.9	613.3	163.3	11.1	6.4	
63.1	608.4	162.0	12.4	7.1	
71.4	621.5	165.5	8.9	5.1	
79.6	620.6	165.3	9.2	5.3	
87.9	629.8	167.7	6.7	3.8	
96.1	654.2	174.2	0.2	0.1	

Valores tabulados de la CG para el Carbón de coco sin activar a 40 °C.

moles iniciales = C1 (40°C)		Área = 701		Moles = 186.6	
tiempo (min)	Área (CH ₄)	moles (No-ads)	moles (adsor)	Adsorción (%)	
5.4	616.9	164.3	22.4	12.0	
13.7	656.3	174.8	11.9	6.4	
21.9	649.1	172.9	13.8	7.4	
30.1	666.8	177.6	9.1	4.9	
38.4	412.6	109.9	76.8	41.1	
46.6	677.0	180.3	6.4	3.4	
54.9	665.2	177.1	9.5	5.1	
63.1	675.4	179.9	6.8	3.7	
71.4	695.4	185.2	1.5	0.8	
79.6	690.8	184.0	2.7	1.5	
87.9	701.0	186.7	0.0	0.0	
96.1	698.0	185.9	0.8	0.4	

Valores tabulados de la CG para el Carbón de coco activado a 40 °C.

moles iniciales = C3 (40°C)		Área = 605		Moles = 161.11	
tiempo (min)	Área (CH ₄)	moles (No-ads)	moles (adsor)	Adsorción (%)	
5.4	579,1	154,2	6,9	4,3	
13.7	593,2	158,0	3,1	2,0	
21.9	603,5	160,7	0,4	0,2	
30.1	593,0	157,9	3,2	2,0	
38.4	501,1	133,4	27,7	17,2	
46.6	566,1	150,8	10,4	6,4	
54.9	557,5	148,5	12,6	7,9	
63.1	556,9	148,3	12,8	8,0	
71.4	578,3	154,0	7,1	4,4	
79.6	592,1	157,7	3,4	2,1	
87.9	595,2	158,5	2,6	1,6	
96.1	590,9	157,4	3,8	2,3	

Valores tabulados de la CG para las Semillas de durazno sin activar a 40 °C.

moles iniciales = C2 (40°C)		Área = 642		Moles = 170.96	
tiempo (min)	Área (CH ₄)	moles (No-ads)	moles (adsor)	Adsorción (%)	
5.4	574,0	152,9	18,1	10,6	
13.7	601,8	160,3	10,7	6,3	
21.9	602,7	160,5	10,5	6,1	
30.1	625,2	166,5	4,5	2,6	
38.4	541,9	144,3	26,7	15,6	
46.6	641,7	170,9	0,1	0,0	
54.9	635,0	169,1	1,9	1,1	
63.1	617,5	164,4	6,5	3,8	
71.4	581,4	154,8	16,1	9,4	
79.6	584,0	155,5	15,4	9,0	
87.9	599,9	159,8	11,2	6,6	
96.1	612,3	163,1	7,9	4,6	

Valores tabulados de la CG para las Semillas de durazno activadas a 40 °C.

moles iniciales = C4 (40°C)		Área = 647		Moles = 172.29	
tiempo (min)	Área (CH ₄)	moles (No-ads)	moles (adsor)	Adsorción (%)	
5.4	597,2	159,0	13,3	7,7	
13.7	636,2	169,4	2,9	1,7	
21.9	637,3	169,7	2,6	1,5	
30.1	646,4	172,1	0,2	0,1	
38.4	324	86,3	86,0	49,9	
46.6	613,6	163,4	8,9	5,2	
54.9	624,7	166,4	5,9	3,4	
63.1	630,1	167,8	4,5	2,6	
71.4	616	164,0	8,3	4,8	
79.6	629,8	167,7	4,6	2,7	
87.9	630,3	167,8	4,4	2,6	
96.1	635,4	169,2	3,1	1,8	

Apéndice 2.

Cálculo de los ppm de metano en el sistema de reacción.

Conociendo las densidades del metano y del nitrógeno, se calcula la cantidad de metano circulante en la corriente del sistema.

$$\rho_{\text{CH}_4} = 0,656 \text{ g/L}$$

$$\rho_{\text{N}_2} = 1,251 \text{ g/L}$$

Inicialmente se calcula la relación de volúmenes del metano y los totales, y se determinan las masas para poder obtener los ppm de metano que circulan por el sistema, a partir de la ecuación de la densidad,

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho * V$$

La relación de volúmenes de metano respecto del total queda de la siguiente manera, luego de multiplicar por la densidad para obtener la relación de masas,

$$\begin{aligned} \frac{V_{(\text{CH}_4)}}{V_{\text{total}}} &= \frac{V_{(\text{CH}_4)}}{[V_{(\text{CH}_4)} + V_{(\text{N}_2)}]} = \frac{\rho_{(\text{CH}_4)} * V_{(\text{CH}_4)}}{[(\rho_{(\text{CH}_4)} * V_{(\text{CH}_4)}) + (\rho_{(\text{N}_2)} * V_{(\text{N}_2)})]} \Rightarrow \\ &= \frac{[(0,656 \text{ g/L}) * (3 \text{ mL}) * (\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}) * (\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}})]}{[(0,656 \text{ g/L}) * (3 \text{ mL}) * (\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}})] + [(1,251 \text{ g/L}) * (60 \text{ mL}) * (\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}})]} \Rightarrow \\ &= \frac{(1,968 \text{ mg})}{(77,028 \times 10^{-3} \text{ g}) * (\frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}})} = \frac{1,968 \text{ mg}}{77,028 \times 10^{-6} \text{ Kg}} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\text{ppm}_{(\text{CH}_4)} = 25549,15 \text{ ppm}$$

Cálculo de los ppm de metano adsorbido en los carbones preparados.

Para determinar la cantidad en ppm de metano adsorbido sobre el carbón de cáscaras de coco sin activar a 60 °C se procede de la siguiente manera,

$$\text{ppm}_{(\text{CH}_4 \text{ adsorbido})}(\text{C1}) = (25549,15 \text{ ppm}) * \left(\frac{77,7 \%}{100 \%} \right) = 19851,69 \text{ ppm}$$

Y así se realiza para todos los carbones sintetizados, como lo muestra la tabla 5,

Tabla 5. Concentración en ppm de metano adsorbido sobre los carbones activados y sin activar a dos temperaturas 40 y 60 °C.

Carbón preparado	Adsorción (%)		ppm _(CH₄) adsorbidos	
	T ₁ = 40 °C	T ₂ = 60 °C	T ₁ = 40 °C	T ₂ = 60 °C
C1	41,1	77,7	10500,70	19851,69
C2	15,6	51,6	3985,67	13183,36
C3	17,2	12,2	4394,45	3116,99
C4	49,9	49,8	12749,03	12723,48

Posteriormente, se muestra en la tabla 6 los miligramos de metano que se adsorben en cada carbón utilizado y para cada temperatura en la que se realizaron las adsorciones, es decir, a 40 y 60 °C.

$$\text{mg}_{(\text{CH}_4 \text{ adsorbido})}(\text{C1}) = (1,968\text{mg}) * \left(\frac{19851,69 \text{ ppm}}{25549,15 \text{ ppm}} \right) = 1,529 \text{ mg CH}_4$$

Tabla 6. Porcentaje de adsorción de los carbones y masa (mg) adsorbida de metano por sólido.

Adsorbente	Adsorción (%)		mg adsorbidos	
	60 °C	60 °C	40 °C	40 °C
C1	77,7	1,529	41,1	0,809
C2	51,6	1,015	15,6	0,307
C3	12,2	0,240	17,2	0,338
C4	49,8	0,980	49,9	0,982

Finalmente, con los datos obtenidos previamente, se puede calcular la capacidad adsortiva de cada carbón.

$$\text{Cap. Adsortiva (C1)} = \left(\frac{1,529 \text{ mg CH}_4}{0,400 \text{ g Carbón C1}} \right) = \mathbf{3,823 \text{ mg CH}_4 \text{ por gramo de carbón C1}}$$

Tabla 7. Capacidad adsortiva de los carbones sintetizados.

Carbón preparado	Adsorción (%)		Capacidad adsortiva (mg _{CH₄} /g _{carbón})	
	T ₁ = 40 °C	T ₂ = 60 °C	T ₁ = 40 °C	T ₂ = 60 °C
(C1)	41,1	77,7	2,022	3,823
(C2)	15,6	51,6	0,768	2,539
(C3)	17,2	12,2	0,846	0,600
(C4)	49,9	49,8	2,455	2,450

Apéndice 3.**Tabla 8.** Desviación estándar de la calibración del metano en función del flujo de N₂.

Flujo_{Metano}/Flujo_{Nitrógeno}	A_{CH₄}/A_{N₂}	Desviación Estándar
0,1 (3/30)	0,34	± 0,09
0,06 (3/50)	0,20	± 0,01
0,03 (3/100)	0,07	± 0,01
0,02 (3/150)	0,04	± 0,12
0,015 (3/200)	0,020	± 0,001

www.bdigital.ula.ve

REFERENCIAS.-

- [1] Mattson J., Mark H., Activated Carbon, Marcel Dekker, Inc New York, (1971), pp. 238-239.
- [2] Jankowska H., Swiatkowski A., Choma J., Active Carbon, Ellis Horwood Chichester, (1991), pp. 280-290.
- [3] Bansal R., Donet J., Stoeckli F., Active Carbon, Marcel Dekker Inc: New York, (1998), pp. 441- 484.
- [4] Balci S., Dogu T., Yucel H., “Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell”, Journal Chemistry Technology Biotechnol, vol. 60, (1994), pp. 419-432.
- [5] Parida S., “Adsorption of organic molecules on silica surface Advances in Colloid and Interface”, Science, vol. 121, (2006), pp. 77-110.
- [6] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., “Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications”, Academic Press: London, (1999).
- [7] Dubinin M., Bering B., Serpinsky N., “Recent Progress in Surface Science”, Academic Press 2, (1964).
- [8] Ruthven D., “Principies of Adsorption and Adsorption Processes”, John Wiley, New York (1984).
- [9] Ferreira A., Mittelmeijer-Hazeleger M., Blik A., “Adsorption of normal and iso-butane on zeolite MFI”, Microporous and Mesoporous Materials, vol. 91(1-3), (2006), pp. 47-52.
- [10] Henry W, Haynes J.R, “The Experimental Evaluation of Catalyst Effective Diffusivity” Catalysis Review Science Engineering, vol. 30(4), (1988), pp. 563-627.
- [11] Armatas G., Petrakis D.E, Pomonis P., “Estimation of diffusion parameters in functionalized silica’s with modulated porosity: Part I: Chromatographic studies”, Journal of Chromatography Analysis, vol. 1074, (2005), pp. 53-59.
- [12] Yasuda Y., “Frequency response method for investigation of various dynamic phenomena occurring simultaneously in a gas/zeolite system”, Heterogeneous Review, vol. 84, (1994), pp. 1331-1338.
- [13] L. Courthial., A. Baudot., E. Jolimaitre., M. Tayakout., C. Jallut., “Moments method applied to the in-situ characterization of normal butane mass transfer in MFI”, Desalination, vol. 193, (2006), pp 215-223.
- [14] Keipert O., Baerns M., “Determination of the intracrystalline diffusion coefficients of alkanes in H-ZSM-5 zeolite by a transient technique using the temporal- analysis -of- products (TAP) reactor a transient study of the reaction mechanism”, Chemical Engineering Science, vol. 53, (1998), pp. 3623-3634.
- [15] Araújo R., Azevedo D., Cavalcante C., Jiménez A., Rodríguez E., “Adsorption properties of natural Cu(II), Zn(II) and Ag(I) exchanged cuban mordenites”, Microporous and Mesoporous Materials, vol. 108, (2008), pp. 213.

- [16] Nijhuis T., van den Broeke L., Linders M., van de Graaf J., Kapteijn F., Makkee M., Moulijn J., "Measurement and modeling of the transient adsorption, desorption and diffusion processes in microporous materials", *Chemical Engineering Science*, vol. 54, (1999), pp. 4423-4436.
- [17] Leyva R., "Fundamentos de Adsorción", Centro de Investigación y Estudios de Postgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- [18] Nunes C., Pires J., Carvalho A., Caldherda M., Ferreira P., "Synthesis and characterization of organo-silica hydrophobic clay heterostructures for volatile organic compounds removal", *Microporous and Mesoporous Material*, vol. 111, (2008), pp. 612-619.
- [19] Mattson J., Mark H., *Activated Carbon*, Marcel Dekker, Inc New York, (1971), pp. 237.
- [20] Balci S., Dogu T., Yucel H., "Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell", *Journal Chemistry Technology Biotechnol*, vol. 60, (1994), pp. 419-426.
- [21] Jankowska H., Swiatkowski A., Choma J., *Active Carbon*, Ellis Horwood Chichester, (1991), pp. 280.
- [22] Mustafa Y., Arol A., "Gold cyanide adsorption characteristics of activated carbon of non-coconut shell origin", *Hydrometallurgy*, vol. 64, (2002), pp. 201-206.
- [23] Yannopoulos J., *The Extractive Metallurgy of Gold*, Van Nostrand Reinhold: New York, (1991), pp.281.
- [24] Bansal R., Donet J., Stoeckli F., *Active Carbon*, Marcel Dekker Inc: New York, (1998), pp.441- 482.
- [25] Baksi S., Majan S., *Activated Carbon from Bamboo-Technology Development towards Commercialization*, <http://www.tifac.org.in/news/accarbon.htm>, (julio 2013).
- [26] Lee W., Park J., Sok J., Reucroft P., "Effects of pore structure and surface state on the adsorption properties of nano-porous carbon materials in low and high relative pressures", *Applied. Surface Science*, vol. 246, (2005), pp. 77-81.
- [27] Breck D., *Zeolite Molecular Sieves: structure, chemistry and use*, John Wiley& sons , New York, (1974), pp.1178-1183.
- [28] Choudhary V., Srinivasan K., "Sorption of benzene in CeNaY zeolite under catalytic conditions" *Journal of Catalysis*, vol. 102, (1986), pp. 289-298.
- [29] Choudhary V., Srinivasan K., "Sorption of benzene in CeNaY zeolite under catalytic conditions", *Journal of Catalysis*, vol. 102, (1986), pp. 316-327.
- [30] Choudhary V., Srinivasan K., "Sorption of benzene in CeNaY zeolite under catalytic conditions", *Journal of Catalysis*, vol. 102, (1986), pp. 328-337.
- [31] Czaplewski K., Reitz T., Kim Y., Snurr R., "One-dimensional zeolites as hydrocarbon traps", *Microporous and Mesoporous Material*, vol. 56(1), (2002), pp. 55-64.
- [32] Ban H., Gui J., Zhang X., Dai M., Song L., Sun Z., Rees L., "TPD of cyclic hydrocarbons in silicalite-1 studied by intelligent gravimetry" *Termochimica Acta*, vol. 439, (2005), pp. 121-126.

- [33] Barrer R.M., "Occlusion of hydrocarbons by chabazite and analcite", *Journal. Society Chemistry Industry*, vol. 64, (1945), pp. 195-206.
- [34] Mohamed M., Katib S., "Ce-containing Mordenites: Synthesis, structure and reactivity towards NO and CO gases", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 93, (2006), pp. 71-81.
- [35] Martins L., Cardoso D., "Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas", *Quimica Nova*, vol. 29, (2006), pp. 358-364.
- [36] Martins L., Boldo R., Cardoso D., "Ion exchange and catalytic properties of methylammonium FAU zeolite", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 98, (2007), pp. 166-173.
- [37] Daems I., Leflaive P., Méthivier A., Baron G., Denayer J., "Influence of Si:Al-ratio of faujasites on the adsorption of alkanes, alkenes and aromatics", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 96(1-3), (2006), pp. 149.
- [38] Clark A., "The Theory of Adsorption and Catalysis", *Journal of Molecular Structure*, vol. 10(1), (1970), pp.154.
- [39] Ban H., Gui J., Duan L., Zhang X., Song L., Sun Z., "Sorption of hydrocarbons in silicalite-studied by intelligent gravimetry", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 232(1-2), (2005), pp.149-158.
- [40] Smutek M., Cerny S., Buzek F., "Analysis of Thermal Desorption Data for Adsorption Studies", *Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Rep. Checa*.
- [41] Kärger J., Ruthven D., "Diffusion in zeolites and other Microporous solids", *John Wiley Sons INC*, vol. 4(3-4), (1992), pp.254.
- [42] Ulrich K., Freude D., Galvosas P., Krause C., Kärger J., Caro J., Poladli P., Papp H., "Diffusion of aromatic guest molecules in zeolite NaX studied by pulsed field gradient NMR *Microporous and Mesoporous Materials* 120, (2009), pp. 98-103.
- [43] Schuring D., "Diffusion in zeolites", *Eindhoven University Technology, Holanda*, (1-2) (2002), pp.1-15.
- [44] Vinh-Thang H., Q. Huang., A. Ungureanu., M. Eic., D. Trong-On., S. Kaliaguine., "Effect of the acid properties on the diffusion of C7 hydrocarbons in UL-ZSM-5 materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 92(1-3), (2006), pp. 117-128.
- [45] Lobayan R., Peruchena N., Jubert A., "Diseño computacional en catálisis y ciencia de los materiales. Estudios mecano cuánticos de materiales de interés industrial", *Comisión Científica y Tecnológica U.N. del Noroeste*, (2000).
- [46] Sanchez M., Añez R., Sierralta A., Brussin M., Soscum H., Ruette F., cap 13, "Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials", *Ciencia*, (2005), pp. 94-217.
- [47] Jousee F., Leherte L., Vercauteren D., "Energetics and diffusion of butene isomers in channel zeolites from molecular dynamics simulations", *Journal of Molecular Catalysis A*, vol. 119(1-3), (1997), pp. 165-176.

- [48] Zalazar M.F, Peruchena N.M, “Topological Analysis of the Electronic Charge Density in the Ethene Protonation Reaction Catalyzed by Acidic Zeolite”, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 111, (2007), pp.7848-7859.
- [49] Park J., Park S., Nam I., Yeo G., Kil J., Youn Y., “A mesoporous silica functionalized by a covalently bound”, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 101, (2007), pp. 264.
- [50] Pietrzyk P, Zasada F, Piskorz W, Kotarba A, Sojka Z, “Computational spectroscopy and DFT investigations into nitrogen and oxygen bond breaking and bond making processes in model de NO_x and deN₂O reactions”, *Catalysis Today*, vol. 119(1-4), (2007), pp. 219-227.
- [51] Wang J., Gladden F., Lin M., “Adsorption and reactions of HN₃ on Si(1 0 0)-2×1: A computational study”, *Surface Science*, vol. 600(5), (2006), pp. 1113-1124.
- [52] Herbert B., Halsall C., Jones K., Kallenborn R., “Field investigation into the diffusion of semi-volatile organic compounds into fresh and aged snow”, *Atmospheric Environment*, vol. 40(8), (2006), pp. 1385-1393.
- [53] Szczygiel J., Szyja B., “Adsorption equilibria of hydrocarbons in the structure of the reforming catalyst: molecular modeling.” *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, vol. 25(1), (2006), pp. 116-125.
- [54] Soscún H., Castellano O., Hernández J., Arrieta F., Bermúdez Y., Ruete F., “An ab initio and DFT study of the interaction between ethanethiol and zeolites”, *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical*, vol. 278(1), (2007), pp. 165-172.
- [55] Kipling J., Wilson R., “Adsorptive properties of polymer carbons, Determination of pore sizes”, *Trans Faraday society*, vol. 56, (1960), pp. 562-569.
- [56] Bandosz T., cap 5, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, *Interface Sci. Technology*, Academic Press, Elsevier Ltd. Oxford, vol. 7, (2006).
- [57] Sherman J., Vermeulen T., *Adsorption and ion exchange Progress and future prospects*, *Alche Symposium Series*, Am. Inst. Chemical Engineering program, New York, vol. 80, (1984).
- [58] Mangun C., Daley M., Braatz R., “Effect of pore size on adsorption of hydrocarbons in phenolic-based activated carbon fibers”, *Journal Economy*, Elsevier Science, vol. 36(1-2), (1998), pp.123-129.
- [59] Ki-Joong K., Ho-Geun A., “The adsorption and desorption characteristics of a binary component system of toluene and methylethylketone on activated carbon modified with phosphoric acid” *Elsevier Science Direct Carbon*, vol. 48(8), (2010), pp. 2198-2202.
- [60] Daouda K., Ngomo H., Bacaoui A., Yaacoubi A., Ketcha J., “ Optimization of Activated Carbons Prepared by and Steam Activation of Oil Palm Shells”, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*, (2013), pp.1-10, ID654343.
- [61] Jian Wu., Liang Z.,Chao L., Quanxing Z., “Adsorption Characteristics of Pentane, Hexane and Heptane: Comparison of Hydrophobic Hypercrosslinked Polymeric Adsorbent with Activated Carbon”, *Journal of chemical and engineering data*, vol. 57(12), (2012), pp 3426-3433.

- [62] Ki-Joong K., Chan-Soon K., Young-Jae Y., Min-Chul C., Seung Won J., Woon-Jo J., Myung-Wu W., Ho-Geun A., “Adsorption-desorption characteristics of modified activated carbons for volatile organic compounds”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 159,(2006), pp 457-460.
- [63] Masoud L., Mohammadreza F., Haiyan W., Zaher H., John P., James A., Mark N., “Effect of Adsorption and Regeneration Temperature on Irreversible Adsorption of Organic Vapors on Beaded Activated Carbon”, *Environmental Science and technology*, vol. 46 (7),(2012), pp.4083-4090.
- [64] Camelia G., Roger G., Joseph D., Dominique S., Cathie V., “Influence of Surface Chemistry on the Adsorption of Oxygenated Hydrocarbons on Activated Carbons”, *Langmuir*, American Chemical Society, vol. 26(24),(2010), pp 18824–18833.
- [65] Rampe J., Setiaji B., Trisunaryanti W., Triyono I., “Fabrication and Characterization of carbon composite from coconut shell carbon” *Indian Journal Chemistry*, vol. 11 (2), (2011), pp.124-130.
- [66] Webb A., Orr C., *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA. USA, 1997.
- [67] Yin Y., Zhang J., Sheng C., “Effect of pyrolysis temperature on the char micro-structure and reactivity of NO reduction”, *Korean Journal Chemistry Engineering.*, vol. 26(3), (2009), pp. 895-901.
- [68] Burg P., Cagniant D., *Characterization of Carbon Surface Chemistry: Chemistry and Physics of carbon*. New York: Taylor and Francis Group, (2008), pp 29-172.
- [69] Van der Marel H., Beutelspacher H., *Atlas Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York,(1976).
- [70] Souza B., Moreira. A., Texeira A., *Journal Thermal Analysis Calorimetry*, vol. 97, (2009), pp.637-642.
- [71] Serra M., *Estudios de sistemas níquel-magnesia. Aplicación a la hidrogenación de dinitrilos*, Tesis Doctoral, Departament de Química Física i Inorgánica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona-Cataluña, España 2002.
- [72] Marín N., *Tesis para obtener el Título de Licenciado en Química*, Laboratorio de cinética y catálisis, facultad de ciencias, Universidad de Los Andes, 2000.
- [73] Liu B., Wang W., Wang N., Tong Au C., “Preparation of activated carbon with high surface area for high-capacity methane storage” , *Journal of Energy Chemistry*, vol. 23,(2014), pp.662–668.
- [74] Adib M., “Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 46, (2015), pp 218–235.