



Revista Colombiana de Química
ISSN: 0120-2804
ISSN: 2357-3791
rcolquim_fcbog@unal.edu.co
Universidad Nacional de Colombia
Colombia

Materiales carbonosos preparados a partir de cuesco de palma en la adsorción de CO₂. Caracterización elemental, próxima y morfológica

Acevedo, Sergio; Giraldo, Liliana; Moreno-Piraján, Juan C.

Materiales carbonosos preparados a partir de cuesco de palma en la adsorción de CO₂. Caracterización elemental, próxima y morfológica

Revista Colombiana de Química, vol. 50, núm. 2, 2021

Universidad Nacional de Colombia, Colombia

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309068794004>

Materiales carbonosos preparados a partir de cuesco de palma en la adsorción de CO₂. Caracterización elemental, próxima y morfológica

Carbonaceous materials prepared from Palm shells for the adsorption of CO₂. Elemental, proximal, and morphological characterization

Materiais carbonosos preparados a partir de Cuesco de Palma en a adsorção de CO₂. Caracterização elemental, proximal e morfológica

Sergio Acevedo
Universidad Nacional de Colombia, Colombia
 saacevedoc@unal.edu.co

Redalyc: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309068794004>

Liliana Giraldo
Universidad Nacional de Colombia, Colombia

Juan C. Moreno-Piraján
Universidad de los Andes, Colombia

Recepción: 12 Abril 2021
 Revisado: 11 Mayo 2021
 Aprobación: 21 Mayo 2021

RESUMEN:

En la presente investigación se prepararon sólidos porosos tipo carbón activado (CA) a partir de la activación química del cuesco de palma africana procedente de los cultivos de la región de la Guajira, Colombia, con soluciones de Fe(NO₃)₃ y Cu(NO₃)₂ con cambio en la concentración a dos diferentes temperaturas: 973 y 1073 K. Los sólidos adsorbentes preparados se caracterizaron para determinar sus propiedades fisicoquímicas y capacidades de adsorción de CO₂.

Los CA obtenidos presentan micro-mesoporosidad con áreas superficiales entre 5 y 1300 m²g⁻¹. Los valores con respecto al contenido de carbono fijo se encuentran entre 47,1 y 78,4%; los resultados evidencian que el proceso de activación tiene efectos sobre los parámetros texturales, composición elemental y proximal de los sólidos obtenidos. También se realizó la caracterización morfológica de la superficie de los materiales con SEM evidenciando la formación de mayor rugosidad en las muestras activadas a 1073 K, específicamente, los carbones activados con el nitrato cúprico; además, mediante EDX se cuantificó la presencia de algunos elementos. Los valores obtenidos de la adsorción de CO₂ a bajas presiones se encuentran entre 80 y 250 mg·g⁻¹, evidenciándose una mayor afinidad hacia los sólidos adsorbentes (MCu₃ y MFe₅).

PALABRAS CLAVE: Análisis proximal, análisis elemental, carbón activado, adsorción de CO₂.

ABSTRACT:

In the present investigation, porous solids type activated carbon (CA) were prepared from the chemical activation of the African palm shells from the crops of the Guajira region, Colombia, with solutions of Fe(NO₃)₃ and Cu(NO₃)₂ with change in concentration at two different temperatures: 973 and 1073 K. The prepared adsorbent solids were characterized to determine their physicochemical properties and CO₂ adsorption capacities.

The CAs obtained present micro-mesoporosity with surface areas between 5 and 1300 m²g⁻¹. The values with respect to the fixed carbon content are between 47.1% and 78.4%; the results show that the activation process has effects on the textural parameters, elemental and proximal composition of the solids obtained. The morphological characterization of the surface of the materials was also carried out with SEM, evidencing the formation of greater roughness in the samples activated at 1073 K, specifically, the activated carbons with cupric nitrate; furthermore, the presence of some elements was quantified by EDX. The values obtained

NOTAS DE AUTOR

saacevedoc@unal.edu.co

from the adsorption of CO_2 at low pressures are between 80 and 250 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, showing a greater affinity towards adsorbent solids (MCu_3 and MFe_5).

KEYWORDS: Proximal analysis, elemental analysis, activated carbon, CO_2 adsorption.

RESUMO:

Na presente investigação, sólidos porosos do tipo carvão ativado (CA) foram preparados a partir da ativação química do Cuesco de Palma Africana de lavouras da região de Guajira-Colômbia com soluções de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ com alteração em concentração em duas temperaturas diferentes 973 e 1073 K. Os materiais preparados foram caracterizados para avaliar suas propriedades físico-químicas e capacidades de adsorção de CO_2 .

Os (CAs) obtidos apresentam micro-mesoporosidade com áreas superficiais entre 5 e 1300 m^2g^{-1} . Os valores com relação ao teor de carbono fixo estão entre 47,1 - 78,4%, os resultados mostram que o processo de ativação tem efeitos nos parâmetros texturais, composição elementar e proximal dos sólidos obtidos. A caracterização morfológica da superfície dos materiais também foi realizada com MEV, evidenciando a formação de maior rugosidade nas amostras ativadas a 1073 K, especificamente os carbonos ativados com nitrato cúprico, e a presença de alguns elementos foi quantificada por EDX. Os valores obtidos na adsorção de CO_2 em baixas pressões estão entre 80-250 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, mostrando uma maior afinidade para sólidos adsorventes (MCu_3 e MFe_5).

PALAVRAS-CHAVE: Análise proximal, análise elementar, carvão ativado, adsorção de CO_2 .

INTRODUCCIÓN

Uno de los sectores importantes en Colombia es el agrícola y, especialmente, el de la producción de palma africana debido a la economía social que ha generado al país y teniendo en cuenta que Colombia se encuentra en la cuarta posición de países productores de palma a nivel global y es líder en América. A partir del fruto de esta planta se obtiene el aceite de palma y de este procesamiento se producen varios residuos agroindustriales como lo son el cuesco, la tusa, la fibra y la torta; estos componentes tienen características físico-químicas diferentes, en especial el cuesco de palma del cual se obtiene aproximadamente un 66% de biomasa al finalizar el procesamiento. Este último residuo hoy en día es usado en el compostaje de carreteras o en la combustión en combinación con combustibles fósiles [1]. Por tal razón, en esta investigación se decidió trabajar con este material lignocelulósico como precursor en la producción de sólidos carbonosos, esto en la búsqueda de dar un valor agregado a este residuo dado que contiene un porcentaje de C de aproximadamente el 65%.

En la actualidad el cambio climático ha cobrado interés en nuestra sociedad especialmente por el calentamiento global. Entre los gases de efecto invernadero que tienen un efecto en el aumento de temperatura del planeta se encuentra el CO_2 ; esta molécula se ha vuelto de interés en numerosos estudios en la búsqueda de diferentes métodos de captura y almacenamiento con el fin de contrarrestar los efectos causados a la atmosfera. En estos estudios, y teniendo en cuenta el contexto expuesto por especialistas del cambio climático quienes han evaluado este tema y después de diferentes encuentros, se ha concluido en sus proyecciones la posibilidad de llegar a tener una disminución de las emisiones de dióxido de carbono de aproximadamente entre un 40 y un 50% a mitad de siglo [2]. Muchas investigaciones han propuesto métodos de captura de dióxido de carbono como los basados en la absorción química [3], la absorción física [4-7] y la absorción química por membranas [8]. Entre estos métodos uno que tiene gran interés es la adsorción mediante sólidos porosos tipo carbón activado por su gran versatilidad y selectividad. Por tal razón en esta investigación se prepararon materiales adsorbentes tipo carbón activado micro-mesoporosos, teniendo como precursor el cuesco de palma; este se activó químicamente con nitrato cúprico y nitrato férrico con cambios en su concentración, este proceso de activación se llevó a cabo a dos diferentes temperaturas 973 y 1073 K. La variación de la temperatura y la concentración de la sal activante producen sólidos con diferentes propiedades para la adsorción de CO_2 .

MATERIALES Y MÉTODOS

Carbonización

Al cuesco de palma africana se le realizó un proceso de limpieza y secado y se trituró a un tamaño entre 2 y 4 mm. aproximadamente con el fin de obtener un material tipo granular. La impregnación química se llevó a cabo con soluciones de nitrato cúprico y nitrato férrico a cinco diferentes concentraciones (1, 2, 3, 5 y 7% *p/v*) teniendo en cuenta la proporción de solución del agente activante/masa del precursor (2:1). Se impregnó a 360 K. por un periodo de 48 h. Después del secado, el sólido impregnado se trató térmicamente en un horno en atmósferas de nitrógeno a 973 y 1073 K. La activación se realizó manteniendo el proceso isotérmico durante un periodo de 6 h. con paso de CO₂. Posteriormente se esperó el descenso de la temperatura aproximadamente a 673 K. y se dejó en paso de atmósfera de nitrógeno con el fin de no tener presencia de dióxido de carbono en los sólidos; al terminar el proceso térmico estos se lavaron con HCl 4% *p/v* seguido de H₂O. destilada a 343 K. hasta lograr neutralidad en el pH de las aguas de lavado. Por último, los sólidos se secaron y se almacenaron en atmósfera de N₂. Los sólidos adsorbentes preparados se identifican de la siguiente manera: M (material carbonoso) seguido de los símbolos químicos de los cationes de las sales usadas Cu y Fe (agente químico), seguido del número 1, 2, 3, 5 o 7 (correspondiente a la concentración del agente en % *p/v*) y 973 o 1073 K. según los valores térmicos a los que se sometieron los materiales.

CARACTERIZACIÓN (CAS)

Análisis termogravimétrico (TGA)

En este estudio se determinó el comportamiento de las muestras preparadas posterior al proceso de activación y del material precursor de partida. Se tomaron 0,020 g. de la muestra y se trataron térmicamente hasta una temperatura final de 1273 K. en atmósferas de N₂. con un flujo de 110 mL·min⁻¹ y a una velocidad de calentamiento de 5 K·min⁻¹, en este proceso se tiene en cuenta la pérdida de peso [9].

Análisis Elemental

Este análisis se determinó pesando 0,06 g. del material, el cual se llevó a combustión y, posteriormente, se introdujo un volumen determinado de oxígeno puro de 99,9% para facilitar la combustión de las muestras. Los sólidos cambian a estado de gas elemental empleando Cu en el proceso de oxido-reducción, estos transitan directamente a un detector térmico el cual cuantifica la cantidad del elemento a evaluar.

Análisis proximal

La composición proximal de los CA se realizó teniendo en cuenta las normas ASTM:

- § La humedad en el material carbonoso ASTM 2867-17 (2017), el procedimiento consistió en la toma del registro de pérdida de masa a 428 K, el cálculo se realizó teniendo en cuenta la diferencia de masas de las muestras [10].
 § El contenido de material volátil con la norma ASTM 5832-98 del 2014, en este caso se tuvo en cuenta la pérdida de masa mediante el método gravimétrico [11].

§ Las cenizas se cuantificaron teniendo en cuenta la norma ASTM 2866-11 del 2018, en este caso se registró la pérdida de masa a 923 K. [12]. Teniendo en cuenta estos valores, y por diferencia, se calculó el contenido de carbono fijo.

§ El porcentaje del rendimiento se determinó teniendo en cuenta la relación entre la diferencia en el peso obtenido del material activado, después del carbonizado y del lavado, con respecto al peso inicial de la biomasa.

Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

Los parámetros texturales de CA se calcularon a partir de los resultados de la fisisorción de N₂. Se tuvo en cuenta el modelo de BET para la determinación de las áreas superficiales [13]. El volumen de microporo V₀ se determinó por el modelo (DR) Dubinin-Radushkevich. La cantidad de poros totales V_t se determinó con el volumen máximo adsorbido a la máxima P₀ presión relativa y el volumen de mesoporo se determinó por diferencia [14,15]. Por otra parte, las isotermas de adsorción-desorción de CO₂ se realizaron a baja presión en un sortómetro semiautomático a 273 K. hasta una baja presión de 1 bar, el volumen de microporosidad estrecha V_n (Poros <0,7 nm.) se determinó mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich.

Microscopía electrónica de barrido (SEM – EDX)

La técnica de microscopía acoplada con espectroscopia permitió, mediante SEM, observar la morfología superficial de los materiales y, por EDX, cuantificar la composición elemental de los sólidos. El análisis se desarrolló teniendo en cuenta en un rango de magnificación de 500-1000X [16].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvieron sólidos carbonosos tipo granular como se observa en la Figura 1, que muestra la apariencia típica de los sólidos preparados en este trabajo. Esta presentación granular será de utilidad a futuro a nivel industrial donde se involucren procesos mecánicos en la manipulación, transporte, almacenamiento y aplicaciones postcombustión a las que se desee llegar.



FIGURA 1
Apariencia de los CA preparados

La Tabla 1 reporta los resultados del análisis próximo del precursor y de los CA preparados en esta investigación. El análisis del cuesco evidencia un contenido de carbono fijo del 14%, corroborando que este precursor es adecuado en la preparación de carbón activado [17]. Además, este precursor es idóneo ya que se encuentra en altas cantidades en nuestro país como un subproducto agrícola y no tiene un aprovechamiento industrial, también su dureza es favorable para el proceso carbonización. En la misma Tabla 1 se evidencia que los CA obtenidos reportan un porcentaje de humedad entre el 6,27% y el 19,0%; la humedad está relacionada con las interacciones con moléculas de H_2O . (polar), estas se asocian con los grupos superficiales presentes en los sólidos. La cantidad de material volátil está entre el 10,6% y el 30,9%, se observa para gran parte de los sólidos que el incremento en este parámetro decrece el % de rendimiento. Las cenizas presentes en los materiales están entre el 4,42% y el 22,7%, existe similitud con otras investigaciones que prepararon materiales adsorbentes a partir de residuos lignocelulósicos realizados por Ao *et al.* y Jagtoyen *et al.*, donde reportan contenidos de cenizas de entre el 10% y el 25% aproximadamente [18-19]. El contenido de C está entre el 45,6% y el 76,7%, evidenciando una correlación con respecto al % de rendimiento calculado. También se observa que el resultado del rendimiento para las series activadas con cobre y hierro a 973 K. es alto en comparación con las muestras activadas a 1073 K; estos valores obtenidos se pueden atribuir a una distribución homogénea del agente químico en el interior del material, haciendo que la reorganización entre las láminas grafénicas sea más eficiente. Estos parámetros se ven influenciados por el aumento de la temperatura observándose una variación mayor en el porcentaje de carbono fijo en todas las series.

Los CA preparados en este estudio presentan variaciones en los valores de cada determinación del análisis proximal; esto se atribuye al cambio en la cantidad del activante químico, la naturaleza del impregnante y la escala térmica usada para la activación de cada serie. El porcentaje de rendimiento obtenido está entre el 19,7% y el 44,7%, estos datos presentan similitudes a trabajos hechos por Zuo *et al.* [20]. La serie de Fe presenta el mayor porcentaje de carbono fijo a 1073 K, el material con menor contenido corresponde a MFe7-973, en cambio, los sólidos activados a 973 K. muestran un mayor porcentaje del contenido de cenizas y % rendimiento; es importante tener en cuenta este porcentaje ya que los compuestos inorgánicos pueden influir sobre el proceso de adsorción en el CA, específicamente la interacción entre la superficie con el CO_2 .

TABLA 1
% rendimiento y caracterización proximal de los CAs

Material	Caracterización proximal (% p/p)				
	H	Mv	Cz	Cf	R
Precursor	12,1	72,9	0,31	14,4	-
MCu1-1073	16,5	21,3	7,97	54,3	27,3
MCu2-1073	18,3	22,2	8,61	51,0	28,4
MCu3-1073	8,79	10,3	3,51	76,7	24,2
MCu5-1073	14,5	16,9	6,64	62,0	22,9
MCu7-1073	19,0	24,9	5,41	50,6	19,7
MCu1-973	10,8	14,0	5,06	70,0	33,0
MCu2-973	6,32	12,6	12,0	71,0	31,8
MCu3-973	8,32	23,1	13,9	55,6	32,7
MCu5-973	6,26	16,2	14,0	62,0	34,0
MCu7-973	8,88	13,5	7,85	72,6	37,1
MFe1-1073	10,0	12,8	7,50	70,5	29,4
MFe2-1073	6,27	9,85	7,35	76,3	30,0
MFe3-1073	9,87	30,9	11,7	48,5	35,3
MFe5-1073	7,84	20,4	12,9	59,8	32,2
MFe7-1073	18,5	20,8	6,07	55,6	29,1
MFe1-973	8,46	10,6	4,42	76,3	34,2
MFe2-973	12,4	19,9	13,5	54,3	34,5
MFe3-973	12,0	15,9	7,67	64,4	29,8
MFe5-973	16,3	19,7	8,53	55,4	41,9
MFe7-973	9,01	22,5	22,7	45,6	44,7

Las desviaciones estándar están entre $\pm 0,7 - 5\%$. H: Humedad, Mv: Material volátil, Cz: Cenizas, Cf: Carbono fijo y R: Rendimiento.

En la Figura 2 se evidencia el porcentaje de rendimiento de los materiales a diferentes concentraciones con cambio en la temperatura 973 y 1073 K; los valores disminuyen cuando se activan los sólidos a mayor temperatura con el aumento del contenido del agente activante. Esto puede atribuirse a diferentes factores como: el detrimento de masa en el la preparación y activación, también la proporción del agente químico en el precursor hace que sea una esparcimiento más uniforme dentro del precursor. Un comportamiento al que se atribuye disminución en el rendimiento son los procesos de hidrólisis e hinchamiento, estos se acentúan en los materiales carbonosos; también influye la acción catalítica ejercida por los agentes químicos sobre la reacción de gasificación; así mismo, al aumentar la concentración del impregnante hay una mayor remoción de C en la matriz carbonosa desarrollando una mesoporosidad amplia en el material, lo cual facilitaría el proceso adsorción hacia los microporos. Los materiales obtenidos a 973 K. muestran que el incremento en la cantidad de la sal activante produce un leve aumento en el rendimiento, ya que a esta temperatura de activación la extracción de C será menor en el sólido, dado que la reacción de gasificación no se está viendo favorecida. Los valores del rendimiento se relacionan con el tipo de agente activante empleado, siendo mayor el rendimiento en las series activadas con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en comparación con las activadas con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

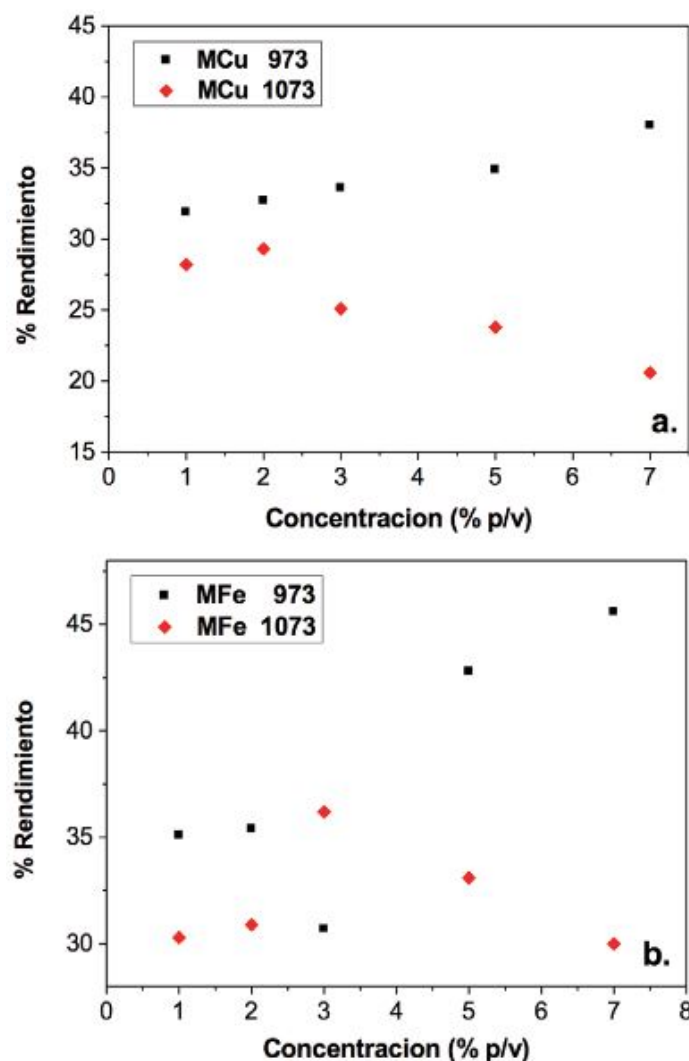


FIGURA 2

Porcentaje de rendimiento Vs la cantidad de agente químico a. Cu(NO₃)₂, b. Fe(NO₃)₃.

En la Figura 3 se presenta el TGA del cuesco: se evidencia una pérdida de masa inicial del 9,2% relacionado con la pérdida de humedad a temperaturas superiores a 480 K. donde se da inicio a la carbonización, acompañado de la liberación de material volátil a 580 K. de la cual un 25% corresponde a la pérdida de peso. Posteriormente, entre 600 y 715 K. se muestran las mayores pérdidas de peso del 62% correspondiente a la descomposición térmica de la celulosa. Consecuentemente, a valores superiores a 700 K. se observa la degradación del material lignocelulósico [21-24]. Entre 733 y 1163 K. se genera una disminución del peso superior al 70% y, finalmente, se observa una pérdida de masa final aproximadamente del 30% entre temperaturas de 1163 y 1283 K. Este comportamiento es similar a la investigación de Wan *et. al.*, mostrando la disminución en la masa de manera progresiva a un máximo de temperatura de 1173 K. [25]; en el DTA se observa un cambio de carácter endotérmico el cual es conforme con la evaporación del H₂O.

A dos muestras de carbones activados se les realizó el análisis termogravimétrico, uno por cada agente químico. En la Figura 3, en a y b se muestran los termogramas MCu5-1073 y MFe7-1073; en estas se evidencia un 18% de disminución en la masa inicial concerniente a la pérdida de H₂O. Hubo variaciones de temperatura cercanas a 380 K, posterior a esta temperatura no se presentó descomposición de ninguno de los CA hasta la temperatura de 1250 K; esto permite evaluar la estructura de estos materiales ya que no

se vería afectada en futuros procesos a altas temperaturas, lo que los hace útiles para ensayos industriales de postcombustión en la adsorción de CO₂.

El detrimento de masa se da entre 400 y 1000 K lo cual se atribuye a la descomposición de fragmentos de C-O y C-H, esto es similar al comportamiento en cada muestra. La menor pérdida de masa se encuentra en el material activado con Cu(NO₃)₂, a una concentración del 5% *p/v*. Posteriormente, la pérdida de masa en las dos muestras es igual a un 20%. La unión de los enlaces de carbono e hidrógeno son fuertes igual que los grupos funcionales oxigenados desarrollados en superficie de los CA.

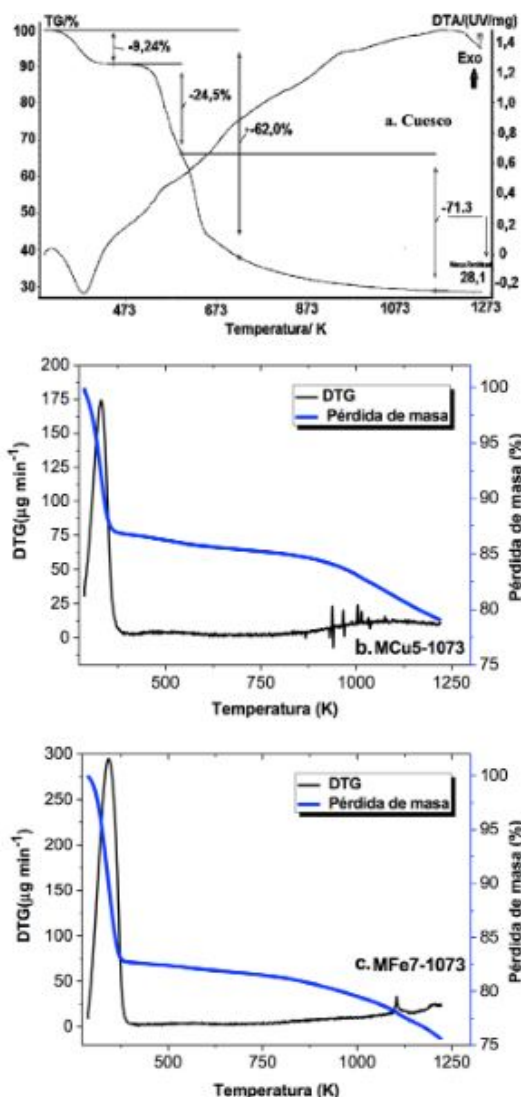


FIGURA 3

Termograma a) Precursor y los CAs, b) MCu5-1073 y c) MFe7-1073.

La composición elemental de los CA muestra que con el tratamiento de los distintos agentes químicos se generan cambios sobre el contenido de C, H, O y N, como se evidencia en la Tabla 2, donde se reporta la cuantificación de C, H, O y N de los sólidos, obteniéndose un contenido entre 61,2-81,4%, 0,59-4,05%, 14,3-32,4% y 1,90-2,86% respectivamente. Los resultados obtenidos son similares a los reportados por Hidayu *et al.* en la preparación de carbones [26].

El tratamiento a alta temperatura remueve grupos oxigenados sobre la superficie de los CA, esto se corrobora con la disminución del contenido de oxígeno. Las series que presentaron los contenidos de oxígeno mayores corresponden a las activadas con Cu y Fe a 973 K, a temperatura de 1073 K se redujo este porcentaje;

se evidencia, entonces, que el contenido de C se incrementa en un mayor grado en las muestras impregnadas con Fe en comparación con las de Cu. En cuanto al contenido de N, en este se presenta un aumento, principalmente en la serie activada con Cu a 1073 K; esto es importante ya que los grupos superficiales asociados a este elemento ayudan a mejorar la afinidad del CO₂ hacia este tipo de materiales, puesto que este es proporcional al contenido de H este comportamiento puede atribuirse a la formación de grupos N-H [13]. Además, se debe tener en cuenta que a una temperatura de 973 K el efecto catalítico es menor debido a la formación de alquitranes pesados que ejercen como aglomerantes reduciendo la salida de materia volátil e incrementando el rendimiento del proceso [27]. Los CA presentan bajo contenido en compuestos inorgánicos, lo que favorece el proceso de adsorción de dióxido de carbono.

TABLA 2
Composición elemental de los CA

Material	Caracterización elemental %			
	%C	%H	%O	%N
MCu1-1073	80,1	1,58	16,3	1,90
MCu2-1073	80,0	1,14	15,9	2,74
MCu3-1073	77,6	1,22	18,5	2,40
MCu5-1073	76,0	1,01	21,0	2,06
MCu7-1073	76,8	0,59	19,6	2,86
MCu1-973	80,1	2,33	15,0	2,33
MCu2-973	75,6	1,76	20,5	1,96
MCu3-973	76,5	1,97	18,7	2,67
MCu5-973	68,6	3,27	25,2	2,82
MCu7-973	70,4	3,07	23,7	2,64
MFe1-1073	79,4	0,88	17,4	2,13
MFe2-1073	81,3	0,78	15,7	1,95
MFe3-1073	77,3	1,65	18,4	2,47
MFe5-1073	79,0	1,66	18,1	2,04
MFe7-1073	79,8	1,15	16,6	2,20
MFe1-973	81,4	1,57	14,3	2,55
MFe2-973	77,6	2,16	17,9	2,11
MFe3-973	79,0	1,25	17,6	2,01
MFe5-973	61,2	4,05	32,4	2,21
MFe7-973	64,9	3,32	29,0	2,64

Las desviaciones estándar están entre $\pm 0,8 - 6,5\%$.

La Figura 4 presenta las isotermas de adsorción de N₂ de los CA preparados en esta investigación. Teniendo en cuenta la última clasificación de la IUPAC [28-31], se obtuvieron isotermas tipo II con la presencia de ciclos de histéresis tipo H4 casi horizontales a presiones relativas superiores a 0,35 característico de poros tipo ranura en sólidos carbonosos, las isotermas presentan una primera adsorción en los microporos y mesoporos con variación en el proceso de adsorción; esta variación se correlaciona con la condensación que se presenta en las paredes de los poros > 2 nm donde se encuentran los mesoporos, esto se corrobora con la formación de un ciclo de histéresis.

Se observan mayores características texturales a temperaturas de 1073 K. La impregnación con distintos agentes activantes y la metodología de preparación en uso permitió obtener materiales con diferentes propiedades: la serie de Fe a 973 K presenta la menor adsorción; en cambio, los materiales activados con Cu y Fe a 1073 K presentan una mayor adsorción de N₂ como se ilustra en la Figura 4 a y c, donde se muestra que a menor temperatura en el proceso de activación se reduce la adsorción de nitrógeno. Al analizar las isotermas de adsorción hubo 2 sólidos que no obtuvieron una adsorción de nitrógeno apreciable: MFe1-1073 y MFe7-973, en estos materiales no se forma estructura porosa que sea evaluable con N₂. Con respecto a esto último, se puede considerar que a estas condiciones de temperatura y concentración no hay formación de

porosidad o existe obstrucción por aglomeraciones en los poros que no permiten el proceso de adsorción. Las condiciones de alta temperatura en conjunto con la acción de los impregnantes usados en este estudio favorecen la obtención de materiales que pueden ser de utilidad en el proceso de adsorción de CO_2 .

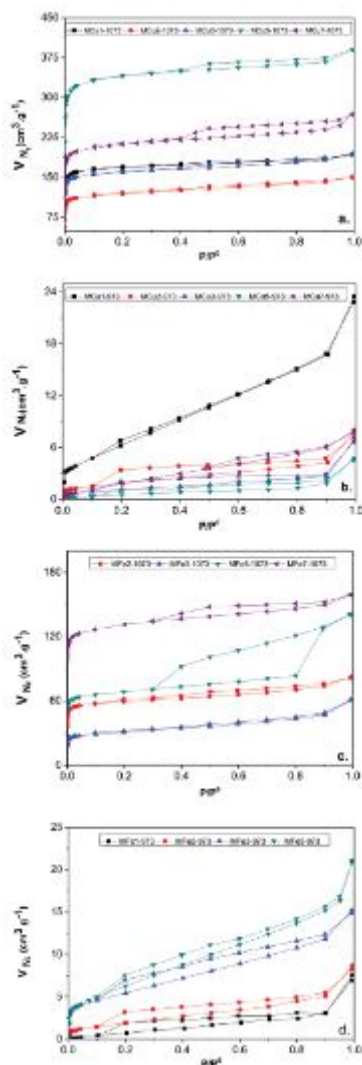


FIGURA 4

Fisisorción de N_2 a 77 K. a) Cu a 1073 K, b) Cu a 973 K, c) Fe a 1073 K y d) Fe a 973 K.

La identificación morfológica de los CA se realizó empleando microscopía SEM, acoplada a EDX, esta última permitió cuantificar la composición elemental de los materiales que presentaron altas características texturales en comparación con la muestra de partida sin ningún tratamiento. La Figura 5 a muestra las micrografías obtenidas a nivel superficial del cuesco y la Figura 5 b y c muestra las correspondientes a dos sólidos MCu5-1073 y MFe7-1073, los cuales obtuvieron las mayores características texturales por serie. La morfología estructural a nivel superficial evidencia concavidades con alto grado de homogeneidad y rugosidad con espacios hasta de $30\ \mu\text{m}$. Con este análisis de los CA se corrobora que el uso de nitrato cúprico y nitrato férrico favorece la aparición de poros, esto se evidencia en los materiales y se correlaciona con lo obtenido en la fisisorción de N_2 .

En la Figura 5 a se observan, en el material precursor, masas amorfas en la superficie que mediante EDX se reconocen como contenido de Si; estas siguieron observándose después del proceso térmico como óxidos de silicio en la superficie de los materiales como se reporta en la Tabla 3. Las microfotografías muestran algunas rupturas leves en la superficie de los materiales, esto puede atribuirse a que, en el proceso de carbonización,

en la reacción de gasificación, se liberan volátiles ocasionando este pequeño daño [32-34]. La composición química del cuesco y los CA con mayor área superficial se reportan en la Tabla 3, en esta se muestra el porcentaje de carbono de las muestras que oscilan entre el 45 y el 62%, evidenciando como el sólido con mayor contenido de carbono al activado con la sal de Cu; estos análisis se tomaron en diferentes partes del material y teniendo en cuenta áreas representativas del CA. En cuanto al porcentaje de oxígeno, este decrece levemente con la elevación de la concentración del impregnante, la muestra MCu5-1073 presenta un contenido mayor de O, lo que favorece la afinidad del CO_2 hacia grupos oxigenados en la superficie del adsorbente por el carácter básico que le confiere. Cabe indicar que el análisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X no es un análisis cuantitativo, ya que este no se hace en todo el material sino en áreas característica.

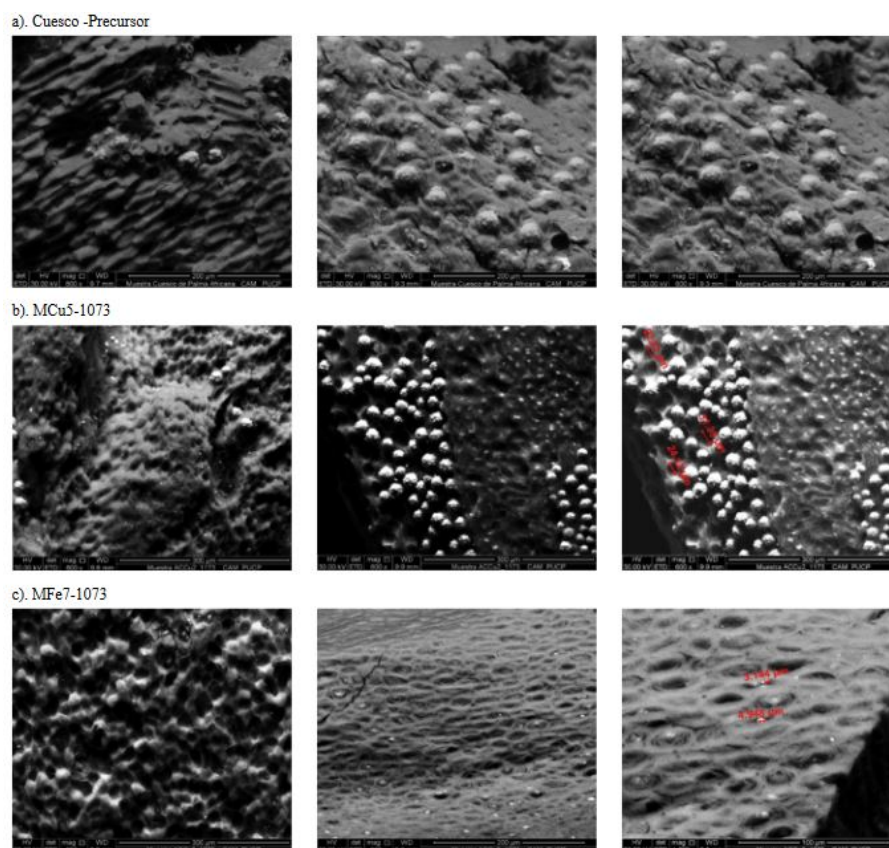


FIGURA 5
SEM del precursor y CAs: a) Precursor, b) MCu5-1073 y c) MCFE7-1073

TABLA 3
Composición elemental por EDX del precursor y CAs MCu51073 MCFe71073

Cuesco		
	Porcentaje peso	Correlación atómica
Carbono	44,8	54,3
Oxígeno	37,6	33,7
Silicio	9,10	6,10
Fósforo	2,70	2,30
Cloro	2,23	1,51
Calcio	1,90	1,43
Potasio	1,70	1,10
MCu5-1073		
	Porcentaje peso	Correlación atómica
Carbono	52,6	42,3
Oxígeno	41,0	34,8
Silicio	4,53	8,09
Zinc	1,44	1,11
Potasio	1,40	1,20
Azufre	1,30	1,10
Fósforo	1,22	1,10
Cloro	1,10	1,04
MFe7-1073		
	Porcentaje peso	Correlación atómica
Carbono	43,5	57,0
Oxígeno	28,6	29,0
Silicio	2,31	4,02
Fósforo	2,25	1,83
Sodio	2,20	1,62
Magnesio	1,70	1,45
Potasio	1,40	1,20
Calcio	1,27	1,15
Azufre	1,30	1,14
Aluminio	1,21	1,10

En las Figuras 6 a y b se muestran las capacidades de adsorción de CO₂ a condiciones normales de temperatura y presión realizadas a los materiales activados a 1073 K, ya que a esta temperatura se obtuvieron las mayores características texturales de esta investigación; las isothermas obtenidas son clasificadas de tipo I teniendo en cuenta la última codificación dada por la IUPAC [31]; se observa que la variación en la cantidad de los agentes activantes tienen influencia en la adsorción de CO₂ sobre los diferentes sólidos; en la se presenta las isothermas de CO₂ de los CAs con las sales a 1073 K; la mayor adsorción por serie se establece en los materiales MCu3 y MFe5, esta adsorción se correlaciona con los parámetros texturales calculados para estos materiales carbonosos con respecto a los otros CA por cada serie. Los materiales adsorbentes muestran capacidades de adsorción con valores entre 80 y 218 mg·g⁻¹. Los sólidos activados con Cu a 1073 K obtuvieron capacidades de adsorción entre 100 y 210 mg·g⁻¹ y con una microporosidad estrecha (V_n) entre 0,15 y 0,44 cm³·g⁻¹ en comparación con los adsorbentes activados con hierro a 1073 K, los cuales presentan capacidades de entre 80 y 170 mg·g⁻¹ con un V. entre (0,25-0,38 cm³·g⁻¹). De acuerdo con los valores obtenidos de los CA se evidencia la formación de una alta microporosidad estrecha lo cual es adecuado como sitios activos y efectivos para la adsorción de CO₂.

Investigaciones realizadas por Martin-Martínez *et al.* y Balsamo *et al.* señalan que la molécula de dióxido de carbono entra en contacto con poros < 2 nm, en los sitios activos de los microporos se lleva a cabo la adsorción por el llenado o por la cobertura de la superficie sobre los CA. En estos trabajos se registra la misma tendencia de las isothermas obtenidas en esta investigación dado que a presiones bajas se observa un plano próximo a una

rectilínea y, finalmente, hay una reducción en la capacidad de adsorción hasta que el volumen es constante, esto se asocia al cubrimiento en la superficie la cual se relaciona con el tamaño de poro del dióxido de carbono [35, 36]. Los sólidos carbonosos que se prepararon a partir de cuesco de palma poseen valores más altos en comparación con otros adsorbentes sólidos con condiciones de preparación similares. Las capacidades de adsorción de CO_2 de otros carbones activados son: cCFT-500 [37], HIP-Cl-1 [38], carbón activado dopado con N [39], carbón activado comercial [40]; con valores de 80, 100, 101, 110 $\text{mgCO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente, teniendo esto en cuenta que los CA de esta investigación son eficaces para el proceso de adsorción de CO_2 .

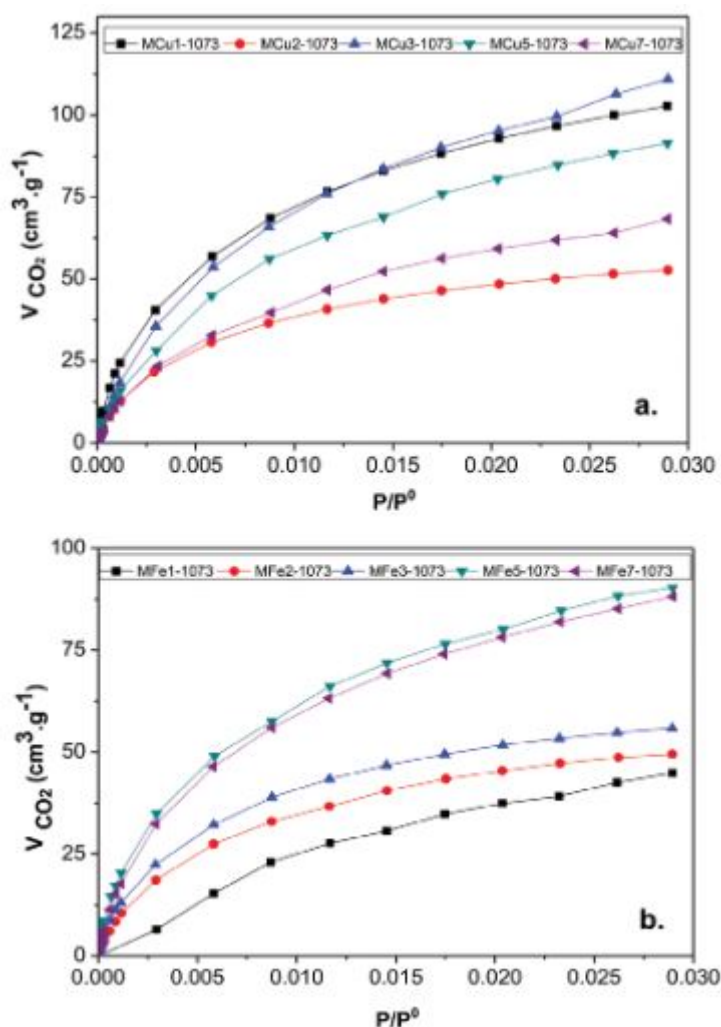


FIGURA 6
Adsorción de CO_2 : a) Cu a 1073 K, b) Fe a 1073 K.

La Figura 7 muestra la correlación entre la cantidad de CO_2 adsorbido para las series de Cu y Fe activadas a 1073 K con respecto al volumen de microporosidad estrecha y se evidencia la proporcionalidad de estos parámetros en todos los sólidos, estos se encuentran correlacionados con los valores obtenidos de los parámetros texturales de área BET y volumen de poro. Se muestra que el aumento en la cantidad de los agentes químicos usados reduce las características texturales de unos sólidos, lo que conlleva a una menor adsorción de CO_2 . De la misma manera, la impregnación del cuesco con sales metálicas a concentraciones específicas y una temperatura de 1073 K favorece la formación de una red porosa estrecha en los materiales, acompañada de una proporción de mesoporos amplios que benefician la cinética de adsorción del CO_2 al interior de los materiales carbonosos. El sólido carbonoso con la mayor cantidad de microporos estrechos

corresponde a MCu3, este material sería adecuado en la adsorción de dióxido de carbono en comparación con otros adsorbentes.

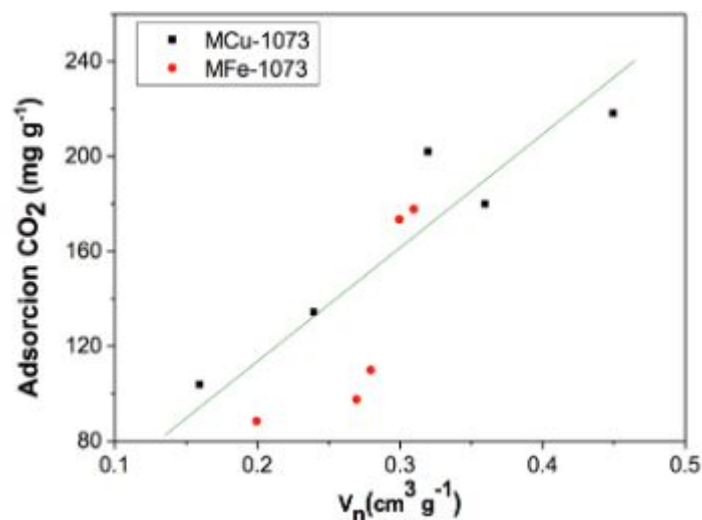


FIGURA 7
Cantidad de CO₂ adsorbido Vs V_n a 273 K y 1 bar de los CA

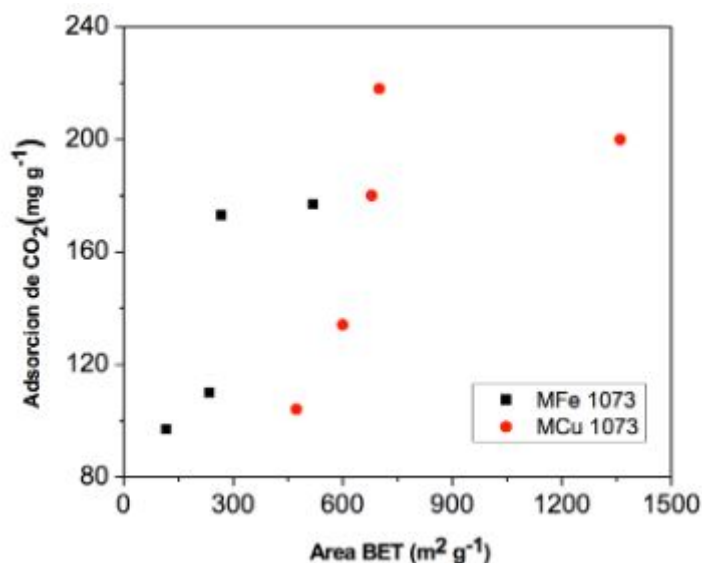


FIGURA 8
Área BET en función de la adsorción de CO₂ en las series Cu y Fe a 1073 K.

La Figura 8 muestra la comparación entre el área BET y la adsorción de CO₂; existe una correlación en todas los CA, con el aumento de la adsorción de CO₂ aumenta el área BET, demostrando que estos materiales adsorbentes tienen afinidad hacia las moléculas apolares como el dióxido de carbono, el cual es de interés en este trabajo. La metodología de preparación y la evaluación de las propiedades de los CA en esta investigación muestra que el uso de sales de Cu y Fe producen el tipo de poro específico que condiciona y favorece la adsorción de CO₂. Teniendo en cuenta esto, la capacidad de adsorción de CO₂ depende de la cantidad de sitios efectivos de adsorción como lo son la presencia de microporos estrechos, el área superficial representativa en los materiales y una afinidad adecuada del adsorbente por moléculas de tipo apolar. Esta similitud se asocia a otras investigaciones reportadas donde preparan CA con elevados valores de áreas superficiales y volúmenes de microporosidad estrecha [41, 42].

CONCLUSIONES

Los materiales obtenidos presentaron porcentajes de humedad entre el 6,27% y el 19,0%, contenidos de material volátil entre 10,6% y 30,9%, cenizas entre 4,42% y 22,7%, contenido de carbono fijo entre 45,6% y 76,7% y porcentajes de rendimiento entre el 19,7% y el 44,7%. Teniendo en cuenta que estas proporciones son similares a otras investigaciones donde se prepara adsorbentes carbonosos a partir de residuos lignocelulósicos, estos parámetros acompañados de los bajos contenidos de los componentes inorgánicos provenientes de las cenizas son recomendables ya que estos afectan considerablemente el proceso de adsorción CO_2 y, por lo tanto, la efectividad del carbón en aplicaciones específicas.

La composición elemental en los sólidos carbonosos obtenidos fue C: 61,2-81,4%, H: 0,59-4,05%, O: 14,3-32,4% y N: 1,90-2,86%, mostrando un incremento en C, H, O y N con respecto al material precursor. Esta caracterización aporta información de la posible afinidad de la superficie del CA con la molécula a adsorber, en este caso, el CO_2 .

Se obtuvieron CA con diferentes parámetros texturales, áreas BET entre $5\text{-}1300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y V_t de poros de $0,06\text{-}0,60\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Teniendo en cuenta estos resultados, los sólidos que presentan los mayores parámetros para cada agente impregnante son: MCu5-1073 y MFe7-1073. La formación de porosidad de estos adsorbentes es la adecuada para la adsorción de CO_2 presentando poros entre 2 y 50 nm.

Los materiales carbonosos evidencian diferentes propiedades texturales, mostrando que las variaciones en la concentración, la naturaleza del agente químico y la influencia térmica del proceso de carbonización juegan un papel importante en la obtención de adsorbentes carbonosos y, a su vez, que el CA con Cu al 5% *p/v* y a una temperatura de activación de 1073 K obtiene los mayores parámetros texturales en esta investigación.

La adsorción de CO_2 de los CA está en el intervalo de $82\text{-}218\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y con V_n entre 0,15 y $0,44\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Los CA MCu3 y MFe5 activados a 1073 K poseen la mayor adsorción de CO_2 , estas adsorciones se correlacionan con los parámetros texturales obtenidos. En comparación con otros trabajos, los materiales preparados en esta investigación muestran valores superiores de adsorción de CO_2 con respecto a otros sólidos carbonosos con procesos de funcionalización y en condiciones similares de preparación; estos sólidos son eficaces en la adsorción de CO_2 .

Los sólidos obtenidos en esta investigación toman relevancia ya que presentan características texturales y capacidades de adsorción apropiadas con el fin de ser utilizadas en aplicaciones industriales de procesos postcombustión en la captura y almacenamiento de este gas de efecto invernadero.

AGRADECIMIENTOS

En esta investigación los autores agradecen al Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, Tecnología e Innovación "FRANCISCO JOSÉ DE CALDAS", a través de la convocatoria 848 Programa de Estancias Postdoctorales en entidades del SNCTeI 2019 del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación (Minciencias - Colombia).

REFERENCIAS

- [1] J.A. García, M.M. Cárdenas, E. E Yáñez, "Generación y uso de biomasa en plantas de beneficio de palma de aceite en Colombia". *Palmas* (Colombia) 31(2), 41-48, 2010.
- [2] W. Meihong, J. Atuman, R. Colin, E. Dag, M. Nuhu, "Process intensification for post-combustion CO_2 capture with chemical absorption: A critical review", *Applied Energy*. 158 275–291, 2015. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.08.083

- [3] I. Sreedhar, T. Nahar, A. Venugopal, B. Srinivas, "Carbon capture by absorption—path covered and ahead, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76, 1080–1107, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.109
- [4] H. Yuan, J. Chen, D. Li, H. Chen, Y. Chen, "5 Ultramicropore-rich renewable porous carbon from biomass tar with excellent adsorption capacity and selectivity for CO₂ capture", *Chem. Eng. J.* 373, 2019, 171–178. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.206
- [5] C. Chen, X. Feng, Q. Zhu, R. Dong, R. Yang, Y. Cheng, C. He, "Microwave-assisted rapid synthesis of well-shaped MOF-74 (Ni) for CO₂ efficient capture", *Inorg. Chem.* 58, 2019, 2717–2728. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03271>
- [6] C. Chen, H. Huang, Y. Yu, J. Shi, C. He, R. Albilali, H. Pan, "Template-free synthesis of hierarchical porous carbon with controlled morphology for CO₂ efficient capture", *Chem. Eng. J.* 353, 584–594, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.07.161
- [7] C. Chen, Y. Yu, C. He, L. Wang, H. Huang, R. Albilali, J. Cheng, Z. Hao, "Efficient capture of CO₂ over ordered micro-mesoporous hybrid carbon nanosphere", *Appl. Surf. Sci.* 439, 113–12, 2018. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.12.217
- [8] C.-Y. Park, B.-J. Chang, J.-H. Kim, Y.M. Lee, "UV-crosslinked poly (PEGMA-co-MMAco-BPMA) membranes: synthesis, characterization, and CO₂/N₂ and CO₂/CO separation", *J. Membr. Sci.* 587, 117167, 2019. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.06.007
- [9] Hamad Alharbi, M. A., Hirai, S., Tuan, H. A., Akioka, S., & Shoji, W, "Effects of chemical composition, mild alkaline pretreatment and particle size on mechanical, thermal, and structural properties of binderless lignocellulosic biopolymers prepared by hot-pressing raw microfibrillated Phoenix dactylifera and Cocos nucifera fibers and leaves". *Polymer Testing*, 106384, 2020. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106384
- [10]. ASTM-D 2867-17, Test Methods for Moisture in Activated Carbon. 2017.
- [11]. ASTM D 5832-98 Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activate Carbon. 2014.
- [12]. ASTM D 2866-11 Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. 2018.
- [13]. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers". *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319, 1938. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [14]. J. B. Condon, "Measuring the Physisorption Isotherm". En: *Surface Area and porosity. Determination by Physisorption*. Elsevier, 2006, pp. 29-44.
- [15]. J. Garrido, A. Linares-Solano, J. M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, R. Torregrosa, "Use of N₂ vs. CO₂ in the Characterization of Activated Carbons". *Langmuir*. 3, 76-81, 1987. DOI: <https://doi.org/10.1021/la00073a013>
- [16]. O.W. Achaw, "A Study of the Porosity of Activated Carbons Using the Scanning Electron Microscope". En: *Scanning Electron Microscopy*. Rijeka, Croatia. Intech 2012, pp. 473–490
- [17] D. Vargas, "Preparación, caracterización y funcionalización de materiales carbonosos para la adsorción de CO₂". Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia- Sede Bogotá. 2014.
- [18] W. Ao, J. Fu, X. Mao, Q. Kang, C. Ran, Y. Liu, J. Dai, "Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review". *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 92, 958–979, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.051>
- [19] Md. Zahangir, A. Suleyman, A.M. Noraini. "Production of activated carbon from oil palm empty Fruit bunches for removal of Zinc". *Twelfth International Water Technology Conference, IWTC12 2008*, Alexandria, Egypt, pp. 373-383.
- [20] S. Zuo, J. Yang, J. Liu, X. Cai, "Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material". *Fuel Process Technol.* 90, 994–1001, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.003>
- [21]. A. Barthón, G. I. Horowitz, P. R. Bonelli, E. G. Cerrella, M. C. Cassanello, A. L. Cukierman, "Residuos forestales como precursores para la preparación de carbones activados". *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*. 2, 93-96, 1998.

- [22] Y. Kan, Q. Yue, S. Liu, B. Gao, "Effects of Cu and CuO on the preparation of activated carbon from waste circuit boards by H₃PO₄ activation". *Chem. Eng. J.* 1, 93-101, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2017.08.113
- [23]. P. S. Thue, E. C. Lima, J. M. Sieliechi, C. Saucier, S. L. P. Dias, J. C. P. Vaghetti, F. A. Pavan, "Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass". *J. Colloid Interface Sci.* 486, 163–175, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.070>
- [24] P. Álvarez, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, "Thermal degradation of lignocellulosic materials treated with several acids". *J. Anal Appl Pyrol.* 74, 337-343, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.11.030>
- [25] W. B. Wan Nik, M. M. Rahman, A.M. Yusof, F. N. Ani, C. M. Che Adnan, "Production of Activated Carbon from Palm Oil Shell Waste and Its Adsorption Characteristics". Proceedings of the 1st International Conference on Natural Resources Engineering & Technology. 24-25th July 2006; Putrajaya, Malaysia. 2006. 646-654.
- [26] A.R. Hidayu, N. Muda, Preparation and characterization of impregnated activated carbon from palm kernel shell and coconut shell for CO₂ capture. *Procedia Eng.* 148, 106-113, 2016. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.463>
- [27] J. Guo, A. Chong Lua, "Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm shell by phosphoric acid activation". *Mater Chem Phys.* 80, 114–119, 2003. DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00383-8
- [28] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, "Characterization of Activated Carbon". En: *Activated carbon. Elsevier Science Ltd* ISBN: 0080444636. 2005, pp. 157-164.
- [29] J. Rouquerol, F. Rouquerol, K. S. W. Sing, "Assessment of Mesoporosity". En: *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. Elsevier Science Ltd* ISBN: 978-0-12-598920-6. 1999, pp. 204-209.
- [30] A. Donni, M. A. Wan, D. Wan, K. A. Mohd, "Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbon by pore sizes modification with benzene for methane, selective separation". *Fuel Process. Technol.* 88, 599–605, 2007. DOI: 10.1016/j.fuproc.2007.01.009
- [31]. M. Thommes, V. Katsumi Kaneko, A. Neimark, P. Olivier James, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, S.W. Kenneth Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)". *Pure Appl. Chem.* 2015. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [32]. A. Nayak, B. Bhushan, V. Gupta, P. Sharma, "Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: Effect of activation conditions". *Journal of Colloid and Interface Science*, 493, 228–240, 2017. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.01.031
- [33]. G. Tzvetkov, S. Mihaylova, K. Stoitchkova, P. Tzvetkov, T. Spassov, "Mechanochemical and chemical activation of lignocellulosic material to prepare powdered activated carbons for adsorption applications". *Powder Technology*, 299, 41–50, 2016. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.05.033
- [34]. B. Acevedo, C. Barriocanal, "Texture and surface chemistry of activated carbons obtained from tyre wastes". *Fuel Processing Technology*, 134, 275–283, 2015. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.02.009
- [35]. J. M. Martin-Martínez, R. Torregosa-Macia, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, "Mechanisms of adsorption of CO₂ in the micropores of activated anthracite". *Fuel.* 74, 111–114, 1995 DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)P4340-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)P4340-8)
- [36]. M. Balsamo, A. Silvestre-Albero, J. Silvestre-Albero, A. Erto, F. Rodríguez-Reinoso., A. Lancia. "Assessment of CO₂ Adsorption Capacity on Activated Carbons by a Combination of Batch and Dynamic Tests". *Langmuir.* 30, 5840–5848, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/la500780h>
- [37] J. Li, D. Jia, Z. Guo, Y. Liu, Y. Lyu, Y. Zhou, J. Wang, "Imidazolium based porous hypercrosslinked ionic polymers for efficient CO₂ capture and reaction with epoxides", *Green Chem.* 19, 2675–2686, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7GC00105C>
- [38] O. Buyukcakir, S. H. Je, S. N. Talapaneni, D. Kim, A. Coskun, "Charged covalent triazine frameworks for CO₂ capture and conversion", *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9, 7209–7216, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaami.6b16769>.

- [39] C. Pevida, T.C. Drage, C.E. Snape, "Silica-templated melamine-formaldehyde resin derived adsorbents for CO₂ capture", *Carbon*. 46, 1464–1474, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.06.026>.
- [40] R.V. Siriwardane, M.-S. Shen, E.P. Fisher, J.A. Poston, "Adsorption of CO₂ on molecular sieves and activated carbon", *Energy Fuels*. 15, 279–284, DOI: <https://doi.org/10.1021/ef000241s>.
- [41]. M. Molina-Sabio, Y. Nakagawa, F. Rodríguez-Reinoso, "Possible errors in microporosity in chemically activated carbon deduced from immersion calorimetry". *Carbon*. 46, 329 –334, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.11.046>
- [42]. A. Wahby, J. M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, "High-Surface-Area Carbon Molecular Sieves for Selective CO₂ Adsorption". *ChemSusChem*. 3, 974–981, 2010. DOI: 10.1002/cssc.201000083