

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA



**“DESARROLLO DE ADSORBENTES DE CARBÓN PARA  
PURIFICACIÓN DE CORRIENTES DE REFINERÍA”**

Trabajo Especial de Grado presentado ante  
la Ilustre Universidad Central de Venezuela,  
por el Br. Karen. V. Dudev. A, para optar  
al título de Licenciado en Química.

Tutores: Dra. Omayra Delgado (PDVSA-INTEVEP)

Dr. Carlos China (UCV)

Caracas, Septiembre 2010



## RESUMEN.

El coque de petróleo es uno de los subproductos más abundantes de la industria petrolera venezolana. Actualmente este material se está acumulando, debido a las normativas ambientales instauradas en los últimos años en diversos países del mundo, las cuales han restringido el empleo de este material como combustible. En consecuencia, se han emprendido diversas investigaciones orientadas a implementar nuevos usos. En este sentido, se planteó en el presente trabajo de investigación, la preparación de carbones activados partiendo de este material como precursor, para ser empleados en la purificación de corrientes de refinería.

Los parámetros de operación estudiados para la preparación fueron los siguientes: método de mezcla (impregnación y mecánico), relaciones de KOH/coque (1 a 4), temperaturas de activación (700, 800 y 900) °C y caudal de nitrógeno (70 y 210) mL/min. Los carbones activados producidos fueron caracterizados mediante isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>, lográndose la cuantificación de: áreas superficiales (BET), volúmenes totales (t-plot) y tamaños de poros (BJH), principalmente. Posteriormente, los carbones que presentaron las superficies más altas fueron caracterizados mediante el método de titulación BOEHM, de acuerdo a las familias de compuestos oxigenados presentes en su superficie (ácidos carboxílicos, ésteres y alcoholes).

Se obtuvieron carbones activados con áreas de superficie (BET) máximas iguales a 2547 m<sup>2</sup>/g, empleando el método de mezcla mecánica a una relación igual a 4, temperatura de activación de 800 °C y caudal de nitrógeno de 210 mL/min. Los carbones sintetizados que mostraron superficies muy desarrolladas, se utilizaron para los ensayos de captura de tiofeno y piridina a partir de soluciones de concentración conocida en hexadecano. Igualmente se empleó un carbón activado comercial (CAC) como referencia.



Los resultados obtenidos mostraron que la superficie, el volumen total y tamaño de poros no son parámetros determinantes en la adsorción de moléculas de tiofeno y piridina. Se obtuvo que la relación de grupos funcionales por área rige la adsorción de moléculas de este tipo, estableciendo la formación de puentes de hidrógeno entre los adsorbatos y las familias de compuestos oxigenados (alcoholes y carboxílicos) presentes en la matriz carbonosa, como los principales responsables de la adsorción. Para una relación de adsorbente respecto a la solución igual al 2%, los porcentajes de la captura oscilaron entre: 19-46 % para el tiofeno y entre 24-60 % para la piridina. Adicionalmente, se estudio el tiempo de contacto y se obtuvo que este parámetro no ejerce una influencia significativa en la adsorción de tiofeno, pero si en la adsorción de piridina, debido a que las interacciones entre la piridina y el adsorbato se ven favorecidas a un mayor tiempo de contacto.

Finalmente, fue seleccionado el carbón que mostro el mayor porcentaje de captura de tiofeno y piridina, para evaluar su desempeño en la retención de azufre, a partir de una nafta proveniente del proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado. De igual forma se empleó un CAC a modo comparativo. Las concentraciones de la carga antes y después de pasar por el lecho adsorbente fueron determinadas mediante fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva. Los resultados obtenidos de retención de azufre para ambos carbones, para tres tiempos de contacto (3, 6 y 24 h) fueron semejantes y estos oscilaron entre: 10-13 % de captura. La similitud en los resultados obtenidos de eliminación de azufre podría ser atribuida principalmente a la competencia de moléculas presentes en la nafta por los sitios activos presentes en la matriz carbonosa, fenómenos de difusión interna y la cinética involucrada de las moléculas.



## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está dedicado principalmente a **Dios todopoderoso**, quien es mi guía, mi luz en el camino y quien ha sabido conducirme para nunca perder la fe en él, por más difícil que la situación parezca. Mediante el he podido comprender las cosas maravillosas de la vida, como tener la maravillosa oportunidad de estudiar y el haber adquirido conocimientos, que me siento comprometida a compartir con mis semejantes, ya que “la verdadera riqueza del conocimiento esta en compartirlo”.

En segundo lugar pero no menos importante, a mi madre **Hortencia Avila**, que con su amor y apoyo hizo posible que este sueño se realizara, el título que obtendré mediante este trabajo no es mío, sino suyo. Gracias madre y bendita seas por estar allí en todo momento y hacer que a pesar de los obstáculos, de lo cuesta arriba del camino, de los momentos difíciles, de la falta de ganas, de mis desaciertos y caídas siempre tus palabras eran mi aliento para seguir adelante y mantener mi camino. También extendo mis agradecimientos al **Sr. Luis Ramírez**, el cual más que un amigo ha sido un padre para mí. Este logro no hubiera sido posible sin su colaboración y apoyo.

De igual forma quiero agradecer a **Rafael Carrasquel “Rafa”, Gabriela Natali “Gaby” y Alexandra Castro “Ale”**, tres personas que son muy importantes para mí y que representaron mi sostén en tantos momentos cargados de dificultades. Los quiero, ¡gracias por estar allí! Sin ustedes esto sería solo un sueño.

Finalmente, quiero agradecer a: **Dr. Felix Avendaño, Dr. Carmelo Bolívar, Dr. Javier Hernández, Lic. Angel Quevedo, Lic. Ma. Daniela Jaimes, Sr. Aleixandre Chirinos, Juan Peña** y muy especialmente a mis tutores: **Dr. Carlos Chinaea** y la **Dra. Omayra Delgado**, no solo porque sus consejos y regaños me ayudaron a formarme profesionalmente, sino además, a formarme mejor como ser humano.

**¡Gracias a todos!**



## INDICE GENERAL.

<b>I. INTRODUCCIÓN.</b>	<b>1</b>
<b>II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.</b>	<b>3</b>
II.1. Definición y características del carbón activado.	3
II. 2. Estructura del carbón activado.	4
II.3. Propiedades del carbón activado.	6
II.3.1. Grupos funcionales presentes en su superficie.	6
II.3.2. Textura porosa.	10
II.4. Tipos de carbones activados.	13
II.5. Materia prima para la producción de carbones activados.	13
II.6. Coque de Petróleo.	14
II.6.1. Efecto de los metales de transición presentes en el coque de petróleo.	17
II.6.2. Influencia del azufre sobre el desarrollo del área superficial para los carbones activados obtenidos a partir del coque.	18
II.7. Producción de carbones activados.	19
II.7.1. Activación Física.	19
II.7.2. Activación Química	20
II.7.2.1. Mecanismo de activación con KOH.	25
II.8. Combinación de activación física y activación química.	26
II.9. Influencia del gas	27
II.10. Relación de los tipos de activación y los precursores empleados con la porosidad alcanzada de los carbones.	27
II.11. Craqueo catalítico en lecho fluidizado.	29
II.12. Normativas acerca de las regulaciones ambientales de los productos obtenidos en los procesos de refinación de petróleo.	30
<b>III. OBJETIVOS.</b>	<b>32</b>
III. Objetivo general.	32



III. Objetivos específicos.	32
<b>IV.PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.</b>	<b>33</b>
IV.1.Análisis termogravimétrico (TGA).	33
IV.2. Preparación de los carbones activados.	33
IV.3. Análisis Elemental.	35
IV. 4.Rendimiento de los carbones activados.	35
IV.5.Caracterización de los carbones activados.	35
IV.5.1.Propiedades texturales.	36
IV.5.2.Microscopia electrónica de barrido.	36
IV.5.3.Análisis cuantitativo de los grupos funcionales presentes en la superficie.	37
IV.5.3.1. Estandarización del KOH.	37
IV.5.3.2. Estandarización del HCl.	37
IV.6. Evaluación de la capacidad de adsorción de los carbones activados producidos.	39
<b>V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.</b>	<b>42</b>
<b>VI. CONCLUSIONES</b>	<b>66</b>
<b>VII. RECOMENDACIONES</b>	<b>67</b>
<b>VIII. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>68</b>



## INDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Modelo propuesto para la estructura del carbón activado <sup>[14]</sup> .	5
Figura 2. (a) Posible estructura carbonosa defectuosa, la cual interconectada crea la microporosidad, (b) Modelo que muestra la localización de las moléculas de adsorbato <sup>[20]</sup> .	7
Figura 3. Estructuras de los grupos funcionales de oxígeno en la superficie del carbono <sup>[20]</sup> .	8
Figura 4. Modelo en dos dimensiones propuesto por Shinn, en 1984 de la estructura macromolecular del carbón que ilustra; la red, la funcionalidad de superficie y la porosidad <sup>[20]</sup> .	12
Figura 5. Diagrama del proceso de activación química <sup>[21]</sup> .	21
Figura 6. Rampa de calentamiento del proceso de carbonización.	34
Figura 7. Componentes presentes en el sistema FIA empleado.	40
Figura 8. Termograma de las conchas de coco impregnadas con KOH en atmosfera de argón.	43
Figura 9. Termograma de coque de petróleo impregnado con KOH en atmósfera de argón.	43
Figura 10. Variación del área superficial con la relación (KOH/coque), para los dos métodos de mezcla empleados.	47
Figura 11. Variación del área superficial con la temperatura, mediante el método de mezcla mecánica, para una relación KOH/coque: 3/1 y 4/1.	51
Figura 12. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> de los carbones activados.	54
Figura 13. Microscopia electrónica de barrido del precursor empleado (coque de petróleo).	55
Figura 14. Microscopia electrónica de barrido para la muestra KDCP04.	55
Figura 15. Microscopia electrónica de barrido para la muestra KDCP18.	55



- Figura 16. Curva de calibración de tiofeno en un intervalo de 0,5-8%. 59
- Figura 17. Curva de calibración de piridina en un intervalo de 0,5-5%. 59
- Figura 18. Representación de las interacciones intermoleculares del tipo puente de hidrógeno entre la superficie del carbón activado con las moléculas de (a) tiofeno y (b) piridina. 62





## INDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Composición del Coque de Petróleo	15
Tabla 2. Producción de coque en Venezuela	16
Tabla 3. Regulaciones de azufre para la gasolina y diesel <sup>[54]</sup> .	31
Tabla 4. Propiedades texturales del precursor empleado para la producción de los carbones activados mediante la isoterma de adsorción de N <sub>2</sub> .	45
Tabla 5. Propiedades texturales determinadas mediante la isoterma de adsorción de N <sub>2</sub> de los carbones activados preparados bajo el método de impregnación a una Ta=800°C y QN <sub>2</sub> =70mL/min.	45
Tabla 6. Propiedades texturales determinadas mediante la isoterma de adsorción de N <sub>2</sub> de los carbones activados preparados bajo el método de mezcla mecánica a una Ta=800°C y QN <sub>2</sub> =70mL/min.	45
Tabla 7. Análisis elemental del coque de petróleo empleado como precursor.	49
Tabla 8. Análisis elemental de los carbones activados producidos por los dos métodos de mezcla a diferentes proporciones y una temperatura de activación de 800 °C.	49
Tabla 9. Propiedades texturales de los carbones activados preparados bajo el método de mezcla mecánica a diferentes temperaturas de activación.	51
Tabla 10. Características físicas de los carbones activados preparados bajo el método de mezcla mecánica a dos flujos de nitrógeno diferentes y una temperatura de activación de 800°C.	52
Tabla 11. Tamaño de partícula de los carbones activados producidos bajo los diferentes parámetros de activación química.	56
Tabla 12. Rendimiento de los carbones activados obtenidos a 800°C.	57
Tabla 13. Rendimiento de los carbones activados producidos a diferentes temperaturas.	57
Tabla 14. Resultados de las captura de azufre (S) y nitrógeno (N) a partir de soluciones de tiofeno y piridina para un tiempo de contacto en agitación igual a 3 h.	60



Tabla 15. Resultados obtenidos por el método de titulación BOEHM (mmol/g).	62
Tabla 16. Resultados de las captura de tiofeno y piridina a partir de soluciones modelo, para tres tiempos de contacto diferentes.	64
Tabla 17. Resultados obtenidos en la determinación de azufre total por FRX de la nafta tratada con los adsorbentes a diferentes tiempos de contacto.	65



## I. INTRODUCCIÓN.

El coque de petróleo es uno de los subproductos más abundantes de la industria petrolera venezolana, es un material físicamente duro, poroso, posee un color de gris a negro, es insoluble en agua, posee un alto contenido de carbón y contiene algunos metales en menor proporción, como: el níquel y el vanadio principalmente <sup>[1]</sup>. En nuestro país se generan diariamente 22.000 TMD (Toneladas Métricas por Día) aproximadamente de este material y se espera un aumento significativo de su producción debido a la apertura de nuevas refinerías y mejoradoras en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) <sup>[2]</sup>.

Generalmente, este material se vende a otros países, a muy bajo costo para la obtención de energía en plantas termoeléctricas y generar calor en los hornos de las industrias cementeras. Durante estos procesos, se liberan al ambiente gases contaminantes que lo afectan significativamente. Nuevas leyes y normativas ambientales instauradas en numerosos países del mundo, están restringiendo el uso de este material como combustible. En consecuencia, ha disminuido progresivamente su demanda en el mercado, ocasionando gran acumulación en los centros de producción. Actualmente, la industria petrolera ha emprendido diversas investigaciones con el objetivo de encontrar nuevas aplicaciones y mercados a este material.

De acuerdo a investigaciones realizadas en diversos países, orientadas al aprovechamiento del coque de petróleo, se conoce que este material podría ser materia prima para la síntesis de carbón activado con alta área superficial, debido a su elevado contenido de carbón <sup>[1,3, 4, 5]</sup>.

Basados en lo antes expuesto, en el presente trabajo de investigación se plantea la preparación de carbones activados, a partir de coque de petróleo, empleando un método de activación química con hidróxido de potasio (KOH). Las variables



investigadas contemplaron: el método de mezcla, proporción KOH/coque, temperatura de activación y caudal de nitrógeno. Durante las experiencias realizadas se mantuvo constante la velocidad de calentamiento y el tiempo de activación.

Los carbones activados producidos fueron caracterizados en función de sus propiedades texturales mediante la isoterma de adsorción de  $N_2$ . Posteriormente, los carbones que presentaron las mayores áreas superficiales, fueron caracterizados empleando el método de "BOEHM", para determinar diversas familias de compuestos oxigenados presentes en su superficie. Los mismos fueron seleccionados para ser evaluados de acuerdo a su capacidad de adsorción de moléculas modelo (tiofeno y piridina) empleando como referencia un carbón activado comercial.

Finalmente, se evaluó el desempeño de un carbón activado preparado tomando nuevamente como referencia un carbón activado comercial para la purificación de una nafta proveniente del proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC, por sus siglas en inglés "Fluid Catalytic Cracking") en términos de la cantidad de moléculas de azufre que esta puede retener.



## II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

### II.1. Definición y características del carbón activado.

El carbón activado ha sido usado para purificar diferentes productos desde los tiempos romanos. Se puede definir de modo general como un material carbonoso, de alta porosidad y superficie interna, el cual no puede ser caracterizado por una fórmula química distintiva y su estructura es desordenada <sup>[6]</sup>.

A nivel industrial se prepara el carbón activado para que tenga una elevada superficie interna y así poder adsorber una gran variedad de compuestos contaminantes, orgánicos e inorgánicos tanto en fase gaseosa como en fase líquida <sup>[7,8,9]</sup>. Son ampliamente empleados en los procesos de purificación de agua y gas <sup>[10]</sup>. Adicionalmente; los carbones activados son también usados como; soporte de catalizadores <sup>[11]</sup>, electrodos de baterías, condensadores y en ingeniería biomédica <sup>[9,12]</sup>.

Los carbones activados disponibles comercialmente presentan un intervalo de superficie de 500 hasta 1500 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro grande de más de 0,3cm<sup>3</sup>/g <sup>[8]</sup>. Siendo en su mayoría de naturaleza microporosa (diámetro de poro < 2 nm) <sup>[9]</sup>. Las propiedades físicas y las distribuciones de tamaño de poro que se encuentran en los grados comerciales de los carbones activados, son el resultado de las diversas combinaciones de materia prima y los procesos de producción empleados <sup>[6]</sup>.

El carbón activado tiene una escasa especificidad ante los procesos de retención, por lo tanto se puede decir que es un adsorbente “universal”. No obstante, por su naturaleza apolar y por el tipo de moléculas implicadas en el proceso de adsorción, retendrá preferiblemente moléculas apolares y de alta masa molar (hidrocarburos y colorantes principalmente), mientras que las moléculas polares prácticamente no se retienen en la



superficie del carbón a temperatura ambiente, a menos de que sean modificados los grupos funcionales que se encuentran en la superficie de este <sup>[7]</sup>.

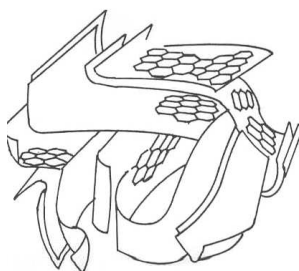
La relación existente entre las propiedades de superficie de los carbones activados y su efectividad como un adsorbente o catalizador acentúa la importancia de desarrollar metodologías para producir estos materiales con propiedades de superficie específicas <sup>[13]</sup>. Para algunos entendidos, una forma simple de seleccionar un carbón activado para su uso en procesos de eliminación de gases apolares (por ejemplo, hidrocarburos) o de sustancias disueltas (por ejemplo, fenoles) es cuantificando su superficie, debido a que generalmente, una mayor superficie conlleva a una mayor capacidad de retención de diversos compuestos considerados contaminantes. Sin embargo, para la adsorción de moléculas inorgánicas y orgánicas de carácter polar no sólo el área superficial debe ser considerada, ya que la superficie química en estos casos es determinante en los procesos de adsorción <sup>[13,14]</sup>.

## II. 2. Estructura del carbón activado.

La estructura del carbón activado ha sido investigada por diversos autores, los cuales han establecido diferentes propuestas de la estructura de este material, hasta ahora son conocidos dieciséis modelos, entre los cuales destacan:

- El modelo de polifenilo, establecido por Gibson y Riley durante los años 1946 a 1947, el cual establece que las láminas de carbón se encuentran interconectadas unas con otras formando una red, la cual de acuerdo a los autores es semejante a una “jaula” <sup>[15]</sup>.
- El modelo establecido por Kaneko en 1992, basado en una red de láminas hexagonales planas <sup>[15]</sup>.

- El modelo de Dahn establecido en 1997, establece que la estructura del carbón activado esta basada en un conjunto de plaquetas de carbono, las cuales denomina como: “grafenos”<sup>[15]</sup>.
- El modelo propuesto por Oberlin en 1999, mostrado en la Figura 1, plantea que la estructura del carbón activado está constituida por un conjunto irregular de capas de carbono, con espacios que constituyen la porosidad<sup>[15]</sup>.



**Figura 1.** Modelo propuesto para la estructura del carbón activado<sup>[15]</sup>.

De acuerdo a la investigación realizada, gran parte de los modelos postulados convergen en que el carbón activado está formado por capas. El arreglo al azar de estas capas y el entrecruzamiento entre ellas impiden el ordenamiento de la estructura tipo grafito, aún cuando se someta a tratamientos térmicos hasta 3000 K. Es precisamente, esta característica del carbón activado la que contribuye a su propiedad más importante, la estructura porosa interna altamente desarrollada y al mismo tiempo, accesible para los procesos de adsorción<sup>[14]</sup>.

La superficie específica y las dimensiones de los poros dependen del precursor y de las condiciones de los procesos de carbonización y activación utilizados. Los tamaños y forma de los poros son variables dependiendo de las condiciones de activación empleadas<sup>[16]</sup>.



### **II.3. Propiedades del carbón activado.**

#### **II.3.1. Grupos funcionales presentes en su superficie.**

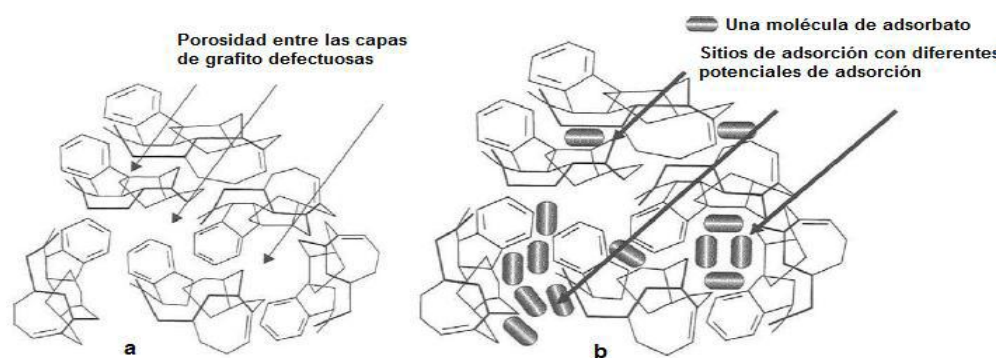
Las propiedades adsorbentes de un carbón activado no sólo están definidas por su estructura porosa, sino también por su naturaleza química [7, 10, 15-23]. En particular, las sustancias polares se retienen débilmente sobre la superficie apolar del carbón. En estos casos, la fijación de moléculas de oxígeno al precursor de carbón, para formar familias de compuestos tales como: ácidos carboxílicos, lactonas, carbonilos, entre otros, eleva la afinidad de las sustancias polares por la superficie del adsorbente, pudiendo imprimir un carácter ácido-base al carbón [7].

Por su parte, en los procesos de adsorción de moléculas apolares, una de las fuerzas que fijan los productos a ser adsorbidos sobre la superficie del carbón es denominada fuerza de dispersión de London (una forma de fuerza de Van der Waals). La fuerza de dispersión de London toma importancia a distancias cortas. Al hacer estas consideraciones, podemos entender que las moléculas de adsorbato serán sostenidas más fuertemente en donde estén rodeadas por una mayoría de átomos de carbono, siendo estos sitios considerados como los de mayores potenciales de adsorción. La distancia media entre la molécula de adsorbato y la de las plaquetas de grafito circundantes gobiernan la intensidad de la fuerza de adsorción. Durante la adsorción, las áreas con mayor potencial de adsorción son ocupadas primero y las moléculas adsorbidas en dichas regiones suelen estar más fuertemente sostenidas que las moléculas adsorbidas en las zonas con un menor potencial de adsorción (Figura 2) [6,15].

La presencia en la superficie del carbón activado de familias de compuestos de oxígeno, es de singular importancia para los sistemas que usan adsorción de la solución, en particular adsorción de soluciones acuosas donde las moléculas de agua son competitivamente adsorbidas en estos sitios. Por tanto, es de cierta importancia

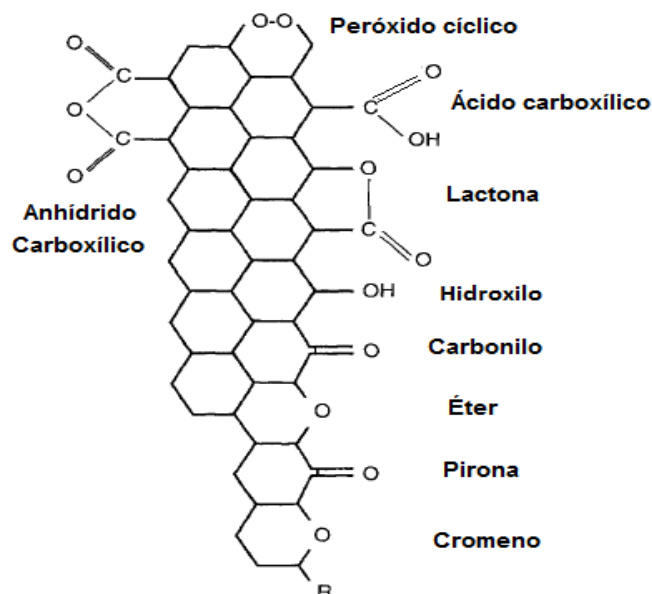


que las superficies de los carbones activados sean analizadas en términos de la cantidad de oxígeno presente e igualmente en términos de las diversas formas de oxígeno que están presentes, denominados por diversos autores como complejos de oxígeno superficiales. La Figura 3 presenta los grupos funcionales de oxígeno que podrían estar presentes en la superficie del carbón activado <sup>[15-21]</sup>. En la misma se muestra la presencia de grupos funcionales que contiene oxígenos básicos representados en estructuras tales como; cromeno y pirona <sup>[22,23]</sup>.



**Figura 2.** (a) Posible estructura carbonosa defectuosa, la cual interconectada crea la microporosidad, (b) Modelo que muestra la localización de las moléculas de adsorbato <sup>[15]</sup>.

Durante la preparación y particularmente durante su enfriamiento y almacenamiento, los materiales carbonosos están en contacto con el aire, permitiendo que elementos tales como  $H_2$  y  $O_2$  se fijen sobre la superficie del carbón, conduciendo así a la formación de estos grupos funcionales oxigenados <sup>[18]</sup>. Por lo tanto, se puede decir que los carbones nunca están libre de oxígeno excepto en circunstancias extremas cuando se calientan sobre los  $950^\circ C$  en vacío, hidrógeno ó en atmósfera inerte, posteriormente enfriados y almacenado en vacío, ya que si en algún punto de su preparación son expuestos al aire se producirán invariablemente las familias de compuestos de oxígeno en la superficie <sup>[14,16]</sup>.



**Figura 3.** Familias de compuestos de oxígeno que podrían ser identificados en la superficie de un carbón activado <sup>[15]</sup>.

Se pueden emplear agentes oxidantes para aumentar y desarrollar familias de compuestos de oxígeno en la superficie. Bhabendra K y Sande <sup>[20]</sup>, en 1998, estudiaron el comportamiento de tres agentes oxidantes sobre los carbones activados, estos agentes fueron: ácido nítrico ( $HNO_3$ ), peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y persulfato de amonio ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ). De acuerdo con los resultados obtenidos, empleando el  $HNO_3$  incrementaron tres veces la acidez total sobre las muestras de carbón activado. En estas muestras los grupos funcionales ácidos fueron predominantes. La misma tendencia fue observada empleando como agente oxidante  $(NH_4)_2S_2O_8$ , ya que las muestras oxidadas exhibían una cantidad significativa de grupos funcionales fuertemente ácidos. No obstante, utilizando  $H_2O_2$ , no varió significativamente la cantidad de grupos funcionales ácidos sobre la superficie. Moreno y Castilla <sup>[14]</sup>, realizaron un estudio similar y reportaron tendencias parcialmente similares a los resultados antes citados. En su caso, una oxidación más extensas del carbón activado se obtuvo utilizando  $HNO_3$  y más baja con  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Todos los agentes oxidantes produjeron: enlaces simples (C-O), lactonas, carboxilos, quinonas o cetonas conjugadas además de estructuras tipo carboxilo – carbonato.



Por su parte, Jiang y col <sup>[3]</sup> en 2007, estudiaron las modificaciones químicas derivadas en un carbón activado obtenido mediante la activación con KOH, por la combinación con agentes oxidantes, tales como: ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). En este estudio los autores determinaron que la modificación de material; con agentes oxidantes tales como:  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{HClO}_4$ , contribuye a la formación de carbones con grupos funcionales oxigenados sobre la superficie. Adicionalmente, los autores evidenciaron un incremento en la superficie y en el volumen total de poros obtenidos. También la capacidad de adsorción de  $\text{N}_2$  coincidió con el aumento de los grupos funcionales de oxígeno sobre el precursor. Los resultados indicaron que los grupos funcionales en la superficie del precursor pueden actuar como; “sitios activos” los cuales juegan un papel importante en el proceso de adsorción.

Algunos autores señalan que el aumento de la acidez de los carbones podría ser explicado por la formación de ácidos carboxílicos y alcoholes, debido a que los métodos de oxidación no selectivos incrementan la concentración de ambos en la superficie <sup>[13,18]</sup>. Bhabendra <sup>[20]</sup> reporto que en un trabajo realizado por Mangun, las condiciones de oxidación empleadas aumentaron la concentración en la superficie de las familias de compuestos del tipo quinona y no se evidencio un desarrollo significativo de grupos carboxílicos y alcoholes en la superficie, mientras que una tendencia opuesta fue observada en el estudio realizado por Polovina <sup>[13]</sup>.

Otros estudios han mostrado que un aumento del número de grupos funcionales que contienen oxígeno o grupos funcionales ácidos desmejora la adsorción de compuestos orgánicos de una solución acuosa <sup>[23-27]</sup>. Aunque otros entendidos en la materia reportan que la oxidación de los carbones activados mejora la eliminación de compuestos orgánicos polares de una solución <sup>[19]</sup>.

Por su parte, Kaneko <sup>[23]</sup> mostró que la eliminación de grupos funcionales acídicos mejora tanto la adsorción de compuestos orgánicos polares como los no polares de una



solución acuosa. Esta observación es consistente con la preferencial adsorción de agua sobre la superficie de carbón que contienen grupos de oxígeno. El agua puede adsorberse sobre los grupos funcionales que contienen oxígeno, debido a las interacciones del tipo puentes de hidrógeno, seguido por la subsecuente agrupación de moléculas de agua adicionales en estos sitios. Estas moléculas de agua pueden impedir el acceso de adsorbatos específicos a las regiones hidrofóbicas de la superficie de los carbones activados, reducen las energías de interacción entre el adsorbato y la superficie adsorbente y también pueden bloquear el acceso a los microporos. Adicionalmente, Pedletton <sup>[24]</sup> remarca que la adsorción de contaminantes orgánicos de una solución acuosa requiere el desplazamiento de agua de la superficie de los carbones activados.

En general, se requieren carbones activados que sean lo suficientemente hidrofílicos de manera que los mismos sean humedecidos por el agua para ser útiles en procesos de purificación de agua. No obstante, es importante señalar en este punto, que dependiendo entonces de la aplicación de los carbones activados se requieren grupos funcionales específicos sobre las superficies carbonosas, los cuales son determinantes en los procesos de adsorción de diversas moléculas.

### **II.3.2. Textura porosa.**

Los carbones activados, exhiben diversas características únicas, entre las cuales destacan: superficie interna significativa, superficie con propiedades químicas y gran accesibilidad de los poros internos. De acuerdo a las definiciones de la unión internacional de química pura y aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), se distinguen tres grupos de poros:

- Macroporos (por encima de 50 nm de diámetro)
- Mesoporos (2-50 nm de diámetro)



- Microporos (0,4 -2nm de diámetro)

También se distinguen los submicroporos (diámetro de poro por debajo de 0,4nm), que usualmente no son mencionados <sup>[8]</sup>. Los microporos y mesoporos; generalmente contribuyen a la mayor parte del área de superficie interna. Los macroporos y mesoporos pueden generalmente ser considerados como las “grandes vías” en las partículas de carbón, y son cruciales para la cinética <sup>[8]</sup>.

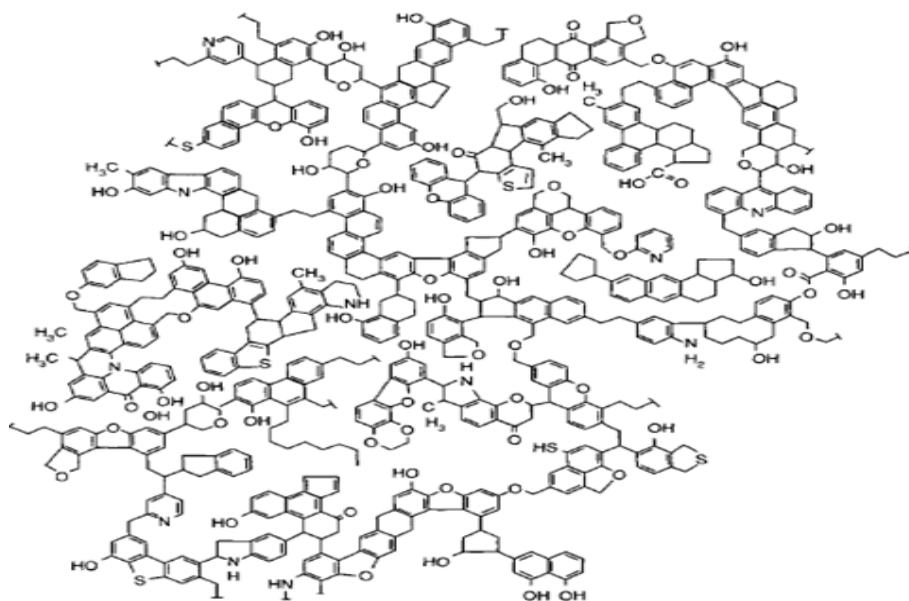
De acuerdo a investigaciones realizadas, el tamaño de los poros en los adsorbentes de carbón es función de la adsorción de compuestos contaminantes de dos maneras. La primera, la fuerza de la adsorción aumenta con la disminución del tamaño de poro debido a que los puntos de contacto entre el adsorbato y el de la superficie adsorbente aumentan. Segundo, la exclusión de tamaño limita la adsorción de compuestos contaminantes de un tamaño y forma dado si los poros son muy pequeños. En un sistema acuoso, la exclusión de tamaño es observada cuando el diámetro del poro es 1,7 veces más pequeño que el diámetro del adsorbato <sup>[23]</sup>.

Dependiendo de las dimensiones de las moléculas que vayan a ser adsorbidas sobre la superficie del carbón activado son requeridos diferentes tamaños de poros. Por ejemplo, los carbones usados para la adsorción de gases y vapores deberían incluir poros con un diámetro considerablemente más pequeño de 1,6 a 2 nm. Mientras que los carbones activados con tamaños de poros en el intervalo de 2 a 50 nm han mostrado ser adsorbentes eficientes para la eliminación de impurezas coloreadas en sistemas en fase líquida. <sup>[13]</sup>.

Adicionalmente, la forma del poro puede influir en la adsorción de distintos adsorbatos <sup>[28]</sup>. En investigaciones realizadas por Kadlec y colaboradores, observaron que la forma de los poros variaba de acuerdo al método de activación empleado para la síntesis de los carbones activados. Los poros fueron usualmente de botella en el caso de la activación química y en forma de cono en el caso de la activación física, la relación

existente entre el método de activación y la forma del poro no se encuentra bien establecida, sin embargo, existen algunas propuestas que podrían justificar las formas de los poros, como la dada por dichos autores en el trabajo realizado [29].

La textura porosa y la química superficial de un carbón activado son las propiedades que debemos tener en cuenta en el momento de preparar un carbón activado, pero su optimización no siempre resulta una tarea sencilla, en virtud de sus interrelaciones (Figura 4). Por ejemplo, un aumento en el contenido de complejos de oxígeno en la superficie puede modificar la textura porosa de un carbón, ya que se pueden bloquear parte de los microporos lo que disminuye la accesibilidad al sistema poroso. Igualmente, un tratamiento térmico a temperaturas elevadas para eliminar diversos grupos funcionales sobre la superficie, puede también producir un colapso de la textura porosa disminuyendo también el volumen de poros. Así, a veces puede ser necesario llegar a soluciones intermedias cuando se pretende optimizar la textura porosa y la química superficial de un carbón [15].



**Figura 4.** Modelo de la estructura macromolecular del carbón que ilustra: la red, la funcionalidad de superficie y la porosidad, propuesto por Shinn, en 1984 [15].



#### **II.4. Tipos de carbones activados.**

Los carbones activados pueden clasificarse de acuerdo al tamaño de las partículas en:

- Carbón activado en polvo (CAP).
- Carbón activado granular (CAG).

Los CAP muestran una distribución de tamaños de partícula entre 1-150 micrones. Mientras que los CAG exhiben un tamaño medio de partícula entre 0,5-4 mm, estos pueden dividirse a su vez en dos categorías: (i) carbón activado troceado o sin forma y (ii) carbón activado conformado o con una forma específica (ejemplo, cilindros, discos, etc.)<sup>[21]</sup>.

Existen además otras formas de adsorbentes de carbón, como; las fibras, las telas y los filtros de carbón activado, las estructuras monolíticas, las membranas de carbón, entre otras<sup>[21]</sup>, las cuales no serán consideradas en este texto.

#### **II.5. Materia prima para la producción de carbones activados.**

El proceso de generación del carbón activado permite el uso de diversas fuentes, las cuales son seleccionadas basándose en las especificaciones de diseño del carbón deseado, motivado a que el uso de diferentes materias primas producirá carbones activados con diversas propiedades<sup>[8]</sup>.

Casi cualquier material de origen animal, vegetal o mineral (antracita, carbones bituminosos, entre otros) puede ser convertido en carbón activado si se trata adecuadamente. La producción comercial de carbones activados se lleva a cabo mediante pirólisis y activación de los diferentes materiales, entre los cuales podríamos



citar: madera <sup>[13, 25-27]</sup>, coque de petróleo, <sup>[28- 35]</sup> antracita y carbones bituminosos <sup>[36,-40]</sup> los cuales tienen un alto contenido de carbono. Adicionalmente, los residuos y subproductos de la agricultura, conchas de almendras, avellanas y coco, huesos de aceituna, albaricoques y melocotones <sup>[14,15, 41-46]</sup> son también utilizados en la producción de carbones activados.

## **II.6.Coque de Petróleo.**

El coque de petróleo es un material que se compone básicamente de carbono e hidrógeno, es el resultado de la pirólisis de las fracciones pesadas obtenidas en la refinación del petróleo, durante el proceso de coquificación y que está constituido por carbono no grafitico pero grafitizable <sup>[47]</sup>. Su color es negro grisáceo y dependiendo del tipo de petróleo o residuo de origen; éste puede poseer altos contenidos de azufre y metales como: vanadio y níquel <sup>[1]</sup>. Los componentes orgánicos al igual que los inorgánicos, constituyen en el coque de petróleo factores importantes que no pueden ser subestimados, ya que la presencia o ausencia de estos componentes afecta las características físicas de los carbones obtenidos <sup>[1,2]</sup>.

El proceso de coquización consiste en la descomposición térmica de hidrocarburos de alto peso molecular, provenientes de residuos de procesos previos de refinación de crudos pesados y extrapesados <sup>[47,48]</sup>. A pesar de que no se conoce el mecanismo de formación del coque, actualmente es aceptado el propuesto por Thomas Reiss <sup>[48]</sup>, quien describe que las reacciones de carácter endotérmico bajo las cuales se forma el coque de petróleo, consisten fundamentalmente en la conversión de cadenas alquílicas, no aromáticas del material original, en compuestos aromáticos mediante la desalquilación de los sustituyentes nafténicos y alifáticos, seguida de la sucesiva polimerización y condensación de los núcleos respectivos a estructuras más complejas.





Existen muchos tipos de coque de petróleo dependiendo del proceso del cual se generan, las condiciones de operación y de las propiedades de la alimentación. Se distinguen tres tipos de procesos de coquificación; coquificación retardada, coquificación fluida y flexicoquificación. Más del 90 % de la producción de coque mundial proviene de la coquificación retardada <sup>[2]</sup>. Las características generales del coque obtenido por este proceso son presentadas en la Tabla 1.

Venezuela produce aproximadamente 20.262 TMD (Tabla 2) y representa el segundo país en producción de coque con 8,5% de la producción mundial <sup>[2]</sup>. PDVSA contempla a futuro la construcción de mejoradores para el procesamiento de crudos en la Faja Petrolífera del Orinoco que involucran procesos de coquificación retardada, por lo que se visualiza que esta cantidad pudiera duplicarse <sup>[2]</sup>.

La coquificación retardada es un proceso semicontínuo en el cual se utilizan dos reactores alternadamente en un ciclo de 48 horas, los cuales operan adiabáticamente y bajo atmósfera autógena, estos están dispuestos en forma paralela con el objeto de que el proceso sea lo más contínuo posible, es decir, mientras uno está en operación el otro está siendo enfriado y descargado <sup>[48]</sup>.

**Tabla 1.** Composición del Coque de Petróleo <sup>[47]</sup>.

<b>Elemento</b>	<b>Composición</b>
Carbón (C)	(84-97)%
Hidrógeno(H)	5 % máximo
Azufre(S)	(0,2-6)%
Materia Volátil	(2-15)%
Vanadio(V)	(5-5000) ppm
Níquel(Ni)	(10-3000) ppm

Tabla 2. Producción de coque en Venezuela <sup>[2]</sup>.

<b>Negocio de PDVSA (dueña o accionista)</b>	<b>Producción de Coque (TMD)</b>
<b>CRP</b>	<b>5.200</b>
<b>Mejoradores</b>	<b>15.062</b>
Petropiar	3.772
Petrocedño	6.450
Petrozuata	2.500
Petromonagas	2.340
<b>TOTAL</b>	<b>20.262</b>

La carga en el proceso de coquización es precalentada en un horno entre 480 °C y 510 °C antes de fluir hacia los reactores de coquificación, donde ocurren reacciones de craqueo, polimerización y condensación simultáneamente, formándose vapores que se desprenden por el tope. En el reactor permanece el intermediario, altamente viscoso, que se transforma lentamente en coque, este material va formando un lecho a través del cual sigue pasando alimentación y se siguen depositando nuevas capas del mismo hasta llegar al nivel permitido en el reactor, en este punto se continúa en el reactor paralelo <sup>[48]</sup>.

Posteriormente el coque retardado producido, el cual se caracteriza por ser poroso, quebradizo y de color negro grisáceo, se extrae de los reactores mediante inyección de agua a alta presión, luego se pulveriza y se transporta hacia el lugar destinado para su almacenamiento <sup>[50]</sup>.

El coque de petróleo obtenido en las instalaciones de coquificación retardada y flexicoquificación en Venezuela, se exporta, para evitar la acumulación progresiva en



las refinerías y la afectación socio–ambiental de las zonas aledañas. Este coque está dirigido principalmente a la generación de energía <sup>[2]</sup>. A nivel mundial Estados Unidos es el primer país exportador de coque, con un valor de 68,0% para el tipo especial y 32% en coque otros usos. Venezuela ocupa la segunda posición con 24,1 % de coque otros usos y no produce coque especial, mientras que China exporta el 24,2% de coque especial y 7,0% de coque otros usos <sup>[2]</sup>.

Internacionalmente, el sector con mayor consumo de coque de petróleo es el sector cementero con un 40% del total del coque producido el cual está dirigido a la generación de calor para los hornos. Venezuela es el único país a nivel mundial que utiliza gas como combustible en la industria cementera debido a su bajo costo <sup>[2]</sup>.

### **II.6.1. Efecto de los metales de transición presentes en el coque de petróleo.**

Los coques de petróleo obtenidos del craqueo térmico de residuos de vacío producidos en las refinerías, muestran variaciones composicionales. Generalmente contienen: Níquel, Cromo, Hierro, Vanadio y Manganeso. En Venezuela, el coque principalmente contiene Níquel y Vanadio <sup>[1]</sup>. La presencia de componentes inorgánicos, en ocasiones marca la diferencia en la producción de carbones activados.

En este sentido, Wu y colaboradores <sup>[1]</sup> afirmaron que el níquel y el cromo presentes en el coque juegan un papel importante en el desarrollo de carbones porosos, debido a que el metal transición actúa como catalizador, ayudando a reducir la energía de activación de las reacciones entre el carbón y los agentes activantes. Los autores observaron que las superficies de los carbones activados obtenidos con varios agentes activantes a partir del coque con metales (cromo y níquel) eran mayores, que la obtenida para el coque sin metales <sup>[1]</sup>.



### **II.6.2. Influencia del azufre sobre el desarrollo del área superficial para los carbones activados obtenidos a partir del coque.**

El coque de petróleo de acuerdo a su origen exhibe un contenido de azufre principalmente de carácter orgánico que varía desde el 2% al 7% en peso, lo cual introduce serios problemas ambientales cuando es utilizado como combustible sin tratamiento previo. Durante la síntesis de carbones activados se ha reportado que el área no sufre un incremento considerable hasta que la eliminación de azufre en la matriz carbonosa supere el 98% en peso. Esta pérdida de peso pudiera corresponder al rompimiento de enlaces C-S, seguido por el desprendimiento de la matriz carbonosa de compuestos sulfurados en forma de gas. Asimismo, estas rupturas generan espacios vacíos en la superficie, los cuales constituyen los poros que contribuyen significativamente al área superficial alcanzada <sup>[30]</sup>.

En los últimos años se han desarrollado investigaciones enfocadas a estudiar los procesos en los cuales la eliminación de azufre en las matrices carbonosas va acompañada de un incremento significativo en el área superficial alcanzada. Entre los procesos estudiados destaca principalmente, la lixiviación cáustica en fase fundida (MLC por sus siglas en ingles), el cual es un proceso desarrollado para descartar los azufres orgánicos a partir del carbón. Ityokumbul aplicó este proceso para coque de arenas bituminosas, donde mezclas de álcali y coque fueron tratadas a temperaturas de 300-400 °C y los productos sólidos fueron lavados con ácidos débiles, obteniéndose que el carbón activado que alcanzo la mayor área superficial de todos los sintetizados, registro el menor porcentaje de azufre <sup>[30]</sup>.

En base a los resultados obtenidos, el autor concluyó que existe una relación directamente proporcional entre el área superficial desarrollada y el porcentaje de azufre eliminado de la matriz carbonosa. Siendo observada una tendencia similar por Si



Hyun Lee y Cheong Choi, durante la síntesis de los carbones activados, a partir de un proceso de activación química con KOH <sup>[30]</sup>.

## II.7. Producción de carbones activados.

Existen dos procesos industriales empleados para la producción de carbones activados; activación física y activación química. El primer método de activación consiste en; modificación de la superficie del material precursor mediante un tratamiento térmico empleando atmósfera inerte, seguido de un tratamiento con agentes gasificantes tales como: dióxido de carbono <sup>[41]</sup> o vapor de agua, combinados o separados. Estos agentes “extraen” átomos de carbón de la estructura según las siguientes reacciones 1 y 2 <sup>[15]</sup>:



El segundo método de activación ó activación química, se fundamenta en realizar modificaciones sobre la superficie del precursor; durante el proceso de carbonización debido a la adición de reactivos no gaseosos <sup>[15]</sup>.

### II.7.1. Activación Física.

La activación física también denominada activación térmica o activación con gases, es un proceso de gasificación controlado, empleando un agente oxidante a elevadas temperaturas. Este proceso incluye, la carbonización (pirólisis) del precursor en una atmósfera inerte seguidas de la activación del carbonizado resultante con agentes de activación tales como: dióxido de carbono, vapor de agua o aire, cloro, vapor de azufre, dióxido de azufre, oxígeno molecular y amoníaco. Siendo los agentes más utilizados el dióxido de carbono y el vapor de agua <sup>[43]</sup>.



Las características de los carbones producidos por activación física dependen de: la temperatura de activación, precursor, agente oxidante y del grado de activación. De acuerdo con Faust y Aly <sup>[43]</sup>, los carbones activados a bajas temperaturas, (200 – 400) °C, desarrollarán familias de compuestos oxigenados del tipo ácidos. Tales carbones absorben bases en solución y son considerados hidrofílicos. Mientras que los carbones producidos a altas temperaturas, (800-1000) °C, desarrollarán familias de compuestos del tipo básico y absorben ácidos en solución <sup>[43]</sup>.

### **II.7.2. Activación Química**

La activación química, es un proceso en el cual la materia prima es tratada para modificar su estructura; mediante la mezcla con reactivos químicos a bajas temperaturas. Los agentes químicos generalmente empleados son:  $ZnCl_2$ ,  $KOH$ ,  $K_2CO_3$ ,  $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $MgCl_2$  y  $H_3PO_4$ , siendo los más comúnmente empleados son:  $ZnCl_2$ ,  $KOH$  y  $H_3PO_4$  <sup>[1, 13, 15, 25-40, 50-52]</sup>.

Una vez que el agente químico es mezclado con la materia prima, el producto resultante es generalmente carbonizado en un ambiente libre de aire a temperaturas entre (400-1000) °C. En este proceso, los agentes químicos interactúan con la superficie del carbón, pudiendo formar o no enlaces con los grupos funcionales existentes y desarrollar posteriormente la estructura de poro <sup>[21]</sup>. Culminado el tratamiento térmico, el producto carbonizado es lavado y algunos agentes activantes suelen recuperarse a través de este proceso, posteriormente el producto es secado y luego se somete en algunos casos a un proceso de molienda y se clasifica de acuerdo al tamaño de partícula. La Figura 5 sintetiza los pasos anteriormente descritos <sup>[21]</sup>.

Si la activación química es esencialmente considerada como una reacción entre el sólido precursor y el reactivo químico, entonces el método de mezcla, la concentración, la temperatura y el tiempo de activación son factores determinantes. En consecuencia,

el grado de activación alcanzado afectará significativamente las características de los carbones producidos [1,20,28-32].



Figura 5. Diagrama del proceso de activación química [21].

La activación química con cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ), fué el método más usado hasta 1970, especialmente para la activación de residuos de madera. Sin embargo, su uso se ha restringido mucho en la actualidad debido a los problemas ambientales que conlleva el uso del  $ZnCl_2$ . No obstante algunos países como China aún siguen usando este método, debido a su efectiva capacidad de activación [21].

La activación química con ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), prácticamente ha desplazado al  $ZnCl_2$  y los precursores usados en este tipo de activación son en su mayoría, residuos forestales (madera, conchas de coco, hueso de aceituna, etc.) [21]. La proporción  $H_3PO_4$ : precursor más empleada suele ser 1:5 (aunque proporciones diferentes dan lugar a carbones con distintas propiedades), el rendimiento en carbón activo suele ser del 50% [21]. Existen una gran variedad de investigaciones relacionadas con la producción de carbón activado, empleando este agente activante, entre las cuales destaca; el trabajo efectuado por Ramírez Zamora y col [4]; basado en la optimización del proceso de activación química de coque de petróleo con ácido fosfórico.



Los autores se enfocaron en las siguientes variables de estudio: relación másica ácido/coque, temperatura de precarbonización, temperatura y tiempo de activación. De acuerdo a sus resultados, las condiciones óptimas fueron relación másica de coque/ácido de 1:1, temperatura de precarbonización y activación de 200 y 900 °C respectivamente y tiempo de activación equivalente a media hora, con las cuales alcanzaron aumentar 10 veces el área del coque empleado como materia prima y demostraron su utilidad para la remoción de metales.

La activación química con KOH para la producción de carbón activado es la más reciente. En los años setenta, investigadores de la Corporación AMOCO, en los Estados Unidos de América, desarrollaron un proceso para la producción de carbón activado, de elevada área superficial. El proceso resultó ser costoso y sólo se producen cantidades limitadas de carbón activado para aplicaciones específicas <sup>[30]</sup>.

El empleo de este agente activante aplica a precursores tales como: coque de petróleo, carbón mineral y algunos tipos de materiales lignocelulósicos. Generalmente, en el proceso de activación, se mezcla el precursor con KOH en una relación en peso típica de KOH/coque igual a 4/1. El tratamiento térmico se lleva a cabo en atmósfera inerte, a temperaturas que varían entre 700 y 900 °C, siendo estas temperaturas más elevadas que las empleadas en la activación con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y ZnCl<sub>2</sub>. El producto obtenido posteriormente se lava con agua para eliminar las sales solubles y finalmente se seca y clasifica <sup>[30]</sup>.

Habitualmente el carbón que se obtiene por este método de activación es esencialmente microporoso con un elevado volumen de poro por encima de 2 cm<sup>3</sup>/g y un área superficial de hasta el orden de los 3000 m<sup>2</sup>/g <sup>[1, 16, 28]</sup>. En este aspecto, Rodríguez Reinoso y col <sup>[15]</sup> comprobaron que los carbones activados presentan un límite en el área superficial que pueden desarrollar, la cual de acuerdo a los cálculos realizados es igual a 2630 m<sup>2</sup>/g, siendo la misma una función de la relación KOH/coque,





disminuyendo cuando la relación se encuentra por encima de 8, debido a que a esta proporción se ha encontrado que predomina el ensanchamiento del poro <sup>[15,28]</sup>.

En la década de los noventa fueron realizadas diversas investigaciones relacionadas a la producción de carbón activado a partir de un método de activación química con KOH. En este sentido, DiPanfilo y Egiebor <sup>[5]</sup> en 1995, estudiaron el proceso de pirólisis y activación, empleando como materia prima para la producción de carbón activado las arenas bituminosas de Alberta en Canadá. El vapor de agua fue empleado como agente activante a presión atmosférica y a una temperatura igual a 850°C. Se evaluó el efecto de activación del KOH.

Los autores obtuvieron carbones activados con áreas superficiales en el orden de los 318 m<sup>2</sup>/g, una vez culminado el proceso de activación física con vapor de agua y química con KOH, durante un tiempo igual a 6 h. Mediante este trabajo se evidenció que el área superficial aumenta generalmente con el tiempo de activación, siendo sensible al rendimiento del producto carbonizado.

Adicionalmente, los autores encontraron que el tratamiento con hidróxido de potasio conduce a una mayor velocidad de activación, pero no conduce a una muy alta área o gran porosidad. En consecuencia, la producción de carbón activado a partir de coque proveniente de arenas bituminosas y mediante el proceso de activación con vapor, no requiere un catalizador adicional (KOH) para generar la estructura de poro requerida. Los resultados de este estudio indicaron que la adición de KOH al coque antes de la activación con vapor es contraproducente.

En ese mismo año en un estudio realizado por Ahmadpour y Do <sup>[38]</sup> encontraron que el parámetro más importante en la activación química con KOH fue el grado de impregnación con el álcali. Asimismo, demostraron que la activación química permite la producción de variedades de carbones con diversas distribuciones de tamaños de



poros. Por su parte, Otowa y col <sup>[28]</sup>, en 1997, realizaron un estudio utilizando proporciones de impregnación de KOH/coque de 1 a 10, obteniendo como resultado que el área superficial y el volumen total de poros aumentan proporcionalmente con el aumento de la proporción de KOH/coque hasta un valor cercano a 4. A esta relación los autores reportan un área superficial superior a los 3000m<sup>2</sup>/g.

Años más tarde, Kawano y col <sup>[33]</sup> en 2006, prepararon carbones a partir de coque de petróleo empleando KOH a diferentes temperaturas de activación entre (500-800) °C, variando la relación másica de KOH/precursor desde 2 hasta 5. Posteriormente, evaluaron el desempeño de los carbones activados producidos en la adsorción de agua, para aplicación de bombas de adsorción de calor.

Los autores determinaron en este estudio que todos los carbones preparados poseían una microporosidad bien desarrollada y que aumentaba a medida que se incrementaba la temperatura de activación y la proporción en peso de KOH/coque. Además, comprobaron que a una temperatura de activación de 500 °C, la cantidad de grupos funcionales acídicos en la superficie aumentó significativamente con la proporción de KOH/coque. En contraste, este efecto fue insignificante a 800 °C.

Recientemente, GONG Guo-zhuo y col <sup>[40]</sup> en 2009, investigaron la preparación de adsorbentes de carbón partiendo de carbón mineral hulla, empleando diferentes cantidades de KOH en el material precursor. Los resultados obtenidos mostraron que la distribución de tamaño de poro en los carbones activados fue regulada satisfactoriamente por modificación del método de activación con vapor, algunos de los cuales presentaron carácter mesoporoso.

Los autores concluyeron que el contenido del elemento potasio (K) en el carbonizado puede ser controlado conjuntamente por cambios de la cantidad de KOH adicionada al precursor y el lavado posterior con ácidos que regula a su vez el efecto catalítico

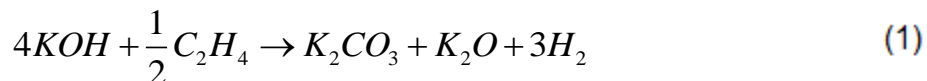


durante la activación con vapor. La capacidad de adsorción de los carbones activados obtenidos aumenta con el aumento de la cantidad de KOH y el tamaño de poros promedio.

A diferencia de los trabajos antes citados, en el trabajo de investigación realizado por Fierro y col <sup>[29]</sup> en 2007, fue empleado un precursor del tipo vegetal denominado "lignina Kraft" y como agentes activantes KOH e NaOH, los resultados derivados del estudio realizado indicaron que para ambos agentes el área superficial y el volumen total del poro incrementan con la proporción de impregnación, presentando así un máximo en su área superficial a una proporción de KOH/lignina igual a 3.

### II.7.2.1. Mecanismo de activación con KOH.

A pesar de que se han realizado una gran cantidad de trabajos en el área de la activación química para la obtención de carbones activados, los mecanismos del proceso de activación no se encuentran bien establecidos. Sin embargo, existen diversas propuestas del mecanismo de activación con KOH, que si bien es cierto no son exactamente iguales, gran parte de las proposiciones convergen en el mismo punto. Yamashita and Ouchi <sup>[52]</sup> estudiaron las interacciones del hidróxido alcalino con materiales carbonosos y establecieron una propuesta del mecanismo de activación, la cual involucra las reacciones que son mostradas a continuación:



Conforme a las reacciones planteadas las olefinas son estructuras necesariamente requeridas para reaccionar con KOH y producir  $K_2CO_3$  y  $K_2O$ . Las especies alcalinas sobre la superficie del precursor juegan un rol clave en la activación química. Por su



parte, Ehrburger y colaboradores <sup>[38]</sup>, estudiaron las reacciones físico-químicas durante la carbonización del precursor de carbón con agentes alcalinos (NaOH y KOH) y ellos concluyeron que hay tres reacciones principales que ocurren entre el hidróxido y el carbón. Estas son: la formación de carbonato, evolución de CO<sub>2</sub> y formación de CO. Una especie C-O-K formada en la superficie del carbón fue propuesta, la cual podría actuar como “sitios activos” en el proceso de gasificación del precursor de carbón.

Estudios realizados por Otowa y colaboradores <sup>[28]</sup>, confirmaron que en el mecanismo de activación, una considerable cantidad de carbonatos e hidrógeno son formados y solo se forma una pequeña cantidad de CO<sub>2</sub>. Así mismo, Ahmadpour y Do <sup>[38]</sup> realizaron un estudio de la activación química con KOH y formularon una propuesta del mecanismo de activación, en la cual establecieron que el potasio es el responsable para la creación de poros en la partícula de carbón. De igual forma, Fierro y col <sup>[25]</sup> más recientemente, establecieron que el K penetra profundamente en la estructura del carbón y desarrolla un gran número de pequeños poros, lo cual trae como consecuencia la obtención de áreas superficiales sumamente elevadas, en el orden de los 2000 m<sup>2</sup>/g.

## **II.8. Combinación de activación física y activación química.**

Recientemente, se ha prestado una considerable atención a la producción de carbones activados empleando una combinación de activación física y química, la combinación de estos procesos conduce a carbones activados de propiedades superficiales específicas <sup>[1,5,36,50]</sup>. En un trabajo realizado por El Qada y col <sup>[43]</sup>, se reportó un estudio realizado por Gañan, mediante el cual obtuvieron que la alta porosidad de los carbones preparados a partir de carbones bituminosos fue obtenida por combinación de estos métodos de activación. Estos autores específicamente realizaron un proceso de impregnación con KOH seguida por la carbonización en atmósfera de nitrógeno, para posteriormente tratar las muestras en atmósfera de aire, obteniendo superficies hasta



de 2300 m<sup>2</sup>/g y volúmenes totales de poro muy desarrollados. Asimismo, los autores determinaron que mediante la combinación de estos dos métodos se pueden preparar carbones activados con propiedades texturales y grupos funcionales presentes en su superficie química, que no pueden ser obtenidos mediante la aplicación de estos procesos de activación por separado<sup>[43]</sup>.

### **II.9. Influencia del gas**

El tratamiento en atmósfera de nitrógeno elimina los grupos funcionales que contienen oxígeno de la superficie del carbón activado y se generan sitios sumamente reactivos. La re-exposición de tales carbones a la atmósfera resulta en la adsorción de oxígeno y la consecuente pérdida de propiedades básicas e hidrofóbicas. Sin embargo, Menéndez y col<sup>[23]</sup> recientemente mostraron que el tratamiento en caliente de precursores de carbón en atmósfera de hidrógeno produce átomos de carbono relativamente estables en los bordes de las plaquetas de grafito que ya no contienen pares de electrones desapareados. En consecuencia, la re-adsorción de oxígeno sobre los carbones activados, fue ampliamente reducida comparado con los carbones tratados en caliente con nitrógeno.

El uso de amoníaco también ha sido explorado por estos mismos investigadores con la finalidad de obtener carbones activados con características básicas. Aparte de la eliminación de los grupos funcionales que contienen oxígeno durante el tratamiento en esta atmósfera, ocurre la incorporación de fracciones nitrogenadas básicas tales como estructuras del tipo piridina.

### **II.10. Relación de los tipos de activación y los precursores empleados con la porosidad alcanzada de los carbones.**



Hoy en día los usos de los carbones activados se hacen más específicos, por lo cual se requiere un mejor control de la distribución de tamaños de poro. Para preparar carbones activados con una microporosidad homogénea y controlada se puede usar una de las dos estrategias siguientes: selección estricta del precursor, principalmente de tipo polimérico (poliamida, cloruro de polivinilo, resinas, etc.) con activación controlada física (térmica); o empleo de precursores más convencionales, como materiales lignocelulósicos (conchas de coco y almendras, huesos de aceitunas, melocotones, entre otros) empleando métodos de activación químicos <sup>[42]</sup>.

Investigaciones anteriores han demostrado que la mesoporosidad y macroporosidad en los carbones activados fabricados a partir de materiales lignocelulósicos refleja el origen botánico del precursor, mientras que la microporosidad es desarrollada a lo largo de la activación con los gases (principalmente vapor o dióxido de carbono) <sup>[42]</sup>.

Una típica composición química de materiales lignocelulósicos podría ser tomado como: 48% C, 6% H, 45% O y 1% de inorgánicos. Debido a que la transformación del material precursor requiere la eliminación de oxígeno e hidrógeno, el grado de conversión a carbón (producción del carbonizado) puede variar extensamente como una función de la cantidad de carbón que está siendo eliminada junto con el oxígeno e hidrógeno en forma de CO<sub>x</sub> o hidrocarburos <sup>[42]</sup>.

La degradación principal de los precursores toma lugar a un intervalo de temperatura de 200-350 °C, con evolución de H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, aldehídos, etc, mientras que la destilación de hidrocarburos pesados toma lugar en un intervalo de temperatura igual a 350-500°C. Pasado este valor de temperatura existe poca pérdida de peso, lo cual indica que la estructura básica ya está formada. En consecuencia, si la activación química es usada, se debe esperar que la reacción involucrada sea casi completa en un intervalo de temperatura entre 450-600 °C <sup>[42]</sup>.



Existe evidencia de una contracción de los precursores lignocelulósicos a lo largo del proceso de carbonización. Estudios llevados a cabo con conchas de almendra muestran que la pérdida del 75% del peso, está acompañada por una contracción de alrededor de 30% de volumen. Este cambio de dimensiones durante la etapa de carbonización se hace menos evidente en los procesos de activación química, ya que el reactivo se encuentra incorporado dentro del interior de las partículas e inhibe la contracción esperada con el aumento de la temperatura. Esto significa que el reactivo puede actuar como plantilla para la creación de microporosidad <sup>[42]</sup>.

### **II.11. Craqueo catalítico en lecho fluidizado.**

Las unidades de craqueo catalítico de lecho fluido tienen una sección de catálisis (elevador, reactor y regenerador) y una sección de fraccionamiento, las cuales trabajan conjuntamente como una unidad de proceso integrada. El proceso de craqueo catalítico fluidizado (FCC), utiliza un catalizador finamente pulverizado, suspendido en vapor o gas de petróleo, que actúa como un líquido <sup>[48]</sup>.

Mediante este proceso se obtienen corrientes livianas, tales como; gas, naftas, gasóleo ligero, entre otros. Asimismo, estas corrientes poseen entre su composición compuestos contaminantes que contienen azufre tal es el caso de tiofeno, compuestos que contienen nitrógeno como la piridina y también están presentes compuestos oxigenados <sup>[48]</sup>.

En ocasiones el contenido de elementos presentes de azufre y nitrógeno no cumple con las regulaciones ambientales en los países destino, de allí la importancia de postratar los combustibles hasta alcanzar la especificación requerida. De aquí surge la idea de realizar este trabajo de investigación <sup>[48]</sup>.



## **II.12. Normativas acerca de las regulaciones ambientales de los productos obtenidos en los procesos de refinación de petróleo.**

- **TIER II**

La Tier II, promulgada en 1999, estableció normas de emisión al combustible para vehículos de pasajeros y requirió una reducción en el azufre de la gasolina a un nivel promedio de 30 ppm. Los vehículos deben cumplir todas las normas de emisión en cualquiera de los grupos de reglas disponibles. Las normas de emisión de gases contaminantes al ambiente están programadas para entrar en vigor paulatinamente, con aplicación completa desde el año 2009. Las normas que limitan el contenido de azufre en la gasolina también entraron en vigor en este período <sup>[53]</sup>.

Los niveles actuales de azufre en Estados Unidos mantienen un promedio entre 300 y 350 ppm en la gasolina y están limitados a 500 ppm para el diesel. Las regulaciones recientes han requerido reducciones significativas en los niveles de azufre para ambos combustibles, de tal forma que se puedan cumplir las normas de emisión más estrictas tanto para vehículos de pasajeros como de carga pesada <sup>[53]</sup>.

- **Euro 5 y 6**

En marzo de 2001 la Comisión lanzó el programa << Aire puro para Europa >> (CAFE; por sus siglas en inglés; Clean Air for Europe). Como resultado de este programa se ha adoptado una estrategia temática sobre la contaminación atmosférica. Una de las conclusiones es que es necesario seguir reduciendo las emisiones del sector del transporte (transporte aéreo, marítimo y terrestre), de los hogares y de los sectores energético, agrícola e industrial para poder alcanzar los objetivos de la Unión Europea





(UE) en materia de calidad del aire. En este contexto la reducción de las emisiones de los vehículos debe abordarse como parte de una estrategia global. Las normas Euro 5 y Euro 6 son una de las medidas encaminadas a reducir las emisiones de partículas y precursores de ozono como los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos <sup>[54]</sup>. La Tabla 3 presenta un resumen de las regulaciones existentes y de los incentivos para combustibles de bajo azufre en varios países <sup>[54]</sup>.

En base a las normativas antes expuestas, cumplir las regulaciones ambientales genera cambios de la demanda de productos derivados del petróleo, ocasionando mayores inversiones en las refinerías para adecuar los diferentes procesos y de esta manera alcanzar las calidades deseadas por los diferentes mercados internacionales. Venezuela por su parte tendrá que adaptarse para seguir colocando sus productos.

**Tabla 3.** Regulaciones de azufre para la gasolina y diesel <sup>[54]</sup>.

País	Regulación	Año	Límite de azufre (ppm)
Latinoamérica	Gasolina	2005	1000-400
	Diesel	2005	5000-2000
El Caribe	Gasolina	2005	150
	Diesel	2005	350
E.U.A	Tier II –gasolina	2006	30 promedio
	Vehículos pesados –diesel	2006	15
	Vehículos y maquinaria estacionarios-diesel	Propuesto para 2007-2010	15
Unión Europea	Euro 4	2005	50
	Euro 5 Y 6(Enmienda 98/70/EC)	2009	10
	Incentivos en Bélgica, Dinamarca, Finlandia, Alemania, Países Bajos, Suecia, Suiza y el Reino Unido para la introducción temprana de combustibles de bajo y ultra bajo azufre.	2009	10- 50



### **III. OBJETIVOS.**

#### **III. Objetivo general.**

Desarrollar un adsorbente de carbón a partir de coque de petróleo, empleando un método de activación química, para purificación de una corriente de refinería.

#### **III. Objetivos específicos.**

- Preparar carbones activados, partiendo de coque de petróleo mediante un proceso de activación química, empleando como agente activante KOH.
- Caracterizar mediante la aplicación de la técnica de adsorción de N<sub>2</sub>; en términos de su área, área microporosa, volumen total de poro, volumen microporoso y tamaño de poros promedio.
- Evaluar la capacidad de adsorción de los carbones sintetizados, para la captura de moléculas nitrogenadas y azufradas, a partir de soluciones de moléculas modelo.
- Evaluar la capacidad de adsorción de los carbones activados preparados; de moléculas sulfuradas presentes en un corte de refinería proveniente del proceso de FCC.
- Comparar la capacidad de adsorción de componentes contaminantes de los carbones preparados, a partir de coque de petróleo respecto a un carbón activado comercial.



## IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

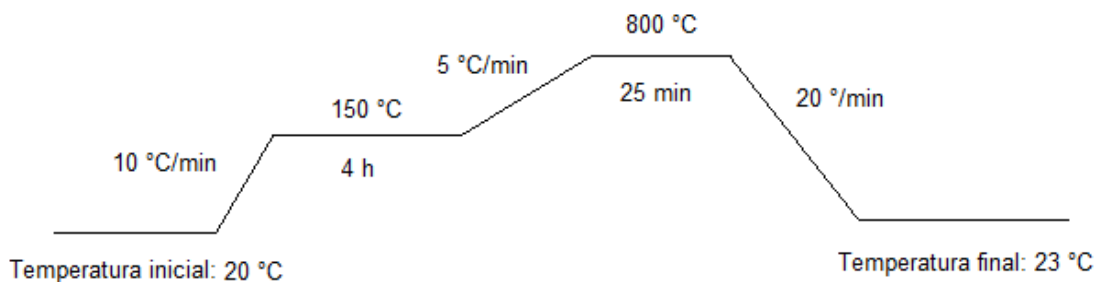
### IV.1. Análisis termogravimétrico (TGA).

Inicialmente se planteo la utilización de dos precursores (conchas de coco y coque de petróleo) para la preparación de los carbones activados. Con el objetivo de evaluar el comportamiento térmico de estos precursores al ser impregnados con KOH, se realizaron análisis termogravimétricos, empleando una termobalanza de marca SDT Q600 operada a presión atmosférica bajo un flujo de argón de 100 mL/min, acoplada con un analizador de gases. Ambos materiales fueron analizados empleando una rampa de 20°C/min hasta alcanzar los 800 °C.

### IV.2. Preparación de los carbones activados.

La preparación de los carbones activados (CA) se llevó a cabo mediante un método de activación química con KOH, empleando dos métodos de mezcla. En el primero se mezclaron diferentes volúmenes de una solución concentrada de KOH al 41%p/v con una proporción fija de coque a tratar, igual a 20 g. En el segundo método se mezcló directamente en diferentes proporciones pastillas de KOH al 82% de pureza con el coque de petróleo en una proporción igual a 20 g y se agregó una cantidad de agua mínima, la cual variaba con la proporción de KOH, de manera tal que la concentración final de KOH en cada una de las proporciones fuera constante y equivalente al 80%. Esta mínima cantidad de agua fue añadida con el objetivo de que la mezcla se tornará más homogénea, no se realizó secado previo antes de someter a la mezcla a la etapa de carbonización. El primer método fue denominado “impregnación” (MI), mientras que el segundo fue denominado “mezcla mecánica” (MM). Para ambos métodos la proporción de KOH/coque fue variada, desde 1/1 hasta 4/1.

Posteriormente, los coques mezclados con KOH, se colocaron en una mufla y se sometieron a un proceso de carbonización de acuerdo a la rampa de calentamiento mostrada en la Figura 6. Este proceso fue llevado a cabo en una atmósfera de nitrógeno igual a 70 mL/min.



**Figura 6.** Rampa de calentamiento del proceso de carbonización.

Se empleó una temperatura de 150 °C durante un tiempo igual a 4 horas, con la finalidad de eliminar todos los compuestos volátiles presente en el coque. Luego, fueron sometidos a una temperatura de activación de 800 °C durante 25 min, con una rampa de 5°C/min, parámetros similares a los empleados por Wu y col en 2004<sup>[1]</sup>.

Los productos obtenidos del proceso de carbonización fueron lavados secuencialmente, primero con HCl 0,5 M; después con agua destilada caliente y finalmente con agua destilada a una temperatura de 25°C, hasta un valor de pH del filtrado cercano a 6, durante este proceso los carbones activados fueron filtrados por succión. Posteriormente, se sometieron a un proceso de secado, para ello se colocaron en una estufa a una temperatura de 150 °C por un tiempo igual a 4 horas.

Finalmente, realizando el procedimiento antes citado, se variaron la temperatura de activación y el flujo de nitrógeno, manteniendo la proporción (KOH/coque) y la rampa de calentamiento constantes, con el objetivo de determinar los efectos de estos parámetros, en las propiedades obtenidas de los carbones activados.



### IV.3. Análisis Elemental.

Los elementos químicos presentes en el coque de petróleo empleado en este estudio fueron determinados por análisis elemental, empleando un equipo "LECO CS 600". La determinación se realizó mediante el empleo de dos aceleradores de partículas denominados LECOCEL II e "Iron Chip", los cuales son a base de wolframio e hierro respectivamente, estos fueron mezclados con el material que se deseaba analizar y posteriormente fueron sometidos a un proceso de combustión, obteniéndose los porcentajes de C y S.

### IV. 4.Rendimiento de los carbones activados.

El rendimiento de los carbones activados obtenidos por los diferentes métodos, proporciones de impregnación, temperatura de activación y flujo de nitrógeno fueron calculados, haciendo uso de la siguiente expresión:

$$\% R = \frac{mf}{mi} \times 100 \quad (1)$$

En donde:

- mf= masa final del carbón activado obtenido después del proceso de lavado y secado.
- mi= masa inicial del coque de petróleo constante =  $20 \pm 0,1$ (g).

### IV.5.Caracterización de los carbones activados.

Con el objetivo de conocer su morfología y superficie química, los carbones activados obtenidos del proceso de activación química fueron caracterizados por las siguientes técnicas.



#### IV.5.1. Propiedades texturales.

El área superficial específica y el volumen total de poros de todos los materiales obtenidos se estimaron a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, registradas en un equipo Micromeritics modelo TriStar. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 300 °C, por un período de 12 h. La estimación del área superficial se realizó utilizando el método BET. El volumen total de poros fue calculado utilizando la regla de Gurvitsch que establece que el gas adsorbido a presiones cercanas a la saturación puede calcularse como el volumen de líquido del gas adsorbido. El volumen total de microporos fue estimado mediante el método t-plot, aplicando la Ecuación Harkins y Jura (3).

$$t = (13,99 / (0,034 - \log p / p_s))^{1/2} \quad (2)$$

Los tamaño de partícula de todos los carbones activados fueron determinados empleando un analizador de distribución de tamaño de partícula mediante difracción de luz láser marca HORIBA, modelo LA-950 V2.

#### IV.5.2. Microscopia electrónica de barrido.

La microscopia electrónica de barrido es otra técnica que fue utilizada para la caracterización de los CA.

El microscopio utilizado para observar la morfología de los carbones activados es de la marca Philips, modelo XL30. Los CA preparados son conductores sin embargo estos fueron recubiertos con oro para eliminar el exceso de carga en las muestras.



### IV.5.3. Análisis cuantitativo de los grupos funcionales presentes en la superficie.

Se cuantificaron mediante el método de titulación de BOEHM <sup>[55]</sup>, las familias de compuestos, tales como: ácidos carboxílicos (R-COOH), lactonas (R-OCO) y fenoles (R-OH), para ello se procedió inicialmente a estandarizar las soluciones que fueron empleadas en el proceso de titulación, como es descrito a continuación:

#### IV.5.3.1. Estandarización del KOH.

- Se titularon 200 mL de agua destilada, la cual fue empleada como blanco.
- Se pesaron 0,107 g de ftalato de potasio y se agregaron 100 mL de agua libre de CO<sub>2</sub>. (Se realizó este procedimiento por duplicado).
- Se titularon con una solución de KOH al 5%, hasta alcanzar el punto de equivalencia, el cual fue cercano a un pH=7 y este fue determinado haciendo uso de un equipo de titulación potenciométrica marca KEN APB 510 20B, modelo AT-510.
- Se calculó la M (mol/L) del KOH, haciendo uso de la siguiente expresión:

$$M_{KOH} (mol / L) = \frac{m_{ftalato\ de\ potasio} (g)}{0,20423\ g / mol \times (V_{gastado\ KOH} - V_{blanco})L} \quad (3)$$

#### IV.5.3.2. Estandarización del HCl.

- Se titularon 200 mL de agua destilada, la cual fue empleada como blanco.
- Se tomaron 10 mL del KOH estandarizado y se agregaron 100 mL de agua libre de CO<sub>2</sub>.
- Finalmente, se tituló la solución con HCl, hasta alcanzar el punto de equivalencia.
- Se calculó la M (mol/L) del HCl, haciendo uso de la siguiente expresión:



$$M_{HCl} (mol / L) = \frac{M \times V_{KOH}}{(V_{gastado HCl} - V_{blanco})}$$

Una vez estandarizadas las soluciones, se procedió a realizar la cuantificación de (4) los ácidos carboxílicos, lactonas y alcoholes, de la siguiente manera: se colocaron 0,5 g de carbón activado en tres fioles diferentes. Luego, se adicionaron a cada balones erlenmeyer por separado, 50 mL de NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y NaHCO<sub>3</sub>, los cuales de acuerdo a los resultados obtenidos de la estandarización con HCl, presentaron las siguientes concentraciones: 0,088 M; 0,018 M y 0,084 M respectivamente.

Posteriormente, se agitaron vigorosamente durante un tiempo igual a 24 h. Una vez culminado el tiempo de agitación establecido, se filtraron cada una de las mezclas y se tomó una alícuota de 10 mL de cada uno de los filtrados proveniente del contacto de las bases con el adsorbente de carbón. Finalmente, la cantidad remanente de cada una de las bases empleadas, fue titulada con HCl al 0,106 M, empleando un equipo de titulación potenciométrica marca KEN APB 510 20B, modelo AT-510. El montaje de cada muestra fue realizado por duplicado con respecto a cada base empleada.

Las familias de compuestos de oxígeno en la superficie del carbón activado, fueron cuantificados asumiendo el siguiente comportamiento de reactividad para cada agente como se describe a continuación: NaOH reacciona con los grupos R-OH, R-COOH y R-OCO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> reacciona con R-COOH y R-OCO y el NaHCO<sub>3</sub> sólo reaccionará con R-COOH. La expresión empleada para realizar tal determinación varía con el método de titulación de BOEHM, en este caso, la ecuación empleada es la que se muestra a continuación:

$$n_{csf} = [B]V_B - [HCl]V_{HCl} \frac{V_B}{V_a} \quad (5)$$





En donde:

- $n_{\text{csf}}$ = número de moles de las familias de compuestos de oxígeno sobre la superficie del carbón que reaccionan con la base durante el paso de mezcla.
- $[B]$ = concentración de la base que reacciona con los grupos funcionales
- $V_B$ =volumen de la base que reacciona con las familias de compuestos de oxígeno presentes en la superficie del carbón.
- $[HCl]$ = concentración de ácido clorhídrico adicionado a la alícuota tomada a partir de la muestra original.
- $V_{HCl}$ =volumen de ácido clorhídrico adicionado a la alícuota tomada a partir de la muestra original.
- $V_a$ = volumen de la alícuota tomada de  $V_B$ .

#### **IV.6. Evaluación de la capacidad de adsorción de los carbones activados producidos.**

Con el objetivo de determinar la capacidad de adsorción de componentes contaminantes (tiofeno y piridina,) presentes en una nafta del proceso de FCC, se empleó un carbón activado de origen comercial y los carbones activados obtenidos que presentaron las mayores áreas superficiales. Esta fase experimental estuvo constituida en dos partes:

**Parte A.-** Con la finalidad de cuantificar la cantidad de tiofeno y piridina fue necesario construir las curvas de calibración correspondientes, de acuerdo al siguiente procedimiento:

- Se realizaron pruebas de solubilidad con el objetivo de determinar los solventes a ser empleados en la preparación de las soluciones teniendo como criterio en la

elección del mismo: disponibilidad, toxicidad y ausencia de heteroátomos de nitrógeno y azufre en el solvente.

- Una vez escogido el solvente, se determinaron las longitudes de onda del tiofeno y la piridina empleando un espectrómetro UV-Visible. Marca Perkin Elmer de doble haz.
- Se optimizaron los parámetros más importantes a ser empleados en la técnica de análisis mediante inyección en flujo (caudal del portador y volumen de inyección) para ser posteriormente aplicados en la construcción de la curva de calibración de tiofeno y piridina.
- Se prepararon los patrones de tiofeno en un intervalo de concentración de (0,5 a 8) % y la piridina en un intervalo de (0,5 a 5) %.
- Posteriormente, se construyeron las curvas de calibración correspondientes, empleando un equipo de HPLC, Agilent, modelo 1200. La Figura 7 muestra los componentes presentes en el sistema empleado:

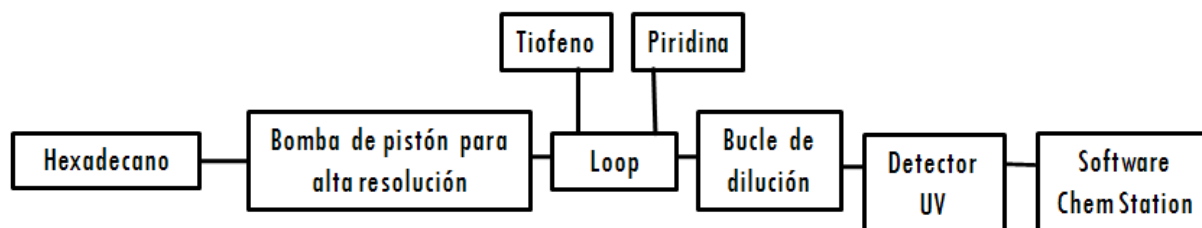


Figura 7. Componentes presentes en el sistema FIA empleado.

### Adsorción de moléculas modelo.

- Se prepararon soluciones al 4% de tiofeno y 3% de piridina. Se verificaron las concentraciones mediante las curvas de calibración previamente realizadas.
- Se colocaron 10 mL de las soluciones preparadas en diferentes digestores, posteriormente se añadió el 2% p/v de carbón activado.



- Se realizó con cada uno de los adsorbentes por triplicado y se mantuvo un proceso de agitación magnética. El tiempo de agitación varió desde 3 a 6 h.
- Transcurrido el tiempo correspondiente, se procedió a filtrar por gravedad cada una de las soluciones contenidas en los digestores. Finalmente, a cada filtrado obtenido, se le midió la concentración de los componentes presentes, mediante la técnica de análisis por inyección en flujo, empleando un detector de UV.

### **Parte B.-** Captura de azufre en una nafta de FCC.

Una vez establecida la capacidad de adsorción de moléculas modelo (tiofeno y piridina) del carbón activado comercial y de los carbones activados preparados, se procedió a determinar la capacidad de adsorción de azufre en un corte de refinería real, la corriente escogida fue una nafta proveniente del proceso de FCC. Para ello se procedió de la siguiente forma:

- Fueron tomados 10 mL de la corriente y se agregó 2% en peso de adsorbente con respecto a la carga inicial. Se realizó este procedimiento por triplicado para los carbones activados sintetizados seleccionados y para un carbón activado disponible comercialmente. Luego se agitaron por un tiempo de 3 h.
- Finalizado el tiempo, se filtraron por gravedad cada una de las muestras y se determinó la concentración de azufre final empleando un equipo FRX de alta potencia (4 kW), marca PANALYTICA, modelo AXIOS-PETRO.
- Posteriormente, se realizó el mismo procedimiento experimental ya descrito, esta vez variando el tiempo de agitación magnética a 6 h y 24 h para estimar si la adsorción variaba con el tiempo de contacto.
- Finalmente, se comparó la capacidad de adsorción de los carbones activados preparados y un carbón activado comercial.



## V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En trabajos previos realizados por personal de PDVSA-Intevep, se determinó que el carbón producido a partir de conchas de coco, permitía la captura de moléculas de asfaltenos y resinas presentes en muestras de residuos de vacío diluidas en tolueno. Dicha muestra registró un área superficial superior a los 1200 m<sup>2</sup>/g y fue sintetizada a partir de un método de activación química <sup>[56]</sup>.

En virtud de lo antes expuesto, se deseaba incluir esta muestra como material inicial de referencia, para comparar el desempeño de los nuevos sólidos adsorbentes preparados a partir de coque de petróleo. No obstante, se descartó esta idea, considerando que no es posible industrializar esta síntesis por la baja disponibilidad de materia prima, a lo cual se le suma el bajo rendimiento del producto que se obtiene.

La Figura 8 evidencia el enunciado citado, ya que mediante el análisis termogravimétrico realizado de las conchas de coco impregnadas con KOH, se registró una pérdida de peso del 80% hasta una temperatura de 425 °C, la cual podría corresponder con la eliminación de H<sub>2</sub>O y gases como CO<sub>2</sub>, CO, NO y CH<sub>4</sub>, obteniendo un rendimiento bajo del producto carbonizado, cercano al 20%.

Con el objetivo de comparar el comportamiento térmico de las conchas de coco impregnadas con KOH, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) del coque de petróleo impregnado con dicho agente, el cual corresponde con el termograma mostrado la Figura 9. El precursor impregnado registró una pérdida de peso de alrededor de 40% hasta los 230 °C, la misma podría corresponder a la eliminación de agua y gases, tales como: CO<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> principalmente.

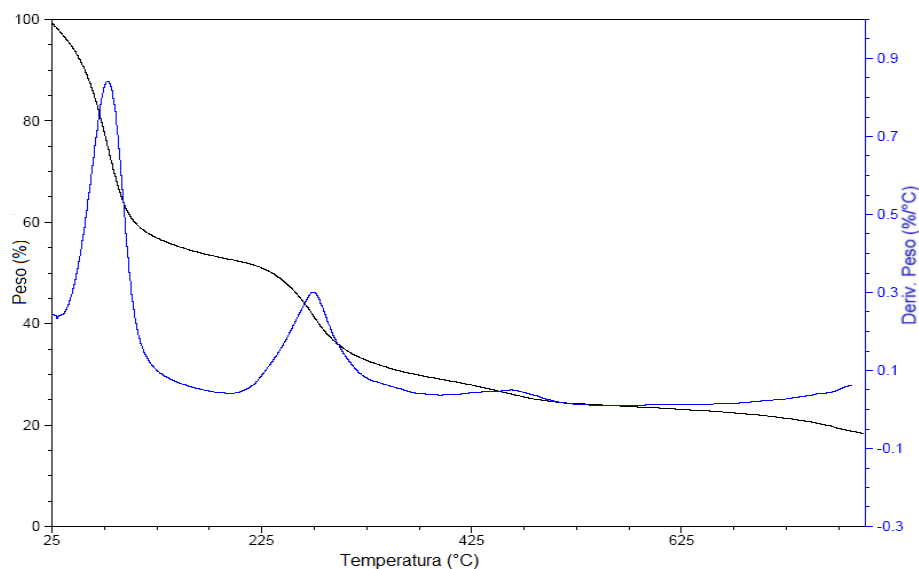


Figura 8. Termograma de las conchas de coco impregnadas con KOH en atmosfera de argón.

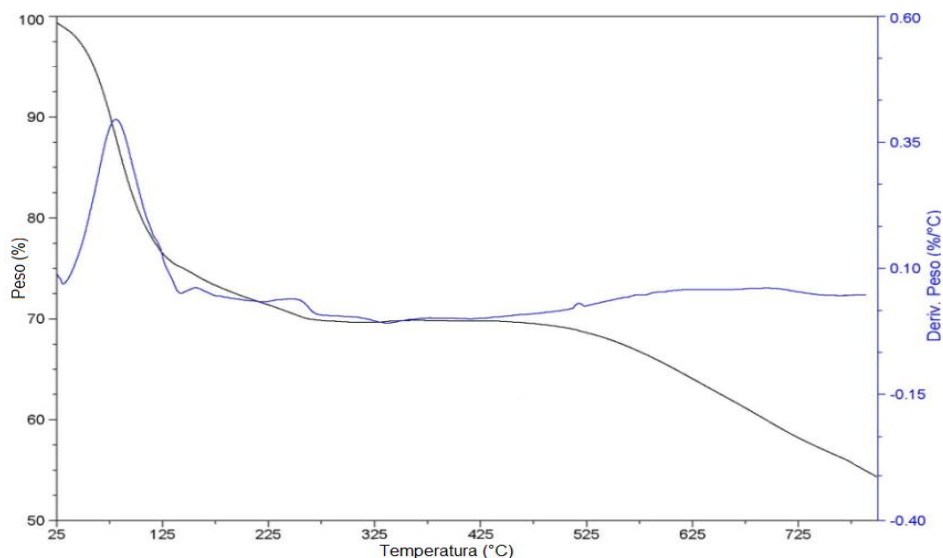


Figura 9. Termograma de coque de petróleo impregnado con KOH en atmósfera de argón.

En el intervalo de temperatura desde 230 hasta 475°C aproximadamente, el material es estable térmicamente. Luego, a partir de 475 °C y hasta alcanzar los 800°C, se evidenció una pérdida adicional de 20% aproximadamente, la cual nuevamente podría haber correspondido a la carbonización del material y al rompimiento de diferentes enlaces en la matriz carbonosa, con desprendimiento de estas moléculas en forma gas.



Cuhadaroglu y Aydemir <sup>[16]</sup> reportaron que la pérdida de peso observada por encima de 400°C corresponde a una etapa de pérdida de hidrógeno. Los autores postulan el desplazamiento de grupos –H enlazados a la estructura del carbón con grupos –OK.

Finalmente, se obtuvo una pérdida de peso menor respecto a la registrada para las conchas de coco impregnadas con KOH a las mismas condiciones, lo cual se tradujo en un alto rendimiento de producto carbonizado. En consecuencia, se descartó el empleo de conchas de coco como material de partida para la preparación de carbones activados, ya que para la aplicación que deseamos emplear el adsorbente sería igual de apropiado un carbón activado obtenido a partir de un precursor vegetal o mineral.

El presente trabajo de investigación se refiere al desarrollo de adsorbentes de carbón a partir de coque de petróleo y su posterior uso para la purificación de soluciones orgánicas empleando moléculas modelo de azufre y nitrógeno. Finalmente, se mostrará el desempeño de los adsorbentes preparados respecto a un carbón activado comercial, para la captura de moléculas azufradas de una nafta obtenida del proceso de FCC.

#### **A) Desarrollo de adsorbentes.**

La preparación de los carbones activados a partir de coque de petróleo se llevó a cabo bajo diferentes condiciones de activación. Los efectos de los diferentes parámetros tales como: método de mezcla, proporción KOH/coque (R), temperatura de activación (Ta) y flujo de nitrógeno ( $Q_{N_2}$ ) son discutidos, mostrando resultados de isothermas de adsorción de  $N_2$ , tamaño de partícula, porcentaje de azufre perdido y rendimiento.

- **Efecto del método de mezcla y proporción de impregnación.**

Se prepararon carbones activados a partir de coque de petróleo, empleando dos métodos de mezcla distintos. En la Tabla 4 se muestran las propiedades texturales del precursor empleado antes de efectuar el proceso de activación. Como podemos

observar en las Tablas 5 y 6, de acuerdo a los resultados derivados de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub>, se logró aumentar significativamente la estructura porosa de las muestras empleando el método de activación propuesto. Las isotermas de adsorción predominantes en los carbones producidos fueron representadas y serán discutidas más adelante.

**Tabla 4.** Propiedades texturales del precursor empleado para la producción de los carbones activados mediante la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub>.

As (m <sup>2</sup> /g)	Am(m <sup>2</sup> /g)	V <sub>TP</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Vm(cm <sup>3</sup> /g)	Vmeso (cm <sup>3</sup> /g)	Tp(Å)
1	0,8058	0,0025	0,0004	0,0021	-

**Tabla 5.** Propiedades texturales determinadas mediante la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> de los carbones activados preparados bajo el método de impregnación a una Ta=800°C y QN<sub>2</sub>=70mL/min.

R	As (m <sup>2</sup> /g)	Am(m <sup>2</sup> /g)	V <sub>TP</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Vm(cm <sup>3</sup> /g)	Vmeso (cm <sup>3</sup> /g)	Tp(Å)
1/1.	70	-	-	-	-	-
2/1.	431	410	0,226	0,180	0,046	50
3/1.	218	206	0,136	0,094	0,039	64
4/1.	867	851	0,406	0,358	0,048	51

**Tabla 6.** Propiedades texturales determinadas mediante la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> de los carbones activados preparados bajo el método de mezcla mecánica a una Ta=800°C y QN<sub>2</sub>=70mL/min.

R	As(m <sup>2</sup> /g)	Am(m <sup>2</sup> /g)	V <sub>TP</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Vm(cm <sup>3</sup> /g)	Vmeso (cm <sup>3</sup> /g)	Tp (Å)
1/1.	557	543	0,288	0,245	0,043	48
2/1.	1.350	1.337	0,594	0,551	0,040	55
3/1.	1.475	1.461	0,663	0,618	0,045	46
4/1.	1.877	1.853	0,861	0,792	0,068	49

En donde:

- R=proporción KOH/coque.
- As=Superficie obtenida por BET.



- $A_m$ = Área de microporos obtenida por el método t-plot.
- $V_{TP}$ = Volumen total de poro por el método t-plot.
- $V_m$ = Volumen de microporo obtenido por el método t-plot.
- $V_{meso}$ = Volumen de mesoporo obtenido por el método BJH.
- $T_p$ = Tamaño de poro promedio obtenido por el proceso de desorción empleando el método BJH.

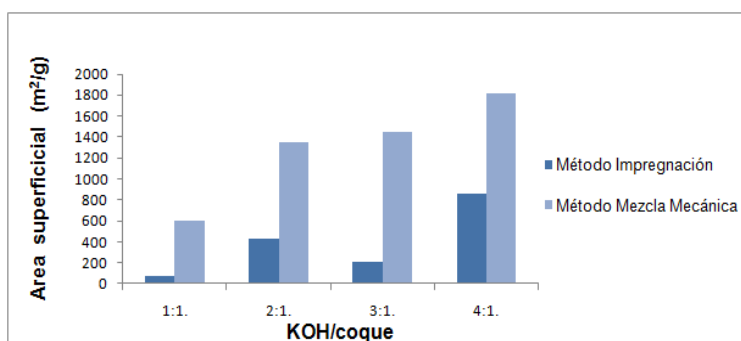
Detallando los resultados, se determinó que para todas las proporciones de (KOH/coque) se obtuvieron mayores superficies mediante el método de “mezcla mecánica” que por el método de “impregnación”. La misma tendencia de incremento fue observada para los volúmenes totales de poro y volúmenes microporos. Adicionalmente, el tamaño de poro promedio presentó variaciones en el intervalo comprendido de 50 a 64 Å, para el método de impregnación y de 46 a 55 Å para el método de mezcla mecánica. El mayor tamaño de poro fue igual a 64 Å, el cual se corresponde con una baja mesoporosidad.

En un estudio realizado por Ahmadpour y Do <sup>[28]</sup>, se comprobó que la diferencia del área obtenida mediante ambos métodos es menos pronunciada cuando se emplea como agente activante KOH, debido al mecanismo de reacción involucrado en el proceso de activación. No obstante, las altas superficies generadas mediante el método de mezcla mecánica pudieran ser atribuidas a las concentraciones de KOH empleadas, ya que se utilizó una proporción cercana al 80 %p/v, siendo casi el doble de la concentración empleada durante el método de impregnación, la cual fue 41 %p/v. En consecuencia, se puede inferir que este parámetro ejerce una importante influencia, en el proceso de activación realizado con dicho agente activante.

Los dos métodos de mezcla empleados para la preparación de los carbones activados registraron diferencias significativas en cuanto al área alcanzada al aumentar la relación (KOH/coque), estas diferencias son representadas en la Figura 10. En la misma se puede observar que tanto para el método de impregnación como para el de mezcla mecánica se evidencia un aumento del área a medida que se incrementa la proporción



del agente activante, mostrando un valor máximo a una proporción de KOH/coque igual a 4. No obstante, es importante destacar que la superficie obtenida a una proporción 3/1 mediante el método de impregnación no siguió la tendencia antes citada, ya que como se puede observar en la Figura 10, el área disminuye en comparación con la obtenida a una proporción 2/1. No se estableció una explicación apropiada que justificara el área obtenida a esta proporción, debido a que es un proceso en el cual intervienen muchos parámetros y por lo tanto resulta complejo afirmar cual fue el parámetro responsable del resultado obtenido.



**Figura 10.** Variación del área superficial con la relación (KOH/coque), para los dos métodos de mezcla empleados.

Es importante destacar en este punto, que la relación (KOH/coque) es considerada por diversos autores <sup>[15, 28,31]</sup> el parámetro más importante en el proceso de activación química, siendo determinante en particular para la preparación de carbones activados con altas áreas.

Algunos autores <sup>[33,52]</sup> postulan que la obtención de carbones activados con áreas superficiales muy desarrolladas a partir de una activación con KOH, podría ser atribuida a la formación del metal potasio (K) durante el proceso de activación; siendo dicho elemento responsable de la creación de los poros en la partícula de carbón, debido a que puede penetrar profundamente en la estructura del carbón y desarrollar un gran



número de microporos, lo cual trae como consecuencia la obtención de áreas sumamente altas.

Otros autores <sup>[14,28,20]</sup> señalan que la formación de poros no puede ser únicamente atribuido al mecanismo de activación con KOH, durante el proceso de activación, postulan que el desarrollo de áreas elevadas pueden originarse por diversos pasos llevados a cabo durante la síntesis, algunos de los cuales serán considerados a continuación:

La exclusión de las sales de potasio, el exceso de hidróxido e impurezas solubles, tales como: materia mineral y residuos orgánicos, por lavado con soluciones ácidas y agua, una vez culminado el proceso de carbonización, permite que se genere la porosidad en la estructura del carbón y la distribución de estos químicos en el precursor después del proceso de carbonización gobiernan la distribución del tamaño de poro en los productos finales del carbón activado.

Asimismo, el rompimiento de diversas estructuras durante el tratamiento térmico dentro de la superficie del carbón permite que se formen poros, en los cuales el agente activante puede incorporarse impidiendo así la contracción esperada del material de partida con el aumento de la temperatura y en consecuencia, también se desarrolla la porosidad.

- **Efecto de la eliminación de azufre y carbono en los carbones activados producidos.**

Los resultados obtenidos del análisis elemental realizado para determinar el %C y % S del precursor y de los carbones activados producidos son mostrados en las Tablas 7 y 8 respectivamente.

**Tabla 7.** Análisis elemental del coque de petróleo empleado como precursor.

Precursor	%C $\pm$ 1	%S
Coque petróleo	71	4,40 $\pm$ 0,08

**Tabla 8.** Análisis elemental de los carbones activados producidos por los dos métodos de mezcla a diferentes proporciones y una temperatura de activación de 800 °C.

Método	R	%C $\pm$ 1	%S
Impregnación	1:1	64	2,10 $\pm$ 0,04
	2:1	60	1,60 $\pm$ 0,03
	3:1	63	3,60 $\pm$ 0,07
	4:1	60	1,60 $\pm$ 0,03
Mezcla mecánica	1:1	71	3,30 $\pm$ 0,07
	2:1	53	1,20 $\pm$ 0,02
	3:1	55	1,80 $\pm$ 0,04
	4:1	59	0,60 $\pm$ 0,01

Los carbones obtenidos mediante el método de impregnación registraron un porcentaje de carbón similar, independientemente de la relación KOH/coque utilizada. Mientras que se registraron variaciones en el contenido de azufre que pudieran corresponder a las diferentes labilidades de los compuestos azufrados identificados en los diferentes carbones activados preparados. Por lo tanto, no se puede establecer una tendencia del porcentaje de azufre registrado con el incremento de la relación de KOH/coque, ya que la pérdida de este elemento varía respecto a los compuestos de azufre presentes en el material de partida, los cuales podrían ser diferentes, debido a la heterogeneidad del coque de partida.

Es importante destacar en este punto que a pesar que se haya trabajado con un coque proveniente del mismo proceso de operación y provenga del mismo lote, la cantidad de



azufre en la matriz de este material puede registrar variaciones, lo que podría haber ocasionado por tanto, diferencias significativas en la cantidad de azufre eliminado, como se evidencio para la muestra de carbón activado obtenida por el método de impregnación a una proporción 3/1.

En lo que respecta al método de mezcla mecánica se evidencian variaciones en la proporción de los elementos carbono y azufre, por lo que no se puede inferir algún tipo de tendencia. Sin embargo, al comparar estos datos con las propiedades texturales mostradas en las Tablas 5 y 6, pareciese que los carbones que muestran menor contenido de azufre se corresponden con los de mayor área superficial. En este orden de ideas, se pudiera inferir que el rompimiento de los enlaces C-S seguido por la eliminación de los compuestos sulfurados en forma de gas contribuye a la formación de los poros.

- **Efecto de la temperatura de activación.**

El efecto de la temperatura de activación fue estudiado, para ello, se realizaron experiencias a tres temperaturas distintas. Se mantuvieron como parámetros fijos el método de mezcla mecánico, las relaciones KOH/coque iguales a R=3/1 y 4/1 y un caudal de  $N_2$   $Q_{N_2} = 70\text{mL/min}$ .

Las propiedades texturales de los carbones producidos, obtenidas mediante la isoterma de adsorción de  $N_2$  son mostradas en la Tabla 9. De acuerdo a los resultados obtenidos, no puede establecerse una línea de tendencia para las propiedades texturales como: área (fundamentalmente microporosa), volumen total de poro y volumen microporoso. Se observa una mejora de las propiedades al incrementar el valor de T desde 700 hasta 800°C. No obstante, al continuar el aumento hasta 900°C

no se observan cambios favorables. Por tanto, se puede descartar trabajar a este valor de T que acarrea mayor consumo energético.

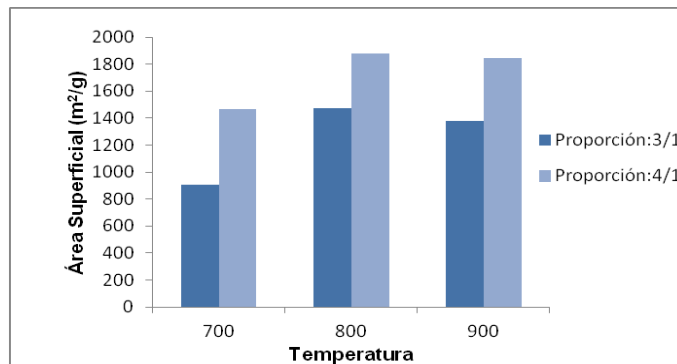
**Tabla 9.** Propiedades texturales de los carbones activados preparados bajo el método de mezcla mecánica a diferentes temperaturas de activación.

Proporción (KOH/Coque)	Ta (°C)	As m <sup>2</sup> /g	Vt (cm <sup>3</sup> /g)	Vm (cm <sup>3</sup> /g)
3:1	700	872	0,4345	0.3784
	800	1.448	0,6443	0,6147
	900	1.360	0,5822	0.5524
4:1	700	1.450	0,6977	0.6110
	800	1.812	0.8605	0,3418
	900	1.822	0,8156	0.7688

En donde:

- Ta= Temperatura de activación.

La Figura 11 muestra gráficamente el efecto de la temperatura en el área desarrollada. En la misma se ratifica que las mejores áreas se obtuvieron a una relación 4/1 para las tres temperaturas estudiadas.



**Figura 11.** Variación del área superficial con la temperatura, mediante el método de mezcla mecánica, para una relación KOH/coque: 3/1 y 4/1.



- **Efecto del caudal del gas inerte.**

Con la finalidad de estudiar la influencia del flujo de gas inerte, se realizaron experiencias manteniendo las siguientes condiciones de operación constantes: el método mezcla mecánico, relación KOH/coque igual a  $R=4/1$  y  $T_a=800^\circ\text{C}$ , ya que bajo estos parámetros se obtuvieron carbones activados con áreas y volúmenes de poro altos. Las propiedades texturales de los carbones activados producidos a dos flujos de  $\text{N}_2$  diferentes (70 y 210) mL/min, son suministradas en la Tabla 10.

Los carbones activados producidos fueron etiquetados, empleando un código, en el cual las dos primeras letras corresponden al nombre del experimentador y las otras dos destacan el precursor empleado, finalmente los dos dígitos empleados, indican el número correspondiente al experimento realizado

Se obtuvo a un caudal de 70 y 210 mL/min, áreas iguales a 1844 y 2547  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente, lo que permite inferir que el flujo de  $\text{N}_2$  ejerce una importante influencia en el desarrollo de carbones activados con áreas elevadas.

**Tabla 10.** Características físicas de los carbones activados preparados bajo el método de mezcla mecánica a dos flujos de nitrógeno diferentes y una temperatura de activación de  $800^\circ\text{C}$ .

Proporción/ T( $^\circ\text{C}$ )	Nombre	Flujo de $\text{N}_2$ (mL/min)	As ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Am ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{TP}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{m}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$T_p(\text{Å})$
4:1/ $800^\circ\text{C}$	KDCP04	210	2.547	2.529	1,1789	1,1331	0,1048	42
	KDCP18	70	1.844	1.826	0,8234	0,7796	0,0681	47

En donde:

- KD= Karen Dudec
- CP=Carbón obtenido a partir de coque de petróleo.



Esta observación puede ser explicada, en base al estudio realizado por Fierro y Colaboradores <sup>[29]</sup>, en el cual establecieron que la obtención de áreas elevadas es generada por la eliminación de vapores de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, inevitablemente formados durante el proceso de activación, en el cual ocurren fenómenos de deshidratación y carbonización.

El CO<sub>2</sub> y el vapor de agua son conocidos agentes activantes, para la producción de carbones activados y estos pudieran inducir a una sustancial activación del material carbonizado. Como se puede visualizar en la Tabla 10, varios cientos de m<sup>2</sup>/g pueden ser fácilmente ganados o perdidos por simples cambios en la velocidad del flujo de gas inerte. Asimismo, a mayor flujo de arrastre mayor cantidad de moléculas de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O son eliminadas de la matriz carbonosa y en consecuencia, se forman más poros que contribuyen significativamente al área superficial alcanzada.

- **Evaluación de la superficie de los carbones activados preparados.**

De acuerdo a los resultados derivados de sus propiedades texturales, la mayoría de los adsorbentes preparados y reportados a lo largo del presente trabajo de investigación, son característicos de sólidos microporosos, es decir que su comportamiento se ajusta a una isoterma del tipo I. En la Figura 12 se representan las isotermas correspondientes a los carbones de mayor y menor área de todos los sintetizados.

Las isotermas de las muestras KDCP04 y KDCP18, corresponden con los carbones de mayores áreas superficiales, en las mismas se observa que la adsorción toma lugar a una baja presión relativa debido a la fuerte interacción entre las paredes de los poros y el adsorbato, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC las isotermas que muestran este comportamiento son consideradas del tipo I, las cuales son características de sólidos

microporosos, ajustándose esta clasificación a los resultados obtenidos mediante el t-plot de área microporosa (Tabla 10).

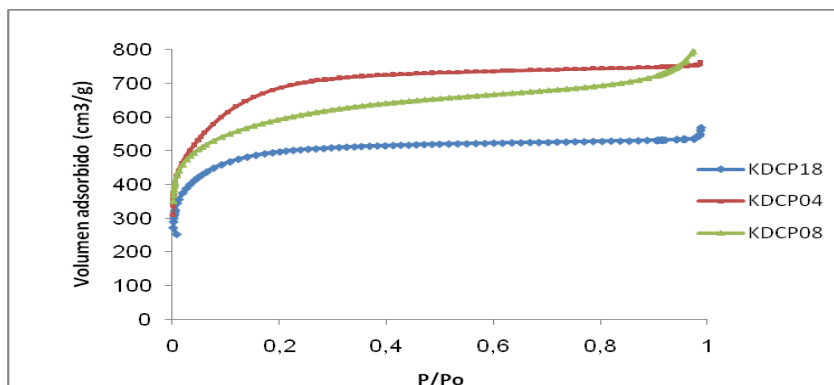


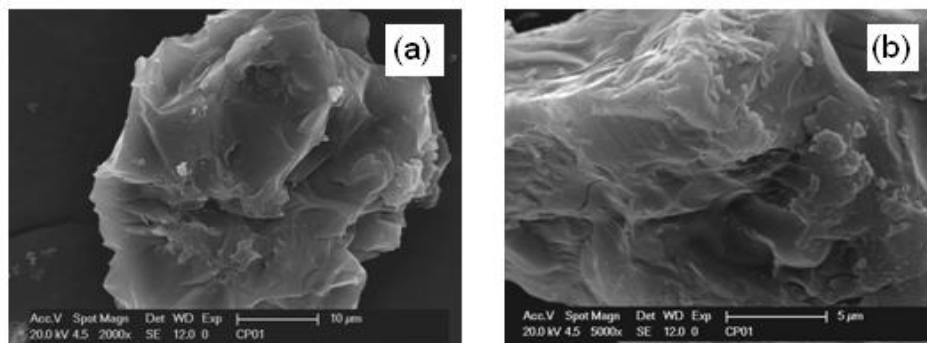
Figura 12. Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> de los carbones activados.

Por su parte, la isoterma de la muestra KDCP08, se relaciona con una de las muestras de menor área superficial, se observa que a una baja presión relativa la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas es el proceso predominante, mientras a una alta presión relativa la adsorción de multicapas toma lugar, el espesor del adsorbato aumenta progresivamente hasta que la presión de condensación ha sido alcanzada, este comportamiento observado se ajusta con una isoterma del tipo II, característica de sólidos mesoporosos.

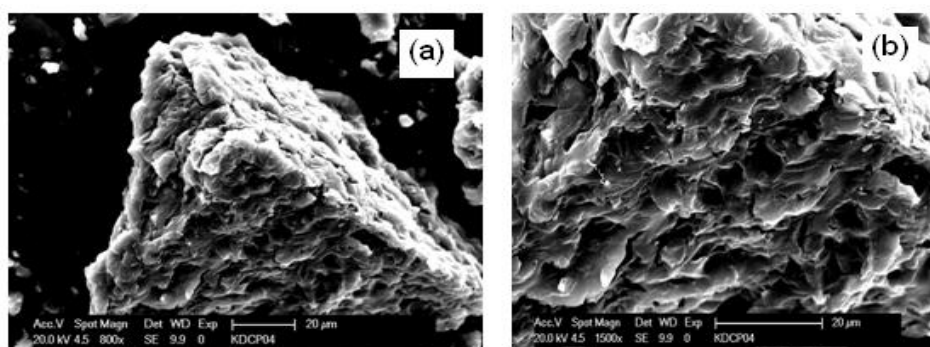
- **Morfología de los carbones activados.**

Con el objetivo de visualizar las modificaciones generadas en la superficie de los carbones respecto al material de partida, se realizó microscopía electrónica de barrido, la cual es una técnica comúnmente empleada para conocer la morfología de los sólidos. Mediante la aplicación de la misma, se evidenció que la forma de la superficie del material de partida (Figura 13) experimentó variaciones significativas mediante el proceso de activación química, siendo estas diferencias observadas en las Figuras 14 y 15.

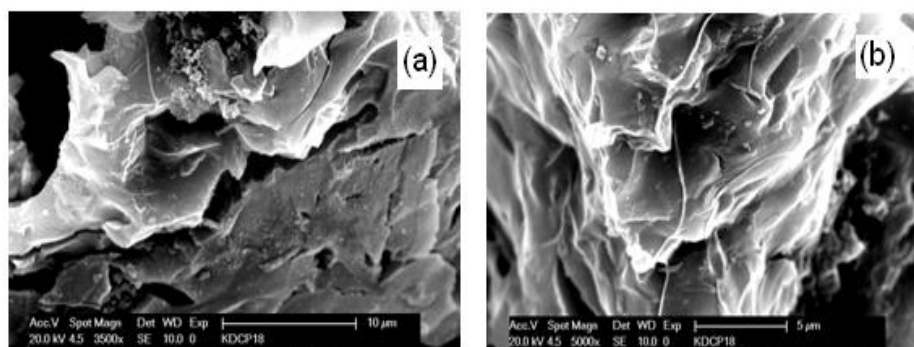




**Figura 13.** Microscopia electrónica de barrido del precursor empleado (coque de petróleo).



**Figura 14.** Microscopia electrónica de barrido para la muestra KDCP04.



**Figura 15.** Microscopia electrónica de barrido para la muestra KDCP18.



- **Tamaño de partícula de los carbones activados producidos.**

Los tamaños de partícula de los carbones activados producidos a los diferentes parámetros de operación son mostrados en la Tabla 11. Los resultados reportados de los tamaños de partícula se encontraron por debajo de 210  $\mu\text{m}$ , que comparados con el rango de tamaño original de 135  $\mu\text{m}$ , se aprecian leves cambios que son atribuidos tanto a aglomeraciones como a pérdidas de materia.

**Tabla 11.** Tamaño de partícula de los carbones activados producidos bajo los diferentes parámetros de activación química.

Método	(KOH/coque)	Ta ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tamaño de partícula promedio ( $\mu\text{m}$ )
Coque de partida	-	-	135
MI	1/1	800	168
	2/1	800	210
	3/1	800	188
	4/1	800	149
MM	1/1	800	190
	2/1	800	93
	3/1	800	149
	4/1	800	96
	3/1*	800	108
	4/1*	800	92
	3/1	700	110
	4/1	700	93
	3/1	900	93
4/1	900	89	

\*Se trabajo a un flujo de nitrógeno igual a 210 mL/min. El resto de los carbones fueron preparados a un flujo de 70mL/min.

- **Rendimiento de los carbones activados producidos.**

Los rendimientos de los carbones activados sintetizados, por los dos métodos de mezcla y a las diferentes proporciones de KOH/coque empleadas, Ta= 800  $^{\circ}\text{C}$  y



$Q_{N_2}=70\text{mL/min}$ , fueron determinados haciendo uso de la ecuación (1). Observando los rendimientos obtenidos, mostrados en la Tabla 12, no se puede establecer una tendencia definitiva del rendimiento de los carbones activados de acuerdo al método de mezcla y a la proporción empleada. Es importante destacar en este punto, que el rendimiento obtenido de los carbones no depende únicamente del proceso de carbonización, ya que el proceso de lavado también representa un paso importante en la síntesis de carbones activados con altos rendimientos.

**Tabla 12.** Rendimiento de los carbones activados obtenidos a  $800^\circ\text{C}$ .

Método	R (KOH/Coque)	R (%)
Impregnación	1/1.	22
	2/1.	74
	3/1.	57
	4/1.	68
Mezcla Mecánica	1/1.	24
	2/1.	62
	3/1.	63
	4/1.	58

Adicionalmente, los rendimientos obtenidos a dos temperaturas de activación distintas para el método de mezcla mecánica y a las proporciones de; 3/1 y 4/1 también fueron calculados y son expuestos en la Tabla 13. Conforme a estos resultados, el rendimiento del producto carbonizado disminuye conforme se aumenta la temperatura de activación. Esta diferencia podría ser atribuida a que al aumentar la temperatura de activación, la pérdida de peso es más severa durante el proceso de carbonización y esto se traduce en un rendimiento menor del producto final.

**Tabla 13.** Rendimiento de los carbones activados producidos a diferentes temperaturas.

Ta ( $^\circ\text{C}$ )	R(KOH/Coque)	R (%)
700	3/1.	81
	4/1.	71
900	3/1.	57
	4/1.	65



Para el caso de los carbones sintetizados a 800 °C empleando los dos flujos de nitrógeno estudiados (70 y 210 mL/min), se obtuvo un rendimiento equivalente al 58%, lo cual permite suponer que este parámetro no afecta significativamente el rendimiento de la síntesis.

## **B) Estimación de la capacidad de retención de tiofeno y piridina a partir de soluciones modelo.**

- **Estimación del % de captura de tiofeno y piridina en los adsorbentes a base de carbón.**

En general, una mayor área conlleva a una mayor capacidad de retención de un número significativo de compuestos, bajo esta premisa se escogieron los carbones activados empleados para las pruebas de adsorción de tiofeno y piridina. En este sentido, fueron seleccionados los carbones KDCP04 y KDCP18, los cuales corresponden a los sólidos con las mayores áreas superficiales, volúmenes totales de poro y volúmenes microporosos (Tabla 10). Asimismo, fue empleado un carbón activado comercial como sólido de referencia.

De acuerdo a los resultados suministrados en las pruebas de solubilidad realizadas y los criterios mencionados en la metodología experimental, el hexadecano fue el solvente elegido para la preparación de las soluciones de tiofeno y piridina.

Mediante las curvas de calibración mostradas en la Figura 16 y 17, se estimó la concentración de las soluciones de tiofeno y piridina respectivamente, una vez culminado el tiempo de contacto con el adsorbente a base de carbón. Finalmente, se estimó la capacidad de retención de los compuestos de los carbones activados preparados y del comercial.

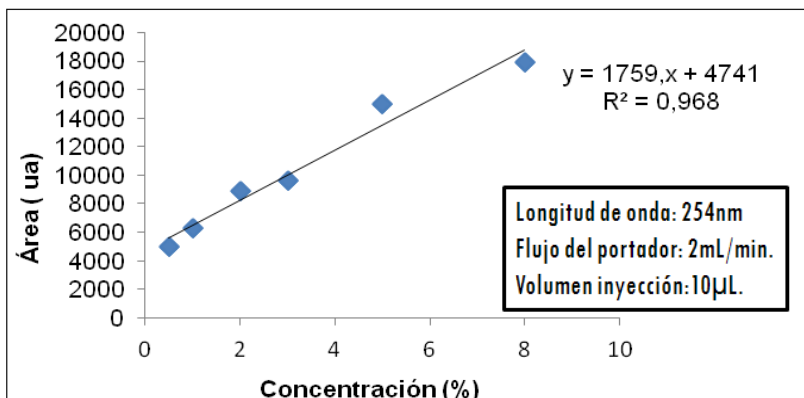


Figura 16. Curva de calibración de tiofeno en un intervalo de 0,5-8%.

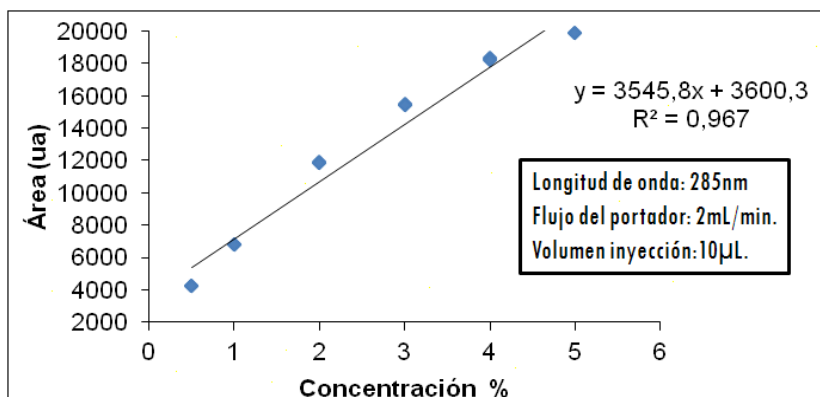


Figura 17. Curva de calibración de piridina en un intervalo de 0,5-5%.

Inicialmente, se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de captura de tiofeno y piridina para un tiempo de contacto igual a 3 h. Posteriormente, se discutirá el efecto del tiempo de contacto y finalmente, se mostrarán los datos de captura de moléculas de azufre en una nafta proveniente del proceso de FCC, para uno de carbones preparados respecto a uno comercial.

La Tabla 14 muestra los resultados de las pruebas de captura de tiofeno y piridina, a partir del contacto con los diferentes adsorbentes a base de carbón, para un tiempo de contacto igual a 3 h.



**Tabla 14.** Resultados de las captura de azufre (S) y nitrógeno (N) a partir de soluciones de tiofeno y piridina para un tiempo de contacto en agitación igual a 3 h.

Muestra	Captura Ty (%)	Captura Py (%)	As (m <sup>2</sup> /g)	VTP (cm <sup>3</sup> /g)	Tp (Å)
Coque	2	2	1	0,003	-
CAC	19±3	24±1	1102	0,890	54
KDCP04	25±3	29±3	2547	1,179	42
KDCP18	46±5	60±1	1844	0,823	47
KDCP08	43±7	52±5	218	0,136	64

Donde:

- Ty=tiofeno.
- Py= piridina.

En la misma se aprecia que las muestras KDCP18 y KDCP08 registraron una captura superior de tiofeno y piridina que corresponden casi al doble de los porcentajes de captura alcanzados con la KDCP04 y el CAC, a pesar de no ser los sólidos con mayor área. En consecuencia, ésta propiedad no constituye el parámetro principal en la retención de tiofeno y piridina sobre los carbones activados.

Adicionalmente, el volumen de poro tampoco fue el factor determinante que indujo a que la mayor captura de contaminantes, debido a que el mayor volumen de poro fue obtenido con la muestra KDCP04, la cual presento un porcentaje de captura menor respecto a la muestra KDCP18, de volumen de poro menor. Asimismo, el tamaño de poro tampoco es la propiedad que marca la diferencia obtenida en las pruebas realizadas, ya que los carbones que presentaron los mayores porcentajes de captura de tiofeno y piridina, corresponden con las muestras KDCP08 y KDCP18, las cuales presentaban tamaños de poros diferentes.



Después de considerar las principales propiedades texturales de los carbones activados preparados y del carbón activado comercial empleado, se observó que ninguna de ellos es la responsable directa de las diferencias encontradas en porcentaje de captura obtenido. Por ende, es importante considerar los grupos y las familias de compuestos de oxígeno presentes en la superficie de los mismos, debido a que en la retención de moléculas polares como es el caso del tiofeno y la piridina, tanto la estructura del poro como la superficie química de los adsorbentes de carbón son parámetros significativos [13]. En este sentido, se realizó una estimación de la superficie química de los carbones activados, mediante el método de titulación de BOEHMS.

Basándonos en el método antes mencionado, se determinaron las siguientes familias de compuestos: ácidos carboxílicos (RCOOH), lactonas (R-OCO) y fenoles (R-OH). De igual forma, estos grupos fueron cuantificados mediante la ecuación (5), citada en el procedimiento experimental. Por su parte, los grupos carbonilos (R=O) no fueron estimados, ya que no se disponía del reactivo necesario para realizar dicha determinación. De acuerdo a los resultados obtenidos en la Tabla 15 se evidenció un incremento de los grupos funcionales oxigenados en los carbones activados elaborados respecto al coque, alcanzándose un mayor desarrollo de los mismos, particularmente del tipo R-OH para la muestra KDCP18, siendo estos los principales responsables del comportamiento obtenido en las pruebas de captura realizadas.

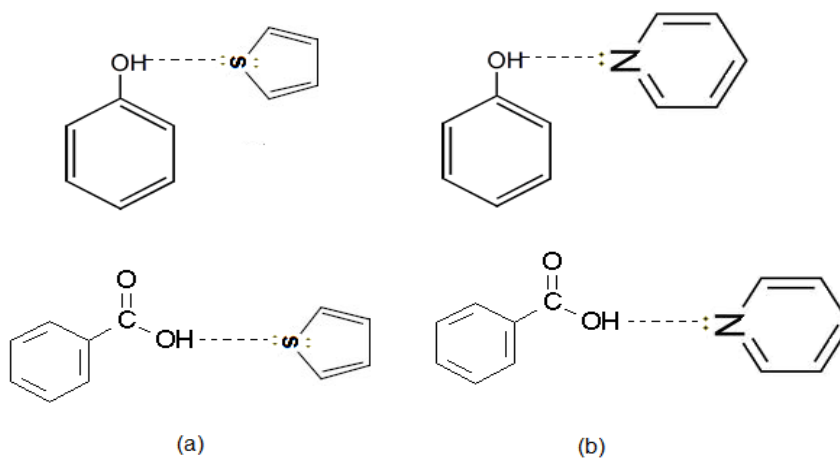
Por ende, los elevados rendimientos de captura de Ty y Py para las muestras KDCP18 y KDCP08 pueden ser atribuidos a que las mismas presentaban la mayor cantidad de grupos oxigenados mayormente del tipo R-OH en su superficie, favoreciendo interacciones tipo puente de hidrógeno con los adsorbatos (Ver Figura 18). En consecuencia, el porcentaje de retención obtenido fue mayor para las muestras con mayor desarrollo de grupos oxídicos en la superficie, convirtiéndose en el parámetro determinante en la retención de moléculas tipo tiofeno y piridina.

**Tabla 15.** Resultados obtenidos por el método de titulación BOEHM (mmol/g).

Muestra	R-COOH	R-OCO	R-OH	Total	GFS/Area(mmol/m <sup>2</sup> )
Coque	0,21±0,05	0,113±0,008	0,500 ±0,008	0,823	-
CAC	0,23 ±0,05	1,91±0,02	0,87±0,28	3,013	9x10 <sup>-4</sup>
KDCP04	0,48±0,05	1,366±0,007	0,52±0,05	2,370	4x10 <sup>-4</sup>
KDCP18	0,40±0,04	1,119±0,006	2,97±0,03	4,486	2x10 <sup>-3</sup>
KDCP08	0,23±0,02	0,99±0,01	1,3±0,3	2,543	7x10 <sup>-3</sup>

En donde:

- GFS/Area: Grupos funcionales en la superficie del tipo: ácidos carboxílicos y alcoholes por área expresada en mmol/m<sup>2</sup>.
- CAC: Carbón activado comercial.



**Figura 18.** Representación de las interacciones intermoleculares del tipo puente de hidrógeno entre la superficie del carbón activado con las moléculas de (a) tiofeno y (b) piridina.

Adicionalmente considerando la relación GSF/área mostrada en la Tabla 15, se observa que la muestra KDCP04 presenta la menor densidad de grupos por área superficial, lo cual pudiera explicar el bajo poder de retención que presenta. En este sentido, se pudiera suponer que para que ocurra el fenómeno de adsorción se deben cumplir requerimientos en cuanto a disponibilidad, ubicación de los sitios activos, canales de





acceso favorables para la difusión de los distintos adsorbatos y una vecindad de grupos que no acarree repulsiones electrónicas y/o estéricas.

Es importante destacar que la piridina fue la molécula modelo más retenida sobre la superficie de los carbones. Este hecho pudiera obedecer a su carácter básico y a la disponibilidad de electrones que permiten interacciones más fuertes con los grupos funcionales presentes en la matriz carbonosa, como por ejemplo puentes de hidrógeno.

Adicionalmente, existe la posibilidad de formación de pares ácido-base entre los grupos ácidos presentes en la superficie carbonosa y los adsorbatos estudiados. En dado caso, de darse este tipo de interacciones la piridina protonada se considera más estable en comparación a la estructura protonada del tiofeno, debido a que este último al ser protonado no presenta estructuras resonantes contribuyentes debido a que los pares de electrones dentro del anillo se encuentran rígidos. Mientras que en el caso de ión piridinio, estos electrones pueden deslocalizarse en la estructura. En este sentido, la formación de pares ácido-base podrían ser los responsables de una mayor retención de piridina respecto a la obtenida de tiofeno, para los carbones activados evaluados.

- **Efecto del tiempo de contacto en las pruebas de captura de tiofeno y piridina.**

Se vario el tiempo de contacto entre las soluciones de tiofeno y piridina con el adsorbente a base de carbón, con la finalidad de estimar si el porcentaje de captura presentaba variaciones. Para dicho estudio, la muestra KDCP18 fue empleada, en virtud de ser el carbón con mayor poder de retención.

Los resultados obtenidos en la Tabla 16, nos muestran que al aumentar el tiempo de contacto, no se evidencia un aumento significativo del porcentaje de captura de tiofeno. Por el contrario, si se observa un incremento en la retención de piridina que pudiera



obedecer al mayor número de interacciones que tiene lugar con este adsorbato, las cuales podrían estar favorecidas a mayor tiempo de contacto.

**Tabla 16.** Resultados de las captura de tiofeno y piridina a partir de soluciones modelo, para tres tiempos de contacto diferentes.

tiempo de contacto(h)	Captura Ty (%)	Captura Py (%)
3	46±5	60±1
6	48±7	70±9
18	53±7	83±2

- **Evaluación de la capacidad de retención de azufre en una corriente real a partir de un carbón activado preparado a diferentes tiempos de contacto.**

Para estimar la capacidad de retención de azufre en una corriente real, se escogió el carbón activado del cual se obtuvieron los mayores porcentajes de captura de las moléculas modelo (tiofeno y piridina), el cual fue el carbón que corresponde al código KDCP18. Asimismo, fue empleado un carbón activado comercial (CAC) como referencia. Por su parte, la corriente seleccionada fue una nafta del proceso de FCC, la cual no cumple con las especificaciones de azufre requeridas para el pool de gasolinas.

En la Tabla 17 se reportan los porcentajes de captura de S a diferentes tiempos de contacto, los mismos fueron determinados mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) de longitud de onda dispersiva. Para una relación de carbón respecto a la carga igual al 2% p/v, tanto el carbón activado comercial (CAC) como el preparado (KDCP18) presentaron porcentajes de captura prácticamente iguales para ambos carbones a los tres tiempos de contacto estudiados, los cuales se encontraban en el intervalo comprendido del 10 al 13 %. Por ende, el tiempo de contacto no ejerce un efecto significativo en los porcentajes de captura de S obtenidos, ya que no se registraron variaciones en las capturas conforme se aumentaba el tiempo.



Recordando los datos mostrados en la Tabla 15, la muestra de CAC registra una cantidad de grupos oxídicos por área semejante a la obtenida para la muestra KDCP18, por lo que se ratifica que esta disponibilidad de grupos oxídicos la que favorece el proceso de adsorción de las moléculas polares presentes en la carga tratada. Si bien no se aprecia un incremento del % retenido de azufre en función del tiempo, no pudiera descartarse que exista mayor retención de otro tipo de moléculas como; nitrogenadas, que pudieran competir por los sitios activos, pero que no fueron cuantificadas durante la experiencia.

**Tabla 17.** Resultados obtenidos en la determinación de azufre total por FRX de la nafta tratada con los adsorbentes a diferentes tiempos de contacto.

Muestra	t contacto(h)	Captura S (%)
CAC	3	10±1
	6	11±1
	24	13±1
KDCP18	3	12±1
	6	13±1
	24	13±1

Finalmente, aunque no se alcance una remoción total de azufre presente en la nafta, el uso de adsorbentes de carbón sintetizados a partir del coque de petróleo, pudiera representar una alternativa de proceso, para cuando los sistemas catalíticos comúnmente utilizados durante la refinación no arrojen el nivel de conversión deseado. De igual forma, se considera que los valores de retención anteriormente reportados son bastante prometedores, por lo que se recomienda aumentar la relación de carbón activado respecto a la carga empleada, a fin de evaluar si una mayor proporción de adsorbente favorece los fenómenos de captura.



## VI. CONCLUSIONES.

- Es posible obtener carbones activados con altas áreas a partir de un método de activación química con KOH empleando coque de petróleo como materia prima.
- Se pueden obtener carbones activados con diferentes propiedades texturales y superficie química a partir del mismo material de partida mediante las diferentes relaciones de KOH/coque.
- Los carbones activados preparados a partir de coque de petróleo pueden ser empleados como adsorbentes para purificar corrientes fuera de especificación de azufre en la industria petrolera.
- La cantidad de grupos funcionales oxigenados por unidad de superficie podría ser parámetro de mayor influencia durante el proceso de captura de moléculas polares, del tipo tiofeno y piridina.
- El carácter básico de la piridina y la mayor densidad electrónica favorece interacciones con la superficie adsorbente, lo cual se traduce en un mayor porcentaje de retención de este compuesto en comparación con el tiofeno.



## VII. RECOMENDACIONES.

- Debido a que los carbones sintetizados mostraron propiedades texturales y una superficie química muy diversa, estos pudieran ser empleados para la remoción de metales, moléculas oxigenadas y nitrogenadas. Asimismo pudiera ser empleado en la captura de asfaltenos. En este sentido, se recomienda realizar pruebas de retención de estas moléculas sobre diversas corrientes de refinería que requieran alguna modificación en su composición o que no alcanzan las especificaciones del mercado nacional e internacional.
- Los valores de retención obtenidos son considerados bastante prometedores, por lo que se recomienda aumentar la relación de carbón activado respecto a la carga empleada, a fin de evaluar si una mayor proporción de adsorbente favorece la captura de las moléculas requeridas.
- A partir de soluciones que contengan moléculas de nitrógeno, azufre y oxígeno, evaluar el desempeño de los carbones en la captura de dichas moléculas, con el objetivo de evaluar la competencia de los adsorbatos por los sitios activos presentes en la superficie del carbón activado.
- Utilizar un mejor método de evaluación de las moléculas de azufre retenidas.
- Utilizar métodos de activación para generar carbones macroporosos.
- Evaluar diámetros cinéticos de las moléculas.



### VIII. BIBLIOGRAFIA.

1. Wu. M, Zha. Q, Qiu. J, Han. X, Guo. Y, Li. Z, Yuan. A, Sun. X. Preparation of porous carbons from petroleum coke by different activation methods. Fuel, Vol.84, págs. 1992-1997.(2005)
2. Gómez Wilfredo. Alternativas para la valoración del coque de petróleo. Simposio “Crudos Pesados “. PDVSA/TOTAL.2009
3. Jiang. B, Zhang. Y, Zhou. J, Zhang. K, Chen. S. Effects of Chemicals modification of petroleum cokes on the properties of the resulting activated carbon. 2008, Fuel Vol.87, págs.1844-1848.
4. Zamora. R, Gallo. C, Moreno. D, Mendéz. D, Martínez. B. Optimización del proceso de activación de coque de petróleo con ácido fosfórico para la remoción de metales pesados. 2000. Química, UNAM.
5. DiPanfilo R y Egiebor N. Activated carbon production from synthetic crude coke. 1996, Fuel processing technology, Vol. 46, págs.157-169.
6. CalgonCarbon Corporation. [En línea] 2007. [Citado el: 8 de Julio de 2009.] <http://www.calgoncarbon.com>.
7. F.Rodríguez Reinoso y M. Molina Sabio. El carbón activado en procesos de descontaminación.
8. Info Mine. [En línea] 2006. [Citado el: 4 de Junio de 2009.] [www.infomine.ru](http://www.infomine.ru).
9. Yenisoy, Karakas. S, Aygun. A, Tahtasakal. E. Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics. 2004, Carbón, Vol. 42, págs. 477-478.



10. Issa I. Salame y Bandosz. Teresa J. *Journal of Colloid and Interface Science* 210 ,367-374.1999
11. N.R.Khaili, J. D. Vyas, W. Weangkaew, S. J. Westfall. *Separation and purification technology* 26(2002) 295-304.
12. Nasrin. R. Khalili. Marta Campbell, Gisell Sandi, Janusz Golás. *Production of micro-and mesoporous activated carbon from paper mill sludge. I. Effect of zinc chloride activation. Carbon* 38 (2000) 1905-1915
13. M. Polovina, B. Babic, B. Kaluderovic and A. Dekanski. *Carbon* Vol.35. No. 8. 1047-1052. 1997
14. Obtención de carbón activado a partir de cáscara de coco. Donaciano, Luna. *Azcapotzalco : s.n., 16 de Febrero de 2007, Contacto S, Vol. 64, págs. 39-48*
15. Harry Marsh, Francisco Rodriguez-Reinoso. *Activated Carbon. Elsevier Science & Technology Books. Agosto 2006.*
16. Dilek Cuhadaroglu y Ozgur Aydemir. 20, Zonguldak .1 de Septiembre de 2008, *African Journal of Biotechnology, Vol. 7, pág. 3703.*
17. L. R. Radovic, I. F. Silva, J.I. Ume, J. A. Menéndez, C.A. *Carbon* Vol, 35 No 9, págs 1339-1348. 1997.
18. Jacques Lahaye. *Fuel. Vol, 77, No 6 págs. 543-547, 1998.*
19. Christian L. Mangun. Kelly R. Benak A. Daley y James Economy. *Chem Mater.* 1999. 11, 3476-3483.
20. Bhabendra K. Pradhan, N. K. Sandle. *Carbon* 37 (1999) 1323-1332.



21. Angel.Menéndez., J. Instituto Nacional del Carbón, Oviedo.C.S.I.C. [En línea] 2006. [Citado el: 5 de Octubre de 2009.] <http://www.oviedo.es/personales/carbon/estructuras/estructuras.htm>.
22. Barton SS, Evans MJB, Halliop E, MacDonald JAF. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. Carbon 1997;35(9); pags1361-1366
23. Li Lei, Quinlivan A y Knappe Detlef. Effects of activated carbón surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. Carbon 40 (2002) págs: 2085-2100.
24. Pendleton. P, Wong SH, Schumann R, Levay G, Denoyel R, Rouquerol J. Properties of activated carbon controlling 2-methylisoborneol adsorption. Carbon 11997; 35 (8) pags: 1141-1149.
25. Fierro. V, Torné-Fernández. V, Celzard. A. Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH. 2007, Microporous and mesoporous materials, Vol. 101, págs. 419-31.
26. Kawabuchi. Y. Kawano. S y Mochida I. Molecular sieving selectivity of active carbons and carbon fibers improved by chemical vapour deposition of benzene. Carbon Vol. 34. No. 6. Págs: 711-717, 1996.
27. Khalili. N. R. Vyas. J. D., Weangkaew W, Westfall S. J, Parulekar. S. J y Sherwood. R. Synthesis and characterization of activated carbon and bioactive adsorbent produced from paper mill sludge. Separation and Puridication Technology 26 págs: 295-304. 2002.
28. Otowa. T Nojima Y and T. Miyazaki. Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification. Carbon Vol. 35 No. 9. 1315-1319,1997.





29. DiPanfilo. R y Egiebor.N. Activated carbon production from synthetic crude coke. 1996, Fuel processing technology, Vol. 46.10. Production and characterization of activated carbon.
30. Si Hyun Lee y Cheong Song Choi. Chemical activation of high sulfur petroleum cokes by alkali metal compounds. Activation Chemical Fuel Processing Technology 64 (2000) 141-153
31. Evans. M. J, Halliop. E, MacDonald. A. F. The production of chemically- activated carbon. Carbon 37. Págs: 269-274.
32. Lu Chunlan, Xu Shaoping, Gan Yisiong, Liu Shuqin, Liu Changhou. Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH. Carbon 43(2005) 2295-2301
33. Kawano. T, Kubota. M, Onyango. M, Watanabe. F, Matsuda. H. Preparation of activated carbons for adsorption application of heat pumps. 2008, Applied Thermal Engineering, Vol. 28, págs. 865-871.
34. Franz M. Arafat HA, Pinto NG. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. Carbon 2000 (38) pags: 1807-1819.
35. Kelley. J. J. Applied artificial intelligence for delayed coking. Hydrocarbon Processing, 144: A-J. 2000.
36. Considine R, Denoyel R, Pendleton. P, Wong SH, Schumann R, Wong SH. The influence of surface chemistry on activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol from aqueous solution. Colloids and Surfaces A 2001 (179) págs: 271-280.



37. Newcombe G, Drikas M, Hayes R. Influence of characterised natural organic matter on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. *Water Res* 1997; 31(5) págs: 1065-1073.
38. Ahmadpour A y Do D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon* Vol. 34 págs, 471-479, 1996.
39. Issa I. Salame. Y Badosz Teresa. Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science* 210, 367-374 (1999).
40. Guo-zhuo. G, Quiang. X, Yan-feng. Z, Shu-feng. Y, Yun-fa. C. 2, 2009, *New carbon materials*, Vol. 24(2), págs. 141-146.
41. S. Román, J. F. González, C. M González-García, F. Zamora. Control of pore development during CO<sub>2</sub> and steam activation of olive stones. *Fuel processing technology* 89 (2008) págs: 715-720.
42. Molina-Sabio. M, F. Rodríguez R. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 241(2004) 15-25
43. El Qada. E, Emad N, Allen. S, Walker. G. El Influence of preparation conditions on the characteristics of activated carbons produced in laboratory and pilot scale systems. 1, 2007, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 142(1), págs. 1- 13
44. Daifullah M. y Girgis. S. Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste. *Wat. Res.* Vol. 32 No 4. Págs: 1169-1177, 1998.
45. Baccar. R, Bouzid. J, Feki. M, Montiel. A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive- waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 1522-1529.



46. Almansa Carrascosa María. Preparación de discos de carbón activado químicamente para almacenamiento de metano. Universidad de Alicante. Octubre 2004. Tesis Doctoral.
47. Kräuter Mónica y Pérez María. Revista de la Facultad de Ingeniería de la UCV. Vol. 18. N° 1. Págs: 73-81, 2003.
48. Kraus .R. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. 78, págs. 2-3,13-14.
49. Walls. W. D. Petroleum refining industry in China. Alberta. 2009, Energy Policy.
50. Puziy. A. M, Poddubnaya. O., Martínez-Alonzo. A, Suárez-García y Tascón. J. Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air.
51. M. Juárez- Galán, A. Silvestre-Alberto, J. Silvestre- Alberto, F. Rodríguez-Reinoso. Synthesis of activated carbon with highly developed “mesoporosity”. Microporous and Mesoporous Materials (117) 519-521 (2009).
52. Radovic. R, I. F. Silva, J. I. Ume, J. A. Menéndez, C. A. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron donating functional groups by chemically modified activated carbons. Carbon Vol 35. No 9 1339-1348, 1997.
53. Blumberg. K, Walsh. M, Pera. C. Gasolina y diesel de bajo azufre: La clave para disminuir las emisiones vehiculares. Versión final en español, 21 de mayo de 2003.
54. Unión europea. Parlamento europeo. REGLAMENTO DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO sobre la homologación de tipo de los vehículos de motor por lo que se refiere a las emisiones procedentes de turismos y vehículos comerciales ligeros (Euro 5 y Euro 6) y sobre el acceso a la información relativa a la reparación y el mantenimiento de los vehículos. Bruselas, 22 de mayo de 2007



55. Goertzen. S, Thériault. Kim D, Oickle Alicia M, Tarasuk A, Andreas. H. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO<sub>2</sub> expulsion and endpoint determination. Carbon 48. Págs: 1252-1261. (2010).
56. Evaluación del poder de captura de asfaltenos del aditivo carbonoso modificado para HDHplus. Informe técnico INT-12317,2008. PDVSA- Intevp. (2008).