



Acta de la XXXIX Reunión de Trabajo de la Asociación
Argentina de Energías Renovables y Medio Ambiente
Vol. 4, pp. 09.19-09.28, 2016. Impreso en la Argentina.
ISBN 978-987-29873-0-5

DESARROLLO DE ADSORBENTE PARA CAPTURA DE CO₂ A PARTIR DE UN RESIDUO AGROINDUSTRIAL

E. Gomez Delgado¹, A.L. Cukierman^{1,2,3}, P.R. Bonelli^{1,3*},

¹Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Depto. de Industrias, Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE), Int. Güiraldes 2620, Ciudad Universitaria.

(C1428BGA) Buenos Aires, Argentina.

² Universidad de Buenos Aires, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Depto. de Tecnología Farmacéutica, Cátedra de Tecnología Farmacéutica II. Junín 956.

(C1113AAD) Buenos Aires, Argentina.

³Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290. (C1425FQB) Buenos Aires, Argentina.

* Tel. (011)45763383. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar; anacuki@ffyb.uba.ar

Recibido 11/08/16, aceptado 10/10/16

RESUMEN: Se desarrollaron carbones activados (CAs), a partir de palos de yerba mate, abundante residuo agroindustrial, mediante el proceso de activación química empleando KOH como agente activante. Se llevó a cabo la caracterización química de los CAs obtenidos mediante análisis próximo y elemental. La caracterización textural se realizó mediante fisisorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K. Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de barrido para estudiar la morfología del adsorbente. Se evaluó la capacidad de los CAs sintetizados para la remoción de CO₂ de corrientes gaseosas, simulando condiciones de post-combustión, mediante ensayos gravimétricos de adsorción y análisis de curvas de ruptura determinadas en un adsorbedor de lecho fijo para distintos caudales y concentraciones de CO₂. Los CAs obtenidos resultaron aptos para la remoción de CO₂ de corrientes gaseosas vinculándose su alta efectividad a la acotada distribución de diámetros de microporos (< 2nm) que caracterizan sus estructuras porosas

Palabras clave: residuos agroindustriales, gases de efecto invernadero, remediación medioambiental, carbones activados, adsorción, microporosidad

INTRODUCCIÓN

El calentamiento global se atribuye al incremento de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera. El CO₂ es el gas que tiene mayor impacto sobre el cambio climático. (Plaza et al., 2008). El aumento de la concentración de CO₂ atribuido al quemado de combustibles fósiles constituye un serio problema medioambiental. Para contrarrestarlo se ha buscado recurrir a distintos métodos de captura e inmovilización de CO₂ (Plaza et al., 2008). Entre ellos puede mencionarse, absorción con solventes líquidos, técnicas criogénicas, separación con membranas, adsorción en sólidos. Sin embargo, los métodos más utilizados a escala industrial son la captura en aminas y el empleo de lavadores de la corriente gaseosa (scrubbers), aunque demandan un considerable consumo de energía y de agua, además de los inconvenientes asociados al manejo de las aminas cuya oxidación conduce a compuestos corrosivos. La adsorción se considera una tecnología atractiva para la captura de CO₂ por sus menores costos, menor requerimiento energético y amplio rango de presiones y temperaturas de aplicación. Como consecuencia, se ha incrementado el interés en el desarrollo de adsorbentes para retener CO₂. Entre los distintos materiales que se investigan, los carbones activados se presentan como una alternativa beneficiosa debido a su costo accesible, su alta área superficial específica, y a la posibilidad de manipular las características de su estructura porosa de acuerdo a las necesidades de aplicación. Publicaciones recientes han informado que carbones activados, obtenidos

por activación química con KOH a partir de biomasa lignocelulósica, alcanzan elevados niveles de remoción de CO₂ en condiciones típicas de sistemas post-combustión (Deng. et al., 2014, Song et al., 2015).

Existen distintas fuentes de biomasa lignocelulósica que podrían usarse como materia prima para sintetizar carbones activados. En particular, los subproductos o residuos agroindustriales representan una importante fuente dada su amplia disponibilidad y su localización en las plantas de procesamiento. La utilización de estos ofrece la ventaja adicional de evitar el problema de la acumulación a la intemperie y/o el quemado a cielo abierto con su consecuente impacto negativo sobre el medio ambiente (Bonelli y Cukierman, 2015). En este trabajo se emplean palos de yerba mate, abundante residuo agroindustrial, como material precursor. Argentina tiene una producción anual de yerba mate de aproximadamente 260000 toneladas. Es un cultivo estratégico de la región noreste del país donde también se encuentran afincados los establecimientos procesadores. El producto seco contiene un 65 % de hojas y un 35 % de palos. Luego de la industrialización quedan remanentes de grandes cantidades de palos de yerba en los secaderos que constituyen una importante fuente de biomasa para procesar.

El objetivo del presente estudio es examinar la factibilidad de emplear los palos de yerba mate, residuo agroindustrial de la industria yerbatera, como precursor biomásico para la obtención de un carbones activados, empleando el proceso de activación química con KOH. El proceso está orientado a obtener un adsorbente con un desarrollo de porosidad, con predominancia de microporos, que lo haga apto para la adsorción de CO₂ en condiciones post-combustión. En particular se enfatizará el estudio en la caracterización textural como herramienta para la evaluación apriorística de un carbón activado como potencial adsorbente de CO₂.

EXPERIMENTAL

Se empleó como precursor palo de yerba mate (*Ilex paraguariensis*), residuo de la industrialización del producto. Este se molió, y se tamizó para obtener las fracciones de diámetro de partícula requeridas para los distintos ensayos. En la Tabla 1, se presenta el análisis próximo y elemental del precursor.

Análisis próximo (% p/p en base seca)	
Volátiles	72.1
Cenizas	3.1
Carbono Fijo	24.8
Análisis elemental (% p/p en base seca y libre de cenizas)	
C	46.4
H	5.9
N	1.2
O*	46.5

*Estimado por diferencia.

Tabla 1. Análisis próximo y elemental de la biomasa empleada como precursor.

Para el desarrollo de los carbones activados se aplicó un proceso de activación química en dos pasos, carbonización y activación, empleando KOH como agente activante y condiciones experimentales establecidas a partir de experiencias previas (Nunell et al. 2016). La carbonización del material precursor, en presencia de aire se llevó a cabo según el siguiente procedimiento: el precursor de palo de yerba mate, con diámetro de partícula comprendido en el rango 1-2mm, se colocó en un reactor tubular de acero inoxidable y se sometió a tratamiento térmico utilizando el equipo detallado en la Figura 1 compuesto por un horno eléctrico con resistencias de CSi, provisto de un controlador inteligente, basado en microprocesador, Yokogawa UT 15, la temperatura se midió empleado termocuplas de Chromel-alumel. Se empleó una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹, hasta alcanzar una temperatura final de 350 °C, la misma se mantuvo por el transcurso de 1 h. El producto obtenido se dejó enfriar en el reactor hasta alcanzar temperatura ambiente, manteniendo el flujo de aire sintético. A continuación, se colocó la muestra carbonizada en contacto con una solución de hidróxido

de potasio al 50% (p/p) y relación másica droga / precursor carbonizado 1 / 1. Se mantuvo en estufa, a 80 °C, por 24 horas. Posteriormente, para efectuar el tratamiento térmico de la muestra impregnada, se aplicó una rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹ hasta 800 °C y se mantuvo esta temperatura durante 2 horas, operando en atmósfera de nitrógeno 99,99 %. Finalizado el programa térmico se dejó enfriar manteniendo la circulación de gas inerte. El calentamiento se llevó a cabo en el equipo ilustrado en la Figura 1.

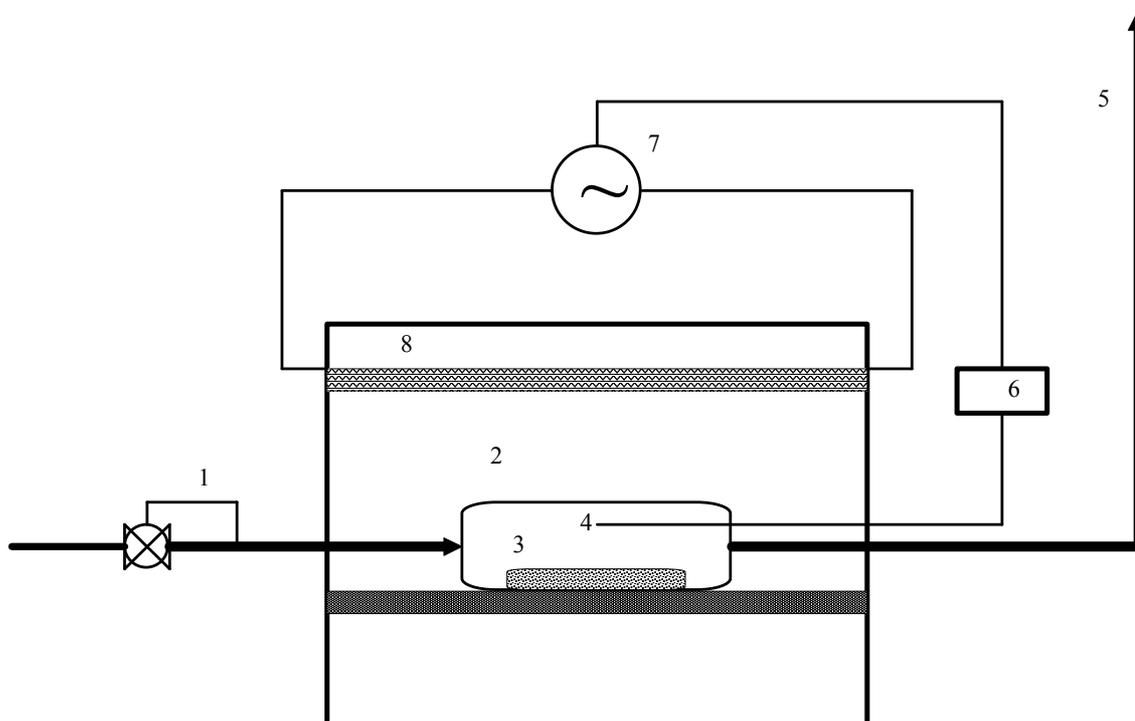


Figura 1 Equipo de flujo escala banco para la síntesis de carbones activados. 1 Sistema de control de flujo de gas. 2 Reactor tubular. 3 Muestra. 4 Termocupla. 5 Venteo de gases al exterior. 6 Controlador de temperatura. 7 Fuente de alimentación eléctrica. 8 Resistencias

Dado que durante el proceso de activación química empleando KOH como agente activante se genera K_2CO_3 y otros compuestos relacionados, estas sales deben ser removidas de la matriz carbonosa a fin de obtener un mayor volumen de microporos en el CA resultante y una superficie de adsorción libre de sustancias adsorbidas. A tal fin, se llevó a cabo el lavado de los carbones activados, resultantes del tratamiento térmico, colocándolos en un dispositivo que permitía la circulación continua de una corriente líquida a través de un lecho de carbón activado. Finalizado el lavado los carbones activado se secaron en estufa a 110°C hasta alcanzar peso constante para su posterior almacenamiento.

Se determinó el contenido de cenizas y volátiles de los carbones activados obtenidos, según norma ASTM, usando una balanza termogravimétrica TA instrument SDT Q-600, y se llevó a cabo el análisis elemental empleando un analizador automático Carlo Erba EA 1108 CHNS-O. La caracterización textural de las muestras se realizó a partir de la determinación de las isothermas de adsorción de N_2 (77 K), empleando un sortómetro automático Micromeritics ASAP 2020 HV. Se aplicó el procedimiento convencional de BET a fin de evaluar el área superficial específica (SBET). El volumen total de poros (V_t) se calculó a partir del volumen de N_2 adsorbido a la máxima presión relativa ($P/P_0=0.99$). El diámetro medio de poro se estimó a partir de: $D_{mp} = 4V_t / SBET$ (Rouquerol, 2014). La distribución del tamaño de poros se determinó a partir de las isothermas empleando el método de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). En el mismo instrumento se llevó a cabo, además, la determinación de isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K con el fin de complementar la información suministrada

por las isothermas de nitrógeno y evaluar la capacidad de adsorción de CO₂ del material (Cukierman y Bonelli 2015). Por otra parte, los carbones activados se examinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando un microscopio Zeiss Supra40 con cañón por emisión de campo, a fin de visualizar las características morfológicas de los carbones activados sintetizados. Las muestras se observaron con magnificaciones de hasta 80000 aumentos.

Se analizó el comportamiento de los carbones activados desarrollados como adsorbentes de CO₂ para posibles aplicaciones de captura de C post-combustión. Se evaluó su capacidad de adsorción de CO₂ mediante determinaciones termogravimétricas en condiciones ambientales. En primer término se procedió a desgasificar el material con gas inerte a 150 °C hasta peso constante y se dejó enfriar hasta 30-50 °C. Se hizo circular, luego, una corriente de CO₂ (99% v/v) procediendo a registrar el aumento de peso ocasionado por la adsorción de CO₂. Por otra parte se llevaron a cabo ensayos dinámicos en un adsorbedor de lecho fijo, de 22 mm de diámetro interno y 70 mm de longitud empleando los CAs desarrollados y variando las condiciones de la corriente gaseosa alimentada (50 – 70 cm³ min⁻¹) y concentración de CO₂ (10 y 20 % v/v, balanceadas con N₂). La composición de la corriente gaseosa se estableció regulando con válvulas de control y caudalímetros capilares. Se obtuvieron las curvas de ruptura para todas las condiciones ensayadas. Se mantuvo el lecho a una temperatura de 50 ° C mediante un horno tubular comandado por controlador electrónico, basado en microprocesador, NOVUS N2000. Las concentraciones de CO₂ se evaluaron mediante cromatografía gaseosa empleando un cromatógrafo Shimadzu GC 8A provisto de una columna Alltech CTRI, detector de conductividad térmica, utilizando Ar como gas *carrier*. Previamente a la determinación de las curvas de ruptura se efectuó la desorción del lecho haciendo circular gas nitrógeno a 150 °C.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 2 se presentan los análisis próximo y elemental para los carbones desarrollados

Análisis próximo (% p/p en base seca)	
Volátiles	4.8
Cenizas	6.2
Carbono Fijo	89.0
Análisis elemental (% p/p en base seca y libre de cenizas)	
C	89.1
H	0.3
N	1.4
O*	12.6

*Estimado por diferencia.

Tabla 2. Análisis próximo y elemental del carbones activados obtenidos a partir de palo de yerba mate por activación química, empleando KOH como agente activante..

Como puede observarse en la Tabla 2, el proceso de activación química introduce cambios notables en el precursor; se advierte un notable incremento del contenido de carbono fijo y elemental con respecto al precursor biomásico (Tabla 1). En consecuencia el contenido de volátiles H y O se ve reducido a causa de la devolatilización y carbonización del material.

En la Figura 2 se ilustra la isoterma de adsorción-desorción de N₂ (77 K) determinada para los CAs desarrollados. Esta muestra la evolución de los volúmenes de N₂ adsorbidos en función de la presión relativa, P/Po, siendo P, la presión de equilibrio y Po, la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo. Como puede apreciarse en la figura, la forma de la isoterma corresponde a las de tipo I, de acuerdo a la clasificación de IUPAC, caracterizadas por un ascenso abrupto del volumen adsorbido a bajas presiones relativas y un plateau que se mantiene hasta la presión de saturación. Este tipo de isoterma sugiere la presencia mayoritaria de microporos (< 2 nm) en las matrices porosas que conforman el carbón activado (Rouquerol, 2014).

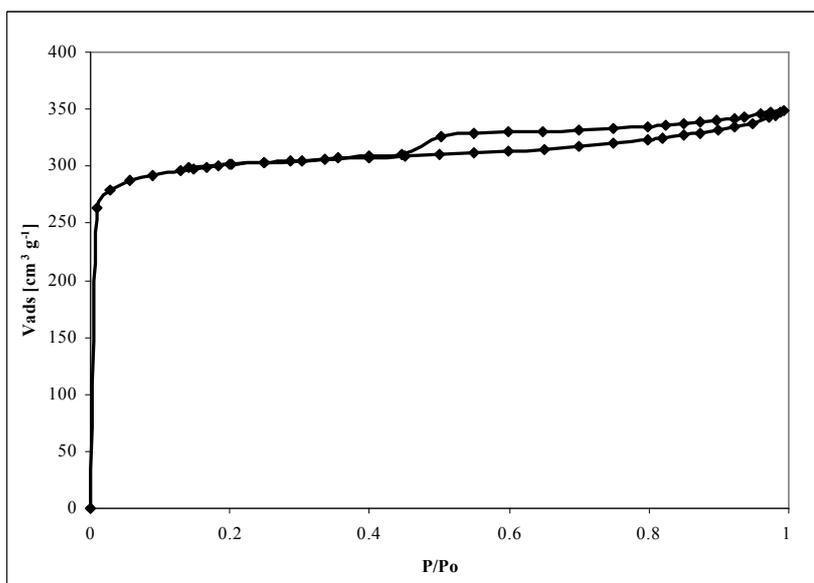


Figura 2 Isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K sobre el carbón activado obtenido a partir de palo de yerba mate por activación química con KOH

Esto se refleja también en la distribución de tamaño de poros que se muestra en la Figura 3 centrada sobre diámetros inferiores a 2 nm. Por otra parte, el análisis de la isoterma de adsorción de CO_2 a 273 K (Figura 4) permitió corroborar la presencia de microporosidad. Como puede apreciarse en la Figura 5, que describe la distribución de tamaño de poros aplicando la DFT a partir de los datos de adsorción de CO_2 distribuida en un rango estrecho de diámetros de poro, la misma permite realizar un análisis más detallado de los microporos de menores dimensiones. Otro indicio de predominancia de microporos de pequeñas dimensiones es que los valores de volumen de microporos calculados aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich (V_{mDR}) a ambas isothermas (N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K) son similares (Marsh y Rodríguez Reynoso, 2006). Las características texturales de los carbones activados desarrollados estimadas a partir de las isothermas de adsorción de N_2 , y de CO_2 se detallan en la Tabla 3. En la Figura 5 se muestra la distribución de tamaño de poros aplicando la DFT para los datos de adsorción de CO_2 . Puede apreciarse que ésta es estrecha y está restringida a un rango de 0.4 a < 0.8 nm.

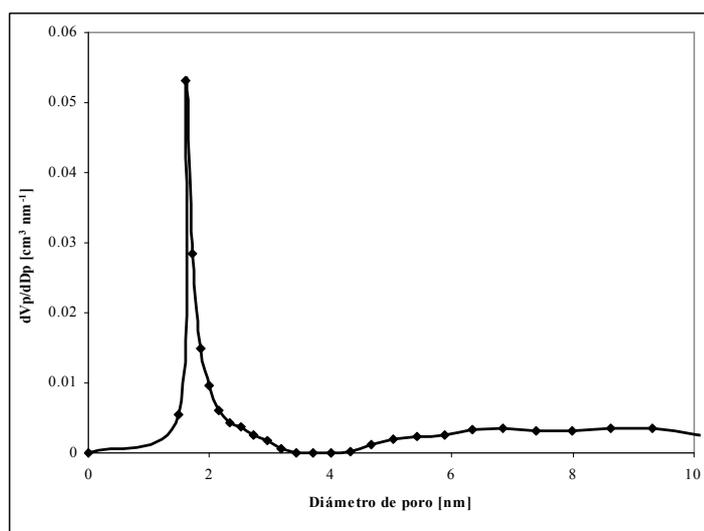


Figura 3 Distribución de tamaños de poro para el carbón activado obtenido a partir de palo de yerba mate por activación química con KOH. Calculada aplicando la teoría del funcional de de la densidad (DFT), en base la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K

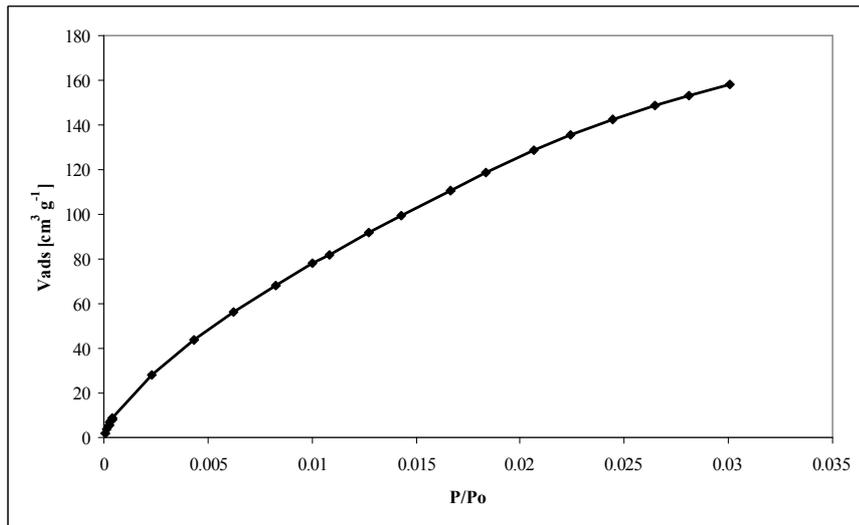


Figura 4 Isotherma de adsorción de CO₂ a 273 K sobre el carbón activado obtenido a partir de palo de yerba mate por activación química con KOH

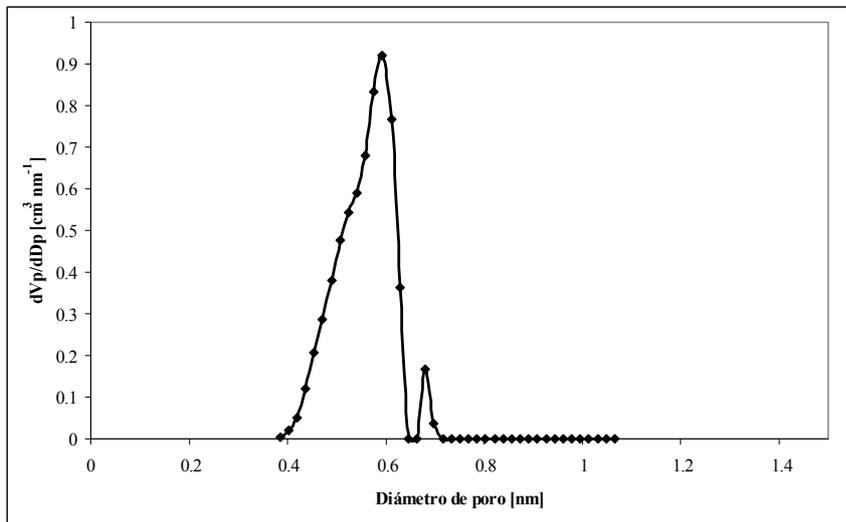


Figura 5 Distribución de tamaños de poro para el carbón activado obtenido a partir de palo de yerba mate por activación química con KOH. Calculada aplicando la teoría del funcional de de la densidad (DFT), en base la isoterma de adsorción de CO₂ a 273 K

Parámetro	Adsorbato	
	N ₂	CO ₂
SBET	1035	-
Vt	0.52	-
Dmp [nm]	2	-
Vads* [cm ³ CNTP]	318	158
SDR	1342	1230
VmDR	0.45	0.45

* Determinado a la máxima presión relativa.

Tabla 3 Parámetros texturales del carbón activado obtenido a partir de palo de yerba mate por activación química con KOH.

Las isothermas de adsorción de CO₂ a 273 K normalmente se determinan hasta la presión relativa de 0.03 que corresponde a una presión de equilibrio de 100 kPa, límite operativo del instrumento. Si bien los puntos experimentales están alejados de la saturación, resultan de gran utilidad para explorar los poros de menores dimensiones.

El análisis de las características químicas y texturales conduce a confirmar que los carbones activados sintetizados han alcanzado un considerable desarrollo de estructura porosa con preponderancia de microporos distribuidos en un estrecho rango de diámetro de poros como consecuencia de los significativos cambios que tienen lugar en el precursor durante el proceso de activación. Esto podría considerarse, *a priori*, como una propiedad favorable para la adsorción de CO₂ en condiciones post-combustión, que también puede inferirse de volumen máximo adsorbido en la isoterma de CO₂ y de la capacidad gravimétrica de adsorción por unidad de masa de carbón evaluada (35 mg CO₂ g⁻¹).

En la Figura 6 se presentan las fotografías obtenidas mediante microscopía SEM para los carbones activados obtenidos. Considerando el aspecto de las imágenes de las muestras, es posible inferir que el proceso de activación, ha generado una apertura de la estructura en el sólido que facilitaría el acceso del gas a los microporos donde tendría lugar la adsorción. Sin embargo, aun a la máxima magnificación, no es posible divisar los microporos (< 2nm) mediante la microscopía electrónica de barrido, de ahí la importancia de la información aportada por los datos de fisisorción de gases.

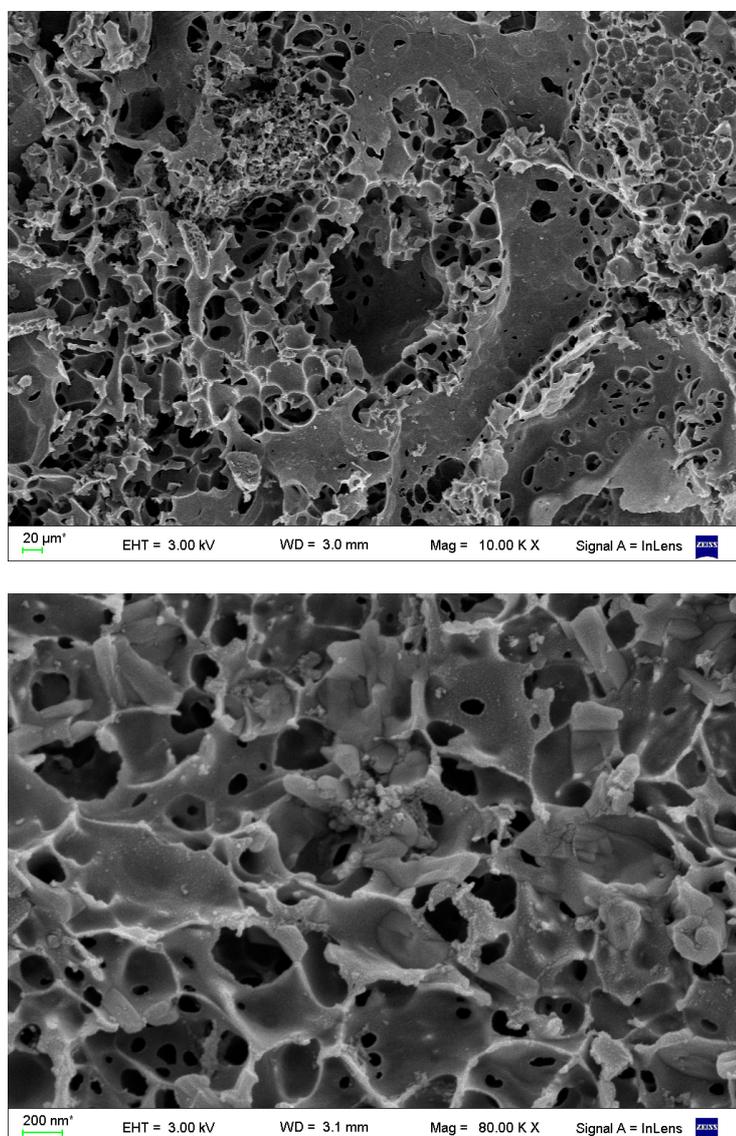


Figura 6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas con 2 magnificaciones (10000 y 80000). Las escalas y el aumento se indican al pie de cada imagen

En la Figura 7 se ilustran las curvas de ruptura determinadas luego de contactar el carbón activado obtenido con una corriente gaseosa conteniendo 10 y 20 % v/v de CO₂. con diferentes caudales de operación (50 y 70 cm³ min⁻¹). En esta se representa la relación entre las concentración de salida y entrada (C/Co) en función del tiempo transcurrido (t). Las curvas de ruptura determinadas presentan la típica forma de “S” levemente asimétricas hacia la zona de saturación. Las mismas se caracterizan por un conjunto de parámetros, entre estos el tiempo de ruptura (tr), tiempo al que C/Co se incrementa en 1%, es uno de los parámetros que reviste mayor importancia en el análisis de adsorbedores de lecho fijo desde el punto de vista de la aplicación, ya que no se puede continuar operando por tiempos mayores que el tr debido a la presencia de la especie contaminante en la corriente de salida. Otros parámetros son el tiempo de saturación (ts), tiempo en que C/Co alcanza el 99%. La longitud de transferencia de masa (LTM), que se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$LTM = L (1-tr/ts) \quad (1)$$

siendo L la longitud del lecho. El volumen de CO₂ removido (Vr), cantidad total de CO₂ adsorbida, se calcula según:

$$V_r = V_s C_o - \sum \left[\frac{(V_{n+1} - V_n)(C_{n+1} + C_n)}{2} \right] \quad (2)$$

siendo Vs el volumen de corriente circulado cuando se alcanza la saturación. Asimismo, se estima la cantidad de CO₂ adsorbida por gramo de adsorbente (qr) que resulta de la relación entre Vr y la masa de adsorbente. Estos parámetros resultan útiles para un ulterior análisis del fenómeno y poder establecer las condiciones óptimas de operación que conducen a mayores remociones de CO₂ (Fernandez et. al 2012). Se presentan en forma comparativa, en la Tabla 4, los parámetros, anteriormente definidos, para los ensayos de performance de remoción de CO₂ realizados. Las curvas de ruptura de la Figura 7 indican que la influencia del caudal de operación es determinante en cuanto a los tiempos ruptura y saturación ambos ocurren con anterioridad para el mayor caudal de operación. La operación con la mayor concentración de CO₂ en la alimentación no parecería afectar sensiblemente los tr y ts (Tabla 4). Sin embargo, es notoria la influencia sobre la simetría de la curva de ruptura, al operar con mayores concentraciones de CO₂. Esta asciende abruptamente, después de la ruptura, hasta cerca de un 70% de concentración normalizada, para proseguir en forma mas asintótica a la dirección de las abscisas. El análisis de los parámetros, detallados en la Tabla 4, permite evaluar en forma cuantitativa el comportamiento adsortivo descrito por cada una de las curvas de ruptura. Puede apreciarse que la operación a caudal 10 cm³ min⁻¹ conduce a tiempos de ruptura y saturación más altos, resultando más aconsejable para la operación del adsorbedor empleando los carbones activados desarrollados. Además, en esta condición se alcanzan mayores volúmenes de CO₂ adsorbidos, aun trabajando a la mayor concentración.

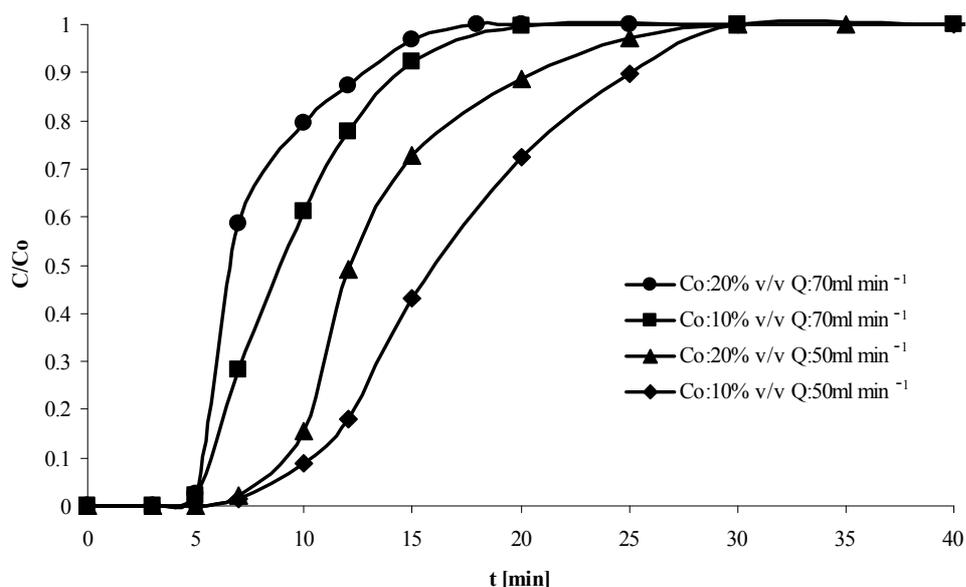


Figura 7. Curvas de ruptura de adsorción de CO_2 determinadas para el carbón activado obtenido a partir de palo de yerba mate, por activación química con KOH , para distintas condiciones de operación.

Co [%]	Q [$\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$]	tr [min]	ts [min]	LTM [cm]	Vr [$\text{cm}^3 \text{CO}_2$]	qr [$\text{cm}^3 \text{CO}_2 \text{g}^{-1}$]
20	70	5	18	5.1	110	44
10	70	5	20	5.2	130	52
20	50	7	30	5.4	194	78
10	50	7	30	5.4	140	56

Tabla 4 Parámetros característicos de las curvas de ruptura de adsorción de CO_2 determinadas para el carbón activado obtenido a partir de palo de yerba mate, por activación química con KOH , para distintas condiciones de operación.

CONCLUSIONES

Los palos de yerba remanentes del proceso de elaboración de este producto resultaron adecuados para la producción de carbones activados por el proceso de activación química empleando KOH como agente activante. Los carbones activados presentaron un área superficial específica superior a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La caracterización textural realizada mediante el análisis de las isotermas de adsorción de N_2 y CO_2 evidenció un preeminente desarrollo de microporosidad ($< 2 \text{ nm}$) con una estrecha distribución de diámetros de poros alrededor de 0.6 nm usando CO_2 como sonda. Los carbones activados desarrollados demostraron una muy buena performance en la adsorción de CO_2 en condiciones asimilables a las utilizadas para un lecho de tratamiento de gases de post-combustión. Las cantidades de CO_2 adsorbidas, determinadas tanto por el método gravimétrico ($35 \text{ mgCO}_2/\text{g}$ de carbón activado), como también a partir de ensayos dinámicos en un adsorbedor de lecho fijo ($45\text{-}80 \text{ cm}^3$ de CO_2 / g de carbón activado) son del orden de las informadas en la literatura para condiciones similares. La caracterización textural empleando N_2 y CO_2 se presenta como una herramienta útil para verificar *a priori* la capacidad de los carbones activados para remover CO_2 en condiciones ambientales.

ABSTRACT: Activated carbons (ACs) were developed from yerba mate twigs, an abundant agro-industrial residue, via the chemical activation process using KOH as activating agent. Chemical characterization of the resulting ACs was carried out by proximate and elemental analyses. Textural characterization was conducted through physisorption of N₂ at 77K and CO₂ at 273K. Scanning electronic microscopy images were obtained in order to examine the adsorbent's morphology. The capacity of the developed ACs in CO₂ removal from gaseous streams, mimicking post-combustion conditions, was evaluated through gravimetric assays and analysis of breakthrough curves determined in a fixed-bed adsorption unit for different gas flow rates and CO₂ concentrations. The activated carbons obtained were found suitable for CO₂ capture from gaseous effluents, their high effectiveness being related to the narrow distribution of micropores (< 2nm) characterizing their porous structures.

REFERENCIAS

- Bonelli P., Cukierman A.L. (2015). Valorization of wastes from industrial processing of an agricultural product via thermochemical conversion processes. En *Agricultural Wastes: Characteristics, Types and Management* ISBN: 978-1-63482-359-3. Editor: Camille N. Foster. Chapter 7, 141-168. Nova Science Publishers, Inc. N.Y., USA.
- Cukierman A.L., Bonelli P.R. (2015). Potentialities of biochars from different biomasses for climate change abatement by carbon capture and soil amelioration In "Advances in Environmental Research" ISBN: 978-1-63483-094-2. Editor: Justin A. Daniels. Chapter 4, 57-80. Nova Science Publishers, Inc. N.Y., USA.
- Deng S., Wei H., Chen T., Wanga B., Huang J., Yu ag G. (2014). Superior CO₂ adsorption on pine nut shell-derived activated carbons and the effective micropores at different temperatures. *Chemical Engineering Journal*. 253 46–54.
- Fernandez M. E., Nunell G., Bonelli P. R., Cukierman A. L. (2012) Batch and dynamic biosorption of basic dyes from binary solutions by alkaline-treated cypress cone chips *Bioresource Technology*, 106, 55-62.
- Marsh H., Ridrueguez Reinoso F (2006). *Activated Carbon*. Chapter 4, 166-177, Elsevier Science, Amsterdam NL.
- Nunell G., Bonelli P.R., Cukierman A. L. (2016). Management strategy of an invasive woody plant species through conversion into adsorbents for remediation of polluted water In "*Invasive Species: Ecology, Management Strategies and Conservation*" Editor: Jane Sutton. Nova Science Publishers, Inc. N.Y., USA. Chapter 4. En prensa (2016)
- Plaza M. G., Pevida C., Arias B., Feroso J., Arenillas A., Rubiera F., Pis J. J. (2008) Application of thermogravimetric analysis to the evaluation of aminated solid sorbents for CO₂ capture. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 92, 601–606.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., Sing, K.S.W. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications* 2nd edn. Elsevier Ltd. Amsterdam
- Song T., Liao, Xiao J., Shen L. (2015). Effect of micropore and mesopore structure on CO₂ adsorption by activated carbons from biomass. *New Carbon Materials*, 30(2): 156–166.