

Influencia de la temperatura de activación en las características superficiales de carbones activados granulares preparados por impregnación con $MgCl_2$ y $CaCl_2$

Sergio Acevedo¹, Liliana Giraldo¹, Juan Carlos Moreno-Piraján^{2*}

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá. Avenida Carrera 30 No 45 -03, Bogotá (Colombia) ^{2*}Departamento Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes. Carrera 1 No 18 A 10, Bogotá (Colombia)

Influence of the activation temperature on the surface characteristics of granular activated carbons prepared by impregnation with $MgCl_2$ AND $CaCl_2$

Influència de la temperatura d'activació en les característiques superficials de carbons activats granulars preparats per impregnació amb $MgCl_2$ amb $CaCl_2$

Recibido: 10 de enero de 2014; revisado: 5 de mayo de 2014; aceptado: 16 de mayo de 2014

RESUMEN

Se preparan carbones activados de tipo granular a partir de cuesco de palma africana (*Elaeis guineensis*) por activación química con soluciones acuosas de $MgCl_2$ y $CaCl_2$ de diferentes concentraciones y a temperaturas de 773 o 1073 K. Los carbones activados se caracterizan por adsorción física de N_2 a 77 K, de las isotermas resultantes se obtienen los parámetros texturales: área superficial y volumen de microporo con valores entre 12 y 501 m^2g^{-1} y 0,002 y 0,21 cm^3g^{-1} respectivamente. Los valores de las entalpías de inmersión de los sólidos en agua se encuentran entre -7,4 y -36,3 Jg^{-1} y en benceno en un rango entre -19,4 y -33,9 Jg^{-1} , los resultados muestran que la activación con las sales $MgCl_2$ y $CaCl_2$ producen carbones activados con poros en el rango de los mesoporos que facilitan la entrada de los adsorbatos.

Se realiza la caracterización de la acidez y basicidad total de los materiales carbonosos con valores entre 18 y 263 $\mu molg^{-1}$ y 123 y 3614 $\mu molg^{-1}$ respectivamente, también se determina el pH en el punto de carga cero, pH_{PZC} y los espectros infrarrojo (DR-FTIR) para cada uno de los carbones activados preparados.

Palabras clave: Activación química con $MgCl_2$ y $CaCl_2$; adsorción de N_2 ; carbón activado; entalpía de inmersión.

SUMMARY

Granular type activated carbons are prepared from stone africam palm (*Elaeis guineensis*) for chemical activation with $MgCl_2$ and $CaCl_2$ aqueous solutions of various concentrations and temperatures of 773 and 1073 K. Activated carbons are characterized by N_2 physical adsorption at 77 K; of the isotherms acquired the texture parameters

are obtained: the surface area and micropore volume, with values between 12 and 501 m^2g^{-1} and 0.002 to 0.21 cm^3g^{-1} respectively. The immersion enthalpy values of solids in water are between -7.4 and -36.3 Jg^{-1} and in benzene are between -19.4 and -33.9 Jg^{-1} , the results evince that activation with the salts $MgCl_2$ and $CaCl_2$ produce activated carbons with pores in the range of mesopores that facilitates entry of the adsorbates.

The characterization of total acidity and basicity of carbonaceous materials are realized with values obtained between 18 and 263 $\mu molg^{-1}$ and 123 and 3614 $\mu molg^{-1}$ respectively also determines the pH at the point of zero charge, pH_{PZC} and infrared spectro (DR- FTIR).

Keywords: Chemical activation with $MgCl_2$ and $CaCl_2$; N_2 adsorption; activated carbon; immersion enthalpy.

RESUM

Es preparen carbons activats de tipus granular a partir de endocarpi de palma africana (*Elaeis guineensis*) per activació química amb solucions aquoses de $MgCl_2$ i $CaCl_2$ de diferents concentracions i temperatures de 773 o 1073 K. Els carbons activats es caracteritzen per adsorció física de N_2 a 77 K, de les isotermes resultants s'obtenen els paràmetres texturals: àrea superficial i volum de microporus amb valors entre 12 i 501 m^2g^{-1} i 0,002 i 0,21 cm^3g^{-1} , respectivament. Els valors de les entalpies d'immersió dels sòlids en aigua es troben entre -7,4 i -36,3 Jg^{-1} i en benzè en un rang entre -19,4 i -33,9 Jg^{-1} . Els resultats mostren que l'activació amb les sals $MgCl_2$ i $CaCl_2$ produeixen carbons activats amb porus en el rang dels mesoporus que faciliten l'entrada dels adsorbats.

Es realitza la caracterització de l'acidesa i basicitat total dels materials carbonosos amb valors entre 18 i 263

μmolg^{-1} i 123 i $3614 \mu\text{molg}^{-1}$ respectivament, i també es determina el pH en el punt de càrrega zero, pH_{PZC} i els espectres infrarojos (DR-FTIR) per a cadascun dels carbons activats preparats

Paraules clau: Activació química amb MgCl_2 i CaCl_2 ; adsorció de N_2 ; carbó activat; entalpia d'immersió.

INTRODUCCIÓN

Las causas que originan la contaminación del aire como resultado de la actividad del hombre son diversas, pero la mayor influencia se encuentra en las actividades industriales, comerciales, domésticas y agropecuarias. En las últimas décadas la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera ha aumentado de forma considerable, de forma que se ha pasado de aproximadamente 280 ppm en la era pre-industrial a 379 ppm en 2011; este incremento contribuye de forma importante al cambio climático que está experimentando actualmente el planeta, principalmente porque dicho gas es el principal responsable del efecto invernadero. Por esta razón, su remoción ha tenido un creciente interés tanto a nivel político como científico ⁽¹⁾. La adsorción se considera una de las opciones más atractivas para la captura de CO_2 , y la eficiencia del proceso de adsorción requiere adsorbentes sólidos que presenten no solo una elevada capacidad de adsorción sino también una elevada selectividad para retener preferentemente CO_2 frente a otros gases. Uno de los sólidos que se estudia con interés en la actualidad para cumplir con este propósito es el carbón activado ^(2,3).

En Colombia se producen aproximadamente 3 millones de toneladas por año de fibra y cuesco de palma africana, que son residuos sólidos de la planta que causan contaminación ambiental debido a la falta de alternativas que conlleven al aprovechamiento en procesos industriales. Bajo esta perspectiva se eligió como material precursor el Cuesco de Palma Africana para la preparación de los carbones activados de este trabajo.

El término "carbón activado" se aplica a un grupo de carbones porosos preparados mediante reacción de un material con alto contenido de carbono con gases oxidantes o mediante la carbonización de materiales lignocelulósicos impregnados con agentes químicos deshidratantes. Son sólidos desordenados constituidos por carbono, con un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna que se aplican fundamentalmente a procesos de adsorción y catálisis ^(4,5).

La producción de carbón activado, se relaciona a la purificación de productos y a la protección del medio ambiente, que día a día requieren procesos más sofisticados y dado que la legislación con respecto a las emisiones se hace más rigurosa, el carbón activado se prepara en diferentes formas de presentación, entre las cuales la que más se usa es la granular, en las que se ajusta la distribución de la porosidad, la naturaleza química de la superficie o se impregna con productos químicos para incrementar la selectividad de eliminación de sustancias ^(6,7).

En este trabajo se preparan carbones activados por activación química con soluciones acuosas de diferente concentración de dos activantes químicos, MgCl_2 y CaCl_2 , utilizado como precursor del cuesco de palma africana, *Elaeis guineensis*; se propone el uso de las sales

como activantes para obtener sólidos con mesoporos que faciliten la entrada del CO_2 a los microporos. Una vez obtenidos los carbones activados, se caracterizan textural y químicamente y se determinan entalpías de inmersión de los sólidos en benceno y agua, cuyos resultados se relacionan con el propósito de establecer la influencia de las características superficiales en las interacciones energéticas de los carbones activados con solventes.

MATERIALES Y MÉTODOS

Impregnación y carbonización

El precursor, cuesco de palma africana, se muele y tamiza a un tamaño aproximado de 4 mm., posteriormente se impregna con soluciones acuosas de MgCl_2 o CaCl_2 en relación de 2 mL de solución por 1g de material precursor; se utilizaron soluciones de las sales de 3, 5 y 7 % p/v; durante el proceso se mantuvo una temperatura de 358 K durante 48 horas.

Los sólidos impregnados se someten a carbonización en flujo de CO_2 de 110 mL.min⁻¹, a una velocidad de calentamiento de 5 K/min hasta alcanzar la temperatura de 773 o 1073 K realizando una detención isotérmica durante 6 horas, posteriormente se mantiene una temperatura de 723 K durante 2 horas en atmósfera de N_2 para retirar el exceso de CO_2 de los materiales ⁽⁸⁾. Los sólidos se lavan, se secan y almacenan en atmósfera de nitrógeno. Se obtienen 12 muestras con cambio en el agente activante, la concentración del mismo y la temperatura de carbonización, con denominación de carbón activado granular, CAG, seguido de Ca o Mg de acuerdo a la sal activante y seguido de la temperatura de carbonización.

Caracterización textural

Los carbones activados se caracterizan por adsorción física de N_2 a 77 K en un equipo automático Autosorb 3B, Quantachrome®, para determinar los parámetros texturales: área superficial aparente y volumen de microporo.

Determinación de la entalpía de inmersión

Se determinan entalpías de inmersión de los carbones activados en agua y benceno en un microcalorímetro de conducción calor ⁽⁹⁾. Para esta determinación se pesan alrededor de 100 mg de muestra y se colocan en una ampollita de vidrio que se acopla en el interior de la celda del equipo. Se colocan 10 mL de solvente en una celda de acero inoxidable, se estabiliza la temperatura y se comienza el registro térmico, luego se realiza la inmersión de la muestra en el solvente, se registran los cambios térmicos resultantes y por último se registra un post-periodo durante 20 minutos al final del cual se realiza la experiencia de calibración eléctrica ⁽¹⁰⁻¹⁴⁾.

Caracterización Química

En cuanto a la caracterización química de los carbones activados la acidez y basicidad total se evalúan por el método de Boehm ⁽¹⁵⁾, con soluciones de 0,1 M de NaOH y HCl que neutralizan los grupos ácidos y básicos de la superficie. Se determina el pH en el punto de carga cero, pH_{PZC} , mediante el método de titulación de masas ⁽¹⁶⁾ y se

determinan espectros infrarrojo (FTIR) para visualizar los principales grupos químicos presentes en los carbones activados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

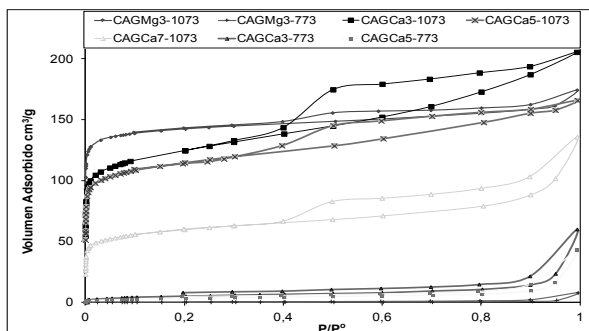


Figura 1. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K a diferentes concentraciones de $CaCl_2$ y $MgCl_2$

En la Figura 1 se muestran algunas de las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K obtenidas para los carbones activados preparados por activación química con soluciones acuosas de $CaCl_2$ y $MgCl_2$. Las isotermas de los carbones activados preparados por impregnación con $CaCl_2$ y que se tratan térmicamente a 1073 K presentan bucle de histéresis que indica la formación de poros de tamaño mayor a 2 nm y se pueden clasificar como isotermas tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, las cuales son típicas para sólidos mesoporosos⁽¹⁷⁾. Al comparar las muestras CAGMg3-773 y CAGMg3-1073 se observa que a menor temperatura el proceso de activación se hace menor y se obtienen sólidos porosos con valores para los parámetros texturales menores, con capacidades de adsorción de N_2 bajas, de $1,5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, indicando la alta influencia de la temperatura en el proceso de activación con las sales que se emplean en este trabajo.

Tabla 1. Parámetros texturales de los carbones activados

Muestra	Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{Ttotal} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
CAGMg3-1073	501	0,27
CAGMg3- 773	5,0	0,01
CAGCa3-1073	453	0,31
CAGCa5-1073	433	0,25
CAGCa7-1073	223	0,20
CAGCa3- 773	19,0	0,09
CAGCa5- 773	12,0	0,07

En la Tabla 1 se presenta la caracterización textural de los carbones activados de las series de CAGMg y CAGCa con valores para el área superficial BET entre 12 y $501 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y valores volúmenes de poro totales entre 0,002 y $0,21 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Las diferencias que se encuentran en las características texturales de los materiales, muestra que los agentes activantes empleados presentan un efecto diferente sobre las propiedades de los carbones activados en función de su naturaleza. Pero la mayor influencia se

marca en la temperatura dado que a 773 K la producción de porosidad es menor y por tanto se obtienen valores de área superficial y volumen de poro marcadamente menores. El sólido que presenta los mayores valores de área superficial y volumen de poro corresponde a la muestra CAGMg3-1073 con valores de $501 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $0,21 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, respectivamente.

Una técnica de caracterización de la interacción sólido-líquido es la calorimetría de inmersión, que permite calcular la cantidad de calor que se genera cuando las dos fases se ponen en contacto y que es propia de un sistema de adsorción determinado a unas condiciones específicas de presión y de temperatura.

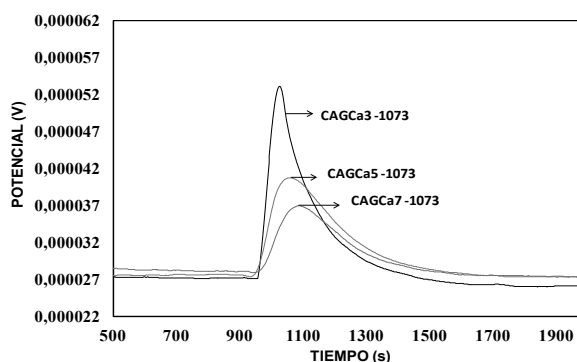


Figura 2. Termogramas obtenidos para la inmersión en benceno de los carbones activados con soluciones de $CaCl_2$ a 1073K.

Para los carbones activados preparados se determinan las entalpías de inmersión en benceno y agua; en la Figura 2 se presentan los termogramas obtenidos para la de inmersión en benceno de los carbones activados correspondientes a la serie de CAGCa a 1073 K, se observa que a medida que aumenta la concentración de $CaCl_2$ la interacción del solvente con el material carbonoso va decreciendo ya que el área del pico que se produce en la curva de potencial en función del tiempo se hace menor, estas áreas son proporcionales a la entalpía de inmersión, ΔH_{im} , que se relacionan en la Tabla 2.

Tabla 2. Entalpías de inmersión en benceno y agua de los carbones activados

Muestra	$-\Delta H_{\text{im}}$ Agua (Jg^{-1})	$-\Delta H_{\text{im}}$ Benceno (Jg^{-1})
CAG Mg3-1073	14,8	30,5
CAG Mg3-773	23,0	19,9
CAG Ca3-1073	35,1	17,3
CAG Ca5-1073	29,8	15,2
CAG Ca7-1073	20,3	7,4
CAG Ca3-773	32,8	12,0
CAG Ca5-773	33,4	18,6

Los carbones activados obtenidos presentan entalpías de inmersión de carácter exotérmico, cuando se ponen en contacto con benceno y agua. Como se observa en la Tabla 2 los valores de la entalpía de inmersión en benceno se encuentran entre $-7,4$ y $-30,5$ Jg^{-1} y en agua están en un rango entre $-14,8$ y $-33,4$ Jg^{-1} , que muestran una mayor interacción de los sólidos con agua. Los valores son comparables con los reportados en otros estudios, los cuales emplean residuos lignocelulósicos como precursores para la obtención de carbones activados y manejan una metodología experimental similar a la que se usa en este trabajo ⁽¹⁸⁻²⁵⁾. Se aprecia que las entalpías de inmersión en benceno y agua de los carbones activados varían en cada serie con el aumento en la concentración de los agentes activantes y la variación de la temperatura de activación, evidenciando cambios en las características texturales y químicas de los carbones.

Tabla 3. Caracterización química series de carbones activados CAGMg y CAGCa a 1073 y 773 K.

MUESTRAS	pH _{PCC}	BASICIDAD TOTAL (μmolg^{-1})	ACIDEZ TOTAL (μmolg^{-1})
CAGMg 5 -773	8,02	670	18
CAGMg 3 -1073	9,52	3614	23
CAGCa 3 -773	6,98	510	40
CAGCa5 -773	6,74	453	45
CAGCa 3 -1073	4,08	123	262
CAGCa 5 -1073	4,15	153	261
CAGCa 7 -1073	4,23	161	263

En la Tabla 3 se presentan los valores obtenidos para la caracterización química para algunos de los carbones activados, con valores de acidez y basicidad total entre 18 y 263 μmolg^{-1} y 123 y 3614 μmolg^{-1} , respectivamente. Estos parámetros se asocian con el punto de carga cero que presenta una concordancia con los valores reportados de la acidez y basicidad total.

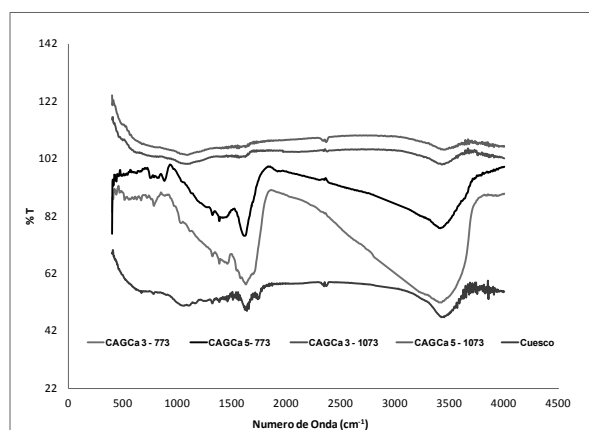


Figura 3. Espectros FTIR para las muestras de carbones activados de la series de CAGCa a 773 K.

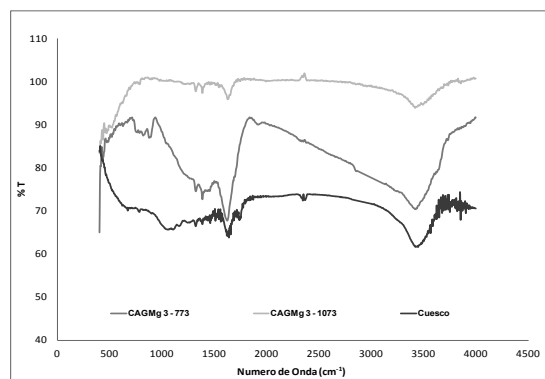


Figura 4. Espectros FTIR para las muestras de carbones activados de la series de CAGMg a 773 K.

Los espectros infrarrojo de las Figura 3 y 4 corresponden a los carbones activados de las series CAGCa y CAGMg a 773 y 1073 K respectivamente, en las dos gráficas también se muestra el espectro infrarrojo del cuesco de palma africana sin ningún tipo de tratamiento con el propósito de observar las modificaciones que se presentan en la superficie del sólido. Los espectros presentan bandas entre 900 cm^{-1} - 1450 cm^{-1} que se pueden asignar a vibraciones de estiramiento C-O, las bandas entre 3100 - 3700 cm^{-1} son características de la vibración del estiramiento -OH de grupos hidroxilos, carboxílicos y fenólicos. Así mismo se presenta un pico alrededor de 1630 cm^{-1} , el cual es característico de materiales carbonosos, puede ser atribuido a la vibración C=C poliaromático en carbones con hibridación sp^2 , dicha vibración se incrementa por el oxígeno superficial adsorbido ⁽²⁶⁾. Los carbones activados preparados que presentan los mayores valores en sus características texturales, se emplean en la adsorción de CO_2 , dado que en la actualidad se requieren sólidos adsorbentes con buenas capacidades de adsorción de dicho gas.

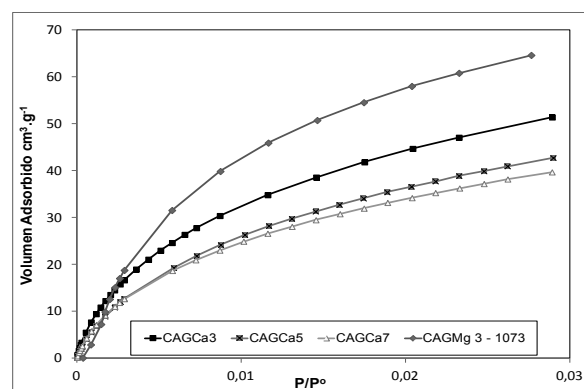


Figura 5. Isothermas adsorción de CO_2 a 273K de los carbones activados obtenidos a 1073 K.

La Figuras 5 muestra las isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K para los carbones activados de la serie CAGCa y CAGMg preparados a 1073 K. Se observa que el carbón activado obtenido mediante activación química con MgCl_2 , presenta la mayor capacidad de adsorción de CO_2 para el conjunto de sólidos. Para la serie de CAGCa a 1073 K, la capacidad de adsorción del gas es proporcional al área superficial y por tanto el carbón activado CAGCa3-1073 que presenta la mayor

área superficial y el mayor volumen de poro, presenta la mayor capacidad de adsorción para la molécula de CO_2 y el presentar una cierta cantidad de mesoporos facilita la entrada de la molécula a los microporos.

Una vez se obtienen los resultados de caracterización de los carbones activados adecuados para la adsorción de CO_2 , estos se relacionan con el propósito de observar la influencia de los parámetros superficiales en la adsorción del gas.

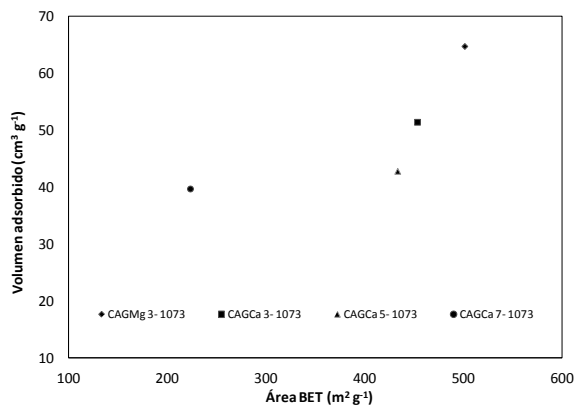


Figura 6. Comparación de áreas superficiales con volumen adsorbido de CO_2 .

Así, En la Figura 6 se presenta la relación entre la cantidad adsorbida de CO_2 en función del área superficial de los carbones activado y se observa que a medida que va decreciendo el área superficial de las muestras también disminuye el volumen adsorbido de CO_2 siendo estos dos parámetros proporcionales y evidenciando que la muestra que tiene mayor área superficial y mayor adsorción de dióxido de carbono es CAGMg3-1073 que muestra que la naturaleza del impregnante influye en las características superficiales del sólido ya que la muestra impregnada con MgCl_2 muestra mejores resultados en comparación con los carbones activados impregnados con CaCl_2 .

En cuanto a las características químicas de la superficie la adsorción del dióxido de carbono se favorece para el carbón activado que presenta el valor más alto de basicidad total y que por tanto presenta el valor de pH_{PZC} más elevado; sin embargo no se presenta una mejor correlación y su influencia no es evidente.

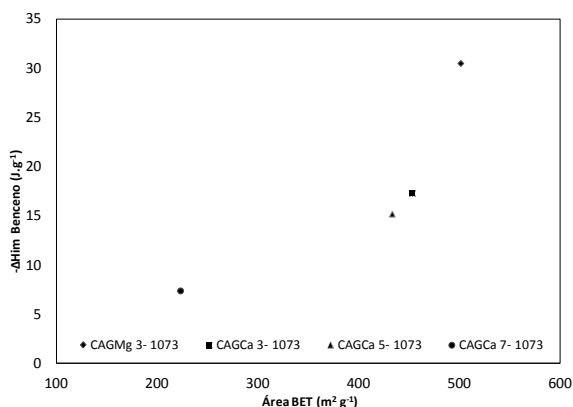


Figura 7. Comparación de áreas superficiales con entalpías de inmersión en benceno.

En la Figura 7 se presenta la relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno y su área superficial para las muestras activadas a 1073 K, se observa que a medida que aumenta el área superficial de las muestras aumenta la interacción superficial entre el sólido carbonoso y el solvente apolar de inmersión, por tanto la entalpía de inmersión de los sólidos en benceno serán un indicativo de su capacidad para adsorber CO_2 .

CONCLUSIONES

La activación química de cuesco de palma africana con soluciones acuosas de MgCl_2 y CaCl_2 produce carbones activados con porosidad en el rango de los mesoporos que son útiles para el proceso de adsorción de CO_2 .

Se obtienen sólidos con diferentes características texturales, los carbones activados obtenidos presentan áreas superficiales BET entre 12 y 501 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ y volúmenes de poro que oscilan entre 0,002 y 0,21 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. Los valores más altos para estos parámetros se obtienen para el carbón activado con solución de MgCl_2 al 3 % p/v y tratado térmicamente a 1073 K, CAGMg3-1073.

La activación química del cuesco de palma africana impregnado con MgCl_2 o CaCl_2 depende altamente de la temperatura, con mejores resultados para los carbones activados preparados a 1073 K.

Las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno muestran un aumento con el aumento en los valores del área superficial B.E.T. y con el aumento en el valor del volumen de poros. La relación entre las entalpías de inmersión en benceno son un indicativo de la capacidad de adsorción de CO_2 en los carbones activados obtenidos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio Marco entre la Universidad de Los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al acta de acuerdo establecido entre los Departamentos de Química de las dos Universidades. Al proyecto de la DIB 20357

BIBLIOGRAFIA

- Carlson, A. Energy systems and the climate dilemma: Reflecting the impact on CO_2 emissions by reconstructing re
- Drage, T.C.; Kozynchenko, O.; Pevida, C.; Plaza, M.G.; Rubiera, F.; Pis, J. J.; Snape, C.E.; Tennison, S. Developing activated carbon adsorbents for pre combustion CO_2 capture. Energy Procedia. 1, 599–605 (2009)
- Pevida, C.; Plaza, M. G.; Arias, B.; Feroso, J.; Rubiera, F.; Pis, J.J. Surface modification of activated carbons for CO_2 capture. Applied Surface Science. 254, 7165-7172 (2008)
- Martín, M.J. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante (Publicaciones). Pp. 27-30. (1988).
- Rodríguez-Reinoso F, Linares-Solano A. Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods. En: Chemistry and Physics of Carbon.

- Ed. Thrower PA, Vol. 21. Marcel Dekker Inc. New York. (1989)
6. Alcañiz-Monge, J.; Marco-Lozar, J.P.; Lillo-Ródenas, M.A. CO₂ separation by carbon molecular sieve monoliths prepared from nitrated coal tar pitch. *Fuel Process Technol.* 92, 915-919 (2011)
 7. Mohan, D.; Singh, K.P.; Vinod, K. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts. *J. Hazard Mat.* 152, 1045-1053 (2008)
 8. Juárez-Galán, J.M.; Silvestre-Albero, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. Synthesis of activated carbon with highly developed "mesoporosity". *Micropor Mesopor Mat.* 117, 519-521 (2009)
 9. G. Rodríguez, L. Giraldo, J.C. Moreno. Evaluación de la señal generada en un calorímetro de conducción de calor en la determinación de entalpías de inmersión para caracterización de sólidos porosos. *Afinidad. Revista de Química Teórica y Aplicada.* 66, 1-9 (2009)
 10. Carruthers, J-D.; Petruska, M.A.; Sturm, E.A.; Wilson, S.M. Molecular sieve carbons for CO₂ capture. *Micropor Mesopor Mat.* 154, 62-67 (2012)
 11. Plaza, M.G.; Rubiera, F.; Pis, J.J.; Pevida, C. Ammoxidation of carbon materials for CO₂ capture. *Appl Surf Sci.* 256, 6843-6849 (2010)
 12. Szekeley J.; Evans J.W.; Sohn, H.Y. *Gas-Solid Reactions*, Academic Press, New York. (1976)
 13. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. Chapter 4 Characterization of Activated Carbon En: *Activated Carbon*. San Diego: Elsevier. Pp 143-242 (2006)
 14. Águeda, V.I.; Crittenden, B.D.; Delgado, J.A.; Tennyson, S.R. Effect of channel geometry, degree of activation, relative humidity and temperature on the performance of binderless activated carbon monoliths in the removal of dichloromethane from air. *Sep. Purif. Technol.* 78, 154-163 (2011)
 15. Boehm, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon.* 40, 145-149 (2002)
 16. I. Salome.; Bandoz T. J. Surface chemistry of activated carbons combining the results of TDP, Boehm and Potentiometric Titrations. *J Colloid Interf Sci.* 240, 252-288 (2001)
 17. Sing, K. S. W.; Everett, D. H. .; Haul, R. A. W. .; Moscou, L. .; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 57, 603-619 (1985)
 18. Wei, H.; Deng, S.; Hu, B.; Chen, Z.; Wang, B.; Huang, J et al. Granular bamboo-derived activated carbon for high CO₂ adsorption: the dominant role of narrow micropores. *ChemSusChem.* 5, 2354-2360 (2012)
 19. Sevilla, M.; Falco, C.; Titirici, M.; Fuertes, A.B. High-performance CO₂ sorbents from algae. *RSC Adv.* 2, 12792-12797 (2012)
 20. Wickramaratne, N.P.; Jaroniec, M. Importance of small micropores in CO₂ capture by Phenolic resin-based activated carbon spheres. *J. Mater Chem A.* 1, 112-116 (2013)
 21. Wahby, A.; Ramos-Fernández, J.M.; Martínez-Escandell, M.; Sepúlveda-Escribano, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. High-Surface-Area Carbon Molecular Sieves for Selective CO₂ Adsorption. *ChemSusChem.* 3, 974-981 (2010)
 22. López-Ramón, M.V.; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marin, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon.* 37, 1215-1221 (1999)
 23. Caplow, M. Kinetics of carbamate formation and breakdown. *J. Am. Chem. Soc.* 90, 6795-6803 (1968)
 24. Deitz, V.R.; Carpenter, F.G.; Arnold, R.G. Interaction of carbon dioxide with carbon adsorbents below 400 °C. *Carbon.* 1, 245-254 (1964)
 25. Sylwester, F.; Artur, P.T.; Piotr, A.G.; Peter, J.F.H.; Piotr, K. The influence of carbon surface oxygen groups on Dubinin-Astakhov equation parameters calculated from CO₂ adsorption isotherm. *J. Phys Condens Matter.* 22, 085003 (2010)
 26. Nakagawa, Y.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H₃PO₄ and ZnCl₂. *Micropor Mesopor Mat.* 103, 29-34 (2007)