# Estudio de la microporosidad estrecha de carbones activados obtenidos de semilla de palma por activación química con KOH

# Yohanna Seminovski Pérez, Giselle Autie Castro,\* Rafael López Cordero y Miguel Autie Pérez.\*\*

Centro de Investigaciones del Petróleo, Churruca No. 169 esquina a Vía Blanca, Cerro, Ciudad de La Habana. \*Instituto de Materiales y Reactivos y Departamento de Química Física, Facultad de Química, Universidad de la Habana, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 30 de abril de 2007. Aceptado: 19 de febrero de 2008.

Palabras clave: carbón activado, isotermas de adsorción, adsorbentes, tamiz molecular, almacenamiento de gases. Key words: activated carbon, adsorption isotherm, adsorbents, gas storage, molecular sieve.

**RESUMEN.** Se estudió el desarrollo de los microporos por vía química en carbones que se obtuvieron a partir de semillas de la palma *veitchia merriillii*, utilizando en todos los casos una baja relación KOH/carbonizado y flujo de nitrógeno. El procedimiento de obtención fue realizado mediante dos pasos, carbonización y activación, en este último, se utilizaron temperaturas de activación crecientes de 873, 973, 1 073 y 1 173 K respectivamente. La caracterización fue llevada a cabo mediante las isotermas de adsorción de  $CO_2$  a 295 K, en un equipo de vidrio pyrex y varias válvulas de teflón, acoplado a un sistema Edward de alto vacío, el que también consta de un transductor de presión. Los resultados se compararon con los publicados por Dubinin para los carbones comerciales tipo tamiz molecular CMS4A y CMS5A y con carbones microporosos con diferentes porcentajes de quemado o *burn off*, obtenidos también por Dubinin a partir de cascarón de coco. Por otra parte, se estudió la influencia de la temperatura de activación y de la relación KOH/carbonizado en todos los resultados. Las conclusiones en este trabajo indican de manera general que los carbones activados obtenidos presentan volúmenes de microporos y microporosidades estrechas tan o más desarrolladas que los carbones obtenidos del mismo material activado por vía física y también mayores que los demás carbones obtenidos por Dubinin con los que fueron comparados, por lo que pueden ser utilizados como material de partia para la obtención de carbones tipo tamiz molecular.

**ABSTRACT.** The development of microporous structure of activated carbons using the chemical via and also the precursor *veitchia merriillii* palm seed was studied; in the parameters related to the process it was used low ratio KOH/char and N<sub>2</sub> flow. By the other hand, two step procedures was handled, carbonization of the precursor and the second step activation, using several activation temperatures (873, 973, 1 073 y 1 173 K) for the comparative study. The characterization of the microporosity was carry out by  $CO_2$  adsorption isotherm at 295 K, in an equipment of pyrex and Teflón® coupled to an Edward high vacuum system and using a transducer by measure the changes occurring in pressure. The comparison of results was held using the classics adsorbents developed by Dubinin and co-workers: molecular sieve CMS4A and CMS5A commercial carbons publicised in 1980 as a reference, obtained from coconut shell. The study of the progress of microporosity using different activation temperature and KOH/char ratios was taken to check its influence on the results. The general conclusion indicates, in an extensive way, that obtaining these activated carbons, with large microporous volumes and narrow microporosity greater than the same material obtained by physical way and also than other carbons from literature, suggest that this carbon can achieve conditions to be molecular sieves.

# INTRODUCCIÓN

Es conocido que, en principio, cualquier material con contenido suficiente de carbono fijo puede ser utilizado como precursor para la obtención de carbón activado.<sup>1</sup> Entre los precursores más estudiados se encuentran los de origen vegetal como las semillas de aceituna y melocotón, el cascarón de coco, diferentes tipos de madera, etc.<sup>2</sup> Los dos procesos utilizados son la activación física que generalmente consta de dos etapas. Una primera de carbonización y otra posterior de activación, que suele realizarse con vapor de agua o CO<sub>2</sub>, a diferentes temperaturas<sup>3</sup> y la activación química que se efectúa en una sola etapa frecuentemente a temperaturas más bajas y con un rendimiento superior que en la activación físi-

Correspondencia: Dr. Miguel Autie Pérez Instituto de Materiales y Reactivos y Departamento de Química Física, Facultad de Química, Universidad de la Habana. Correo electrónico: autie@imre.oc.uh.cu ca.<sup>4</sup> Aunque para caracterizar los carbones activados como adsorbentes se utilizan diferentes técnicas, la adsorción física de gases y vapores es sin duda la más utilizada por la información que ofrece, con la ayuda de diferentes modelos de las isotermas de adsorción, sobre las propiedades superficiales y porosas de esos materiales.

Rodríguez Reinoso y sus cols. han estudiado ampliamente, en condiciones de laboratorio, los carbones activados procedentes de diferentes materiales como cascaron de coco,<sup>5</sup> cáscaras de nuez<sup>6</sup> y almendra,<sup>7</sup> semillas de melocotón,8 etc. obtenidos tanto por activación física (con vapor de agua o CO<sub>2</sub>) como química (con Zn<sub>2</sub>Cl, ácido fosfórico, KOH, NaOH, etc.) con y sin catalizadores. Estos autores obtuvieron carbones activados de semilla de aceituna por vía química, con ZnCl, como agente de activación y temperaturas de activación de 873 y 973 K. Con elevadas relaciones en peso de semilla/ZnCl<sub>2</sub> de 1 : 0,5; 1 : 1 y 1 : 2 y varios tiempos de contacto las áreas superficiales equivalentes, determinadas por adsorción de CO, a 273 K con la ecuación de Dubinin-Radushkievich (D-R), mostraron valores entre 481 y 710 m<sup>2</sup>/g.<sup>5</sup>

Guo y Chong<sup>9</sup> obtuvieron carbones activados a partir de la semilla de palma de aceite tratada con disoluciones de KOH de varias concentraciones y tratamiento térmico en flujo de nitrógeno a 873 K por dos horas. El carbón obtenido fue sometido a una activación física final con CO<sub>2</sub> a 1 073 K una hora. Para bajas concentraciones de KOH: 5, 10, 20 y 30 %, los volúmenes de microporos (Vp), determinados por adsorción de nitrógeno a 77 K mediante la ecuación de D-R, disminuyeron con el aumento del KOH en disolución: 0,41, 0,40, 0,37 y 0,24 cm<sup>3</sup>/g respectivamente.

Mac Donald y Quinn<sup>10</sup> prepararon carbones activados a partir de semilla de melocotón activados con distintas concentraciones de ácido fosfórico y lograron volúmenes de microporos entre 0,49 y 0,79 cm<sup>3</sup>/g los que se determinaron por adsorción de nitrógeno aplicando la ecuación de D-R. Sin embargo, a pesar de esos elevados Vp, los carbones obtenidos no adsorbieron suficiente metano, que fue el objetivo del trabajo, como para ser utilizados en su almacenamiento.

Hu y Vansant<sup>11</sup> obtuvieron carbones microporosos a partir de cáscara de nuez que fue carbonizada a una temperatura relativamente baja. Las partículas de carbonizado de 1 a 2 mm se mezclaron con disoluciones de KOH en una relación KOH/carbonizado de 1/20. La mezcla se deshidrató a 573 K por tres horas. Posteriormente, tanto el carbonizado original como los impregnados fueron activados a 1 073 K por una hora. Como resultado se obtuvieron carbones microporosos a los que se les reguló la abertura de los microporos por deposición de carbón con 3-metilpentano que permitió obtener carbones tipo tamiz molecular.

Jin-Wha y cols.<sup>12</sup> también obtuvieron carbones activados con cáscara de nuez como materia prima y ZnCl<sub>2</sub> como agente de activación para la eliminación de Cu<sup>2+</sup> de aguas residuales. La evaluación de la superficie específica fue realizada por el índice de yodo. En este caso, es de destacar la influencia de la materia prima. Mientras que en la mayoría de las veces, los carbones activados son obtenidos con temperaturas de activación superiores a los 773 K, en el caso de la cáscara de nuez, se muestra que la superficie específica disminuye a temperaturas superiores a los 673 K y que la temperatura óptima es de 648 K con un rendimiento del 32 % que disminuye a menos del 10 % para temperaturas de activación igual y superiores a 773 K .

Recientemente, se obtuvieron carbones activados microporosos a partir de cascarón de coco y de semilla de palma por vía física.<sup>13-15</sup> El objetivo del presente trabajo fue obtener carbones microporosos por activación con bajas relaciones KOH/carbonizado con Vp apropiados que sirvieran de material de partida para la obtención de carbones activados tipo tamiz molecular.

#### MATERIALES Y MÉTODOS Obtención del carbón activado

En un trabajo anterior<sup>13</sup> se estudió el efecto de la temperatura de activación sobre la porosidad estrecha del carbón activado (CASP) obtenido a partir del carbonizado de semilla de palma (CSP) como materia prima, en el que además, se utilizó un flujo  $CO_2$  como agente de activación física.

Por otra parte, en este trabajo a diferencia del descrito en el párrafo anterior se utilizó:

■ Una relación baja de peso KOH/carbonizado (10 %).

■ Dos relaciones medias de pesos KOH/carbonizado (25 y 50 %).

Un flujo de nitrógeno de 100 mL/min.

■ Temperaturas de activación de 873, 973 y 1 073 K (CASP873, CASP973 y CASP1073).

Las muestras con tamaño de partícula de 2 a 4 mm se impregnaron con las disoluciones, se agitaron durante 30 min y se colocaron en estufa a 283 K hasta sequedad. Posteriormente, se colocaron en el portamuestras de malla de acero inoxidable de un horno tubular con temperatura controlada y un flujo de nitrógeno de 100 mL /min donde permanecieron durante una hora a las temperaturas de activación (873, 973 y 1 073 K).

Después de enfriadas en flujo de nitrógeno se extrajeron y lavaron hasta la eliminación total del KOH. Se secaron nuevamente en estufa y se pesaron para calcular el rendimiento del proceso según la expresión:

$$R = \frac{W_{ca}}{W_c} \cdot 100 \tag{1}$$

donde:

 $\rm W_{ca}$  peso del carbón activado obtenido al final del proceso.

W<sub>c</sub> peso del carbonizado al inicio del proceso.

El promedio de lo obtenido se expresó como resultado final del proceso.

#### Caracterización del carbón activado

Las isotermas de adsorción de  $CO_2$ , con una pureza de 99,98 % se obtuvieron en un sistema volumétrico de vidrio Pyrex con llaves de teflón equipado con un transductor Gefran 40 capaz de medir presiones entre 0 y 101,33 kPa. El sistema se acopló a una instalación Edward de gran vacío donde se desgasificó a 573 K y 0,13 Pa durante cuatro horas, después de lo cual, se obtuvieron las isotermas a 295 K con previa calibración de dicho equipo volumétrico utilizando el tamiz molecular CMS5A.

Las isotermas de adsorción experimentales se ajustaron con el modelo de Dubinin, que se aplicó inicialmente al estudio de los carbones activados microporosos,<sup>16,17</sup> que también ha mostrado su utilidad práctica en los estudios de los sólidos microporosos en general. Dicha teoría tiene un fundamento termodinámico<sup>18</sup> y su ecuación fundamental es:

$$N_{a} = N_{m} e^{\left[-\left(\frac{A}{\beta E_{c}}\right)^{n}\right]}$$
(2)

donde:

- $\rm N_{a}$  número de moles adsorbido en cada punto experimental.
- $N_m$  adsorción máxima de cada isoterma.
- $\beta$  coeficiente de afinidad.
- E\_ energía característica.
- n = 2 para la ecuación de Dubinin-Radushkevich.

$$A = -\Delta G = R T \ln \left(\frac{P_v}{P_e}\right)$$
(3)

donde:

- A expresa la variación de energía libre de Gibbs tomada con signo negativo.
- R constante de los gases.
- T temperatura absoluta del experimento.
- P<sub>v</sub> presión de vapor a la temperatura del experimento.
- ${\rm P_e}$  presión de equilibrio para cada punto experimental. Como estado de referencia se toma el del líquido que
- se encuentra a la temperatura T en equilibrio con su vapor saturado. $^{\rm 18}$

Por otra parte, en una serie de trabajos, Dubinin y sus cols. mediante Difracción de Rayos X para ángulos pequeños y la aplicación de la ecuación de Guinier, evaluaron las dimensiones lineales aproximadas de los microporos<sup>19</sup> y llegaron a la expresión:

$$x = \frac{k}{E_c} \tag{4}$$

con la cual se calculó el ancho aproximado de los poros D<sub>p</sub> en nanómetros. En (4) se relaciona el ancho del poro  $\boldsymbol{x}$  (D<sub>p</sub>) con la energía característica E<sub>c</sub> con un valor para el coeficiente  $\boldsymbol{k}$  de 12 (kJ · nm)/mol .

Sin dejar de considerar la importancia que tiene para estos casos el uso del coeficiente de afinidad cuando se pretende usar varios adsorbatos para la evaluación de los materiales carbonosos, se usa la ecuación 4 para la obtención de un valor que permita utilizar un criterio de comparación entre las isotermas de CO<sub>2</sub> realizadas para la evaluación de los materiales.

Las áreas superficiales equivalentes o superficies aparentes se determinaron por la ecuación:

$$Se = a \cdot A_{CO_2} \cdot N_A \tag{5}$$

donde:

Se superficie equivalente de los microporos, que es el área que cubrirían los milimoles **a** que los llenan si se distribuyen de forma compacta sobre una superficie plana.

 ${\rm A_{CO_2}}$ área que ocupa una molécula de  ${\rm CO_2}$  (0,187 nm²).  ${\rm N_A}^2$  número de Avogadro.

Para comparar los resultados, se obtuvo la isoterma de CO<sub>2</sub> del carbón comercial microporoso tipo tamiz molecular (Takeda, Japón), cuyas características fueron publicadas por Dubinin y Stoeckli.<sup>19</sup>

También se compararon las características de los CASP con las de cinco carbones microporosos obtenidos por Dubinin<sup>20</sup> a partir de cascarón de coco por activación física con CO<sub>2</sub> a 1 223 K .

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Con el aumento de la temperatura de activación (Tabla 1) los rendimientos disminuyen para un contenido determinado de KOH, mientras que para una temperatura fija de activación los rendimientos varían poco al aumentar los contenidos de KOH. Como se puede apreciar, las variaciones no fueron excesivamente grandes, pues los valores se encontraron por encima del 65 % y si se compara con otros materiales conocidos como el carbón obtenido de fibra de coco obtenido por Namasivayan y Kadirvelu por activación física y química,<sup>21</sup> o los carbones activados a partir de madera y lignina de eucalyptus<sup>22-23</sup> los rendimientos fueron superiores.

Según Dubinin y Stoeckli<sup>19</sup> la isoterma de adsorción de  $CO_2$  a 295 K fue del tipo I de la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller<sup>24</sup> (Fig. 1a).

Al aplicar el modelo de Dubinin, se obtuvo una recta con regresión R > 0,995, (Fig. 1b) y las adsorciones máximas (Nm) y los Vp obtenidos (Tabla 2) se diferenciaron en menos del 2 % y las energías características (Ec) en menos del 1 % de los valores publicados por Dubinin, por lo que los resultados se pueden considerar satisfactorios. Las isotermas experimentales de las otras muestras se comportaron de manera similar a la de referencia, como se ilustra a modo de ejemplo (Figuras 2a y b y 3a y b), en estos también la regresión es de R > 0,995 utilizando el intervalo de presiones que se muestra.



**Fig.1.** a) Isoterma de adsorción de  $CO_2$  a 295 K en CMS5A Takeda. b) Isoterma de adsorción de  $CO_2$  a 295 K en CMS5A Takeda en coordenadas de Dubinin.

**Tabla 1.** Rendimientos (R) de los CASP respecto al CSP de partida en la activación química con KOH.

Muestra	R	Muestra	R	Muestra	R
CASP87(3-10 %)	75	CASP87(3-25 %)	73	CASP87(3-50 %)	75
CASP97(3-10 %)	73	CASP97(3-25 %)	70	CASP97(3-50 %)	70
CASP107(3-10%)	69	CASP107(3-25 %)	68	CASP107(3-50 %)	65

R rendimiento. CASP carbón activado de semilla de palma. CSP carbonizado de semilla de palma.

<b>Tabla 2.</b> Determinación de Nm, Vp, Ec, Dp, SE y de la relación Dp/Dc para los CASP bajo ciertas condi	iciones
---	---------

Т (К)	Nm (mmol/g)	Vp (cm³/g)	Ec (J/mol)	Condiciones	Dp (nm)	Se (m²/g)	Dp/Dc	
873 10 %	4,15	0,174	12 370	KOH + N <sub>a</sub>	0,97	467	2,94	
873 25 %	5,06	0,213	12 164	$KOH + N_{2}$	0,99	570	3,00	
873 50 %	5,66	0,238	12 321	KOH + N <sub>2</sub>	0,97	637	2,94	
973 10 %	4,51	0,189	12 366	KOH + N <sub>2</sub>	0,97	508	2,94	
973 25 %	7,11	0,299	11 520	KOH + N,	1,04	800	3,15	
973 50 %	10,00	0,420	10 932	KOH + N,	1,10	1 126	3,33	
1 073 10 %	5,77	0,242	12 221	KOH + N	0,98	650	2,97	
1 073 25 %	6,09	0,256	11 540	KOH + N,	1,04	686	3,15	
1 073 50 %	10,28	0,432	11 286	KOH + N,	1,06	1 165	3,15	
CMS5A <sup>1</sup>	4,64	0,195	11 609		1,03	522	3,12	
CMS5A <sup>2</sup>	4,55	0,155	11 500		1,04	512	3,15	
CMS4A <sup>2</sup>	3,71	0,189	11 600		1,03	418	3,12	
3,5 % <sup>a</sup>	4,51	0,189	11 453	CO,	1,05	508	3,18	
<b>8,3</b> % <sup>a</sup>	4,98	0,201	11 578	CO,	1,04	561	3,15	
19,1 % <sup>a</sup>	5,89	0,247	10 743	CO,	1,12	663	3,39	
30,2 % <sup>a</sup>	5,97	0,250	10 241	CO,	1,17	672	3,03	
50,4 % <sup>a</sup>	5,49	0,230	10 325	$CO_2^{\tilde{2}}$	1,16	618	3,52	

Nm adsorción máxima de cada isoterma. Vp volumen de microporos. Ec energía característica. Dp diámetro de poro. SE superficie equivalente de los microporos. Dp/Dc relación del diámetro de poros con los diámetros cinéticos de la molécula de  $CO_2$ . CASP carbón activado de semilla de palma. <sup>1</sup> En este trabajo. <sup>2</sup> Dubinin - Stoeckli.<sup>19</sup> <sup>a</sup> Variación del porcentaje de *Burn Off*<sup>20</sup>



Fig. 2. a) Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 295 K en CASP973K activados con diferentes contenidos de KOH. b) Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 295 K en CASP973K activados con diferentes contenidos de KOH en coordenadas de Dubinin.



*Fig. 3.* a) Isotermas de adsorción de  $CO_2$  en a 295 K en CASP con 50 % de KOH activados a diferentes temperaturas. b) Isotermas de adsorción de  $CO_2$  en a 295 K en CASP con 50 % de KOH activados a diferentes temperaturas en coordenadas de Dubinin.

Para cada temperatura de activación de las muestras de CASP (T) los Vp y la superficie específica (SE) au-

mentaron con el aumento del agente de activación (KOH). Las Ec en cambio, mostraron una tendencia a la

disminución, lo que originó la tendencia al aumento de los diámetros de poros (Dp) y de la relación del diámetro de poros con los diámetros cinéticos de la molécula de  $CO_2$  (Dp/Dc). Obsérvese que con la relación menor KOH/carbonizado, se obtiene menor volumen de microporos para una temperatura de activación, pero los poros son más estrechos (Tabla 2).

Al aumentar la temperatura de activación para una relación dada de KOH/carbonizado se observa la tendencia al aumento de Vp con la disminución de la Ec y el consiguiente aumento de Dp. Es de destacar, que con el 10 % de KOH, al variar la temperatura, se obtiene hasta un 40 % de aumento de Vp con menos de un 15 % de variación de Ec, o sea, con una Ec prácticamente constante. A las muestras con 25 y 50 % de KOH les corresponde 40; 45 y 83; 84 % de variación de Vp y Ec respectivamente. Esto indica que si el parámetro a optimizar en un proceso dado es la Ec, entonces, las mejores muestras serán las activadas con menor relación KOH/carbonizado y menor temperatura. Si el parámetro a optimizar fuera Vp, entonces la mejor muestra será la activada con mayor relación KOH/carbonizado y mayor temperatura (Tabla 2).

Los valores de Vp, Ec y Dp obtenidos al activar el carbonizado de semilla de palma con KOH son semejantes e incluso superiores a los obtenidos con otros materiales. Así, al comparar los Vp Ec y Dp obtenidos para los CASP con los publicados para los CMS4A y CMS5A por Dubinin-Stoeckli<sup>19</sup> se tiene que en general, los CASP superan a estos últimos aunque estos son carbones comercialmente establecidos y utilizados como tamices moleculares. También al comparar con los valores publicados por Dubinin<sup>20</sup> para los carbones de cascarón de coco se tiene que los CASP son semejantes y sobre todo, sus Ec en muchos casos son superiores. Esto también se cumple cuando se compara con los valores de superficie equivalente publicados por Rodríguez Reinoso para el hueso de aceituna activado con ZnCl<sub>2</sub>.<sup>14</sup> También se puede determinar que los carbones de CASP obtenidos por activación química con KOH en general poseen valores de Vp, Ec, superiores y Dp inferiores a los obtenidos por vía física con la misma materia prima.<sup>13-15</sup>

Todo lo anterior sugiere que los carbones de semilla de palma obtenidos con un tiempo relativamente pequeño de activación y bajas relaciones KOH/carbonizado, poseen buenas características para ser utilizados como material de partida en la obtención de carbones activados tipo tamiz molecular.

#### CONCLUSIONES

A partir del carbonizado de semilla de palma, con un tiempo corto de activación y bajas relaciones KOH/carbonizado se obtienen carbones microporosos con rendimientos, Vp y Ec superiores y Dp inferiores a los obtenidos por activación física con el mismo material.

Los Vp y Ec de los CASP obtenidos por activación con KOH son superiores y los Dp inferiores a los publicados por Dubinin-Stoeckli para los carbones MSC4A y MSC5A tipo tamiz molecular.

Los CASP obtenidos con bajas relaciones KOH/carbonizado y corto tiempo de activación muestra buenas características para ser utilizados como material departida para la obtención de carbonas activados tipo tamiz molecular.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Rodríguez-Reinoso F., Molina-Sabio M. and González M.T., The Use of Steam and  $CO_2$  as Activating Agent in the Preparation of Activated Carbon, **Carbon**, **33**, 15-23, 1995.

- 2. Caturla F., Molina-Sabio M. and Rodríguez-Reinoso F., Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation with ZnCl<sub>2</sub> **Carbon**, **29**, 7, 999-1007, 1991.
- Rodríguez-Reinoso F., Molina-Sabio M.and Selpuveda-Escribano A. Effect of steam and Carbon Dioxide Activation in the Micropores Size Distribution, Carbon, 34, 505-509, 1996.
- Rodríguez-Reinoso F. and Molina-Sabio M. Role of Chemical Activation in the Development of Carbon Porosity, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 241, 15-25, 2004.
- 5. Wei Su, Li Zhou and Yaping Zhou. Preparation of microporous activated carbon from coconut shells without activating agents, **Carbon**, **41**, CO1-863, 2004.
- Dastgheib S.A. and Rockstraw D.A., Pecan shell activated carbon: synthesis, characterization, and application for the removal of copper from aqueous solution, Carbon, 39, 1849-1855, 2001.
- Rodríguez-Reinoso F. Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity, J. Lahaye and P. Ehrburger Editors., Kluwer Academic Publishers, 533-571, 1991.
- 8. Rodríguez-Reinoso F. Handbook of Porous Solids, Wiley-VCH. Edited by Kenneth S. W. Sing, and Jens Weitkamp, **3**, 1766-1827, 2002.
- Jia Guo and Aik Chong Lua. Textural and Chemical Characterization of Activated Carbon Prepared from Oil-Palm-Stone with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KOH impregnation, Micro. Meso. Mat., 32 111-117, 1999.
- MacDonald J. A. F. and Quinn D. F. Adsorbents for Methane Storage made by Phosphoric Acids Activation of Peach Pits, **Carbon**, 34, 1103-1108, 1996.
- 11. Hu Zhunghua and Vansant E.F. Carbon Molecular Sieve Produced from Walnut Shell, **Carbon**, **33**, 5, 561-567, 1995.
- Jin-Wha Kim, Myoung-Hoi Sohn, Dong-Su Kim, Seung-Man Sohn and Younk-Shink Kwong. Production of Granular Activated Carbon From Walnut Shell and Its Adsorption Characteristics From Cu<sup>2+</sup> Ion, J. Haz. Mater. B, 85 301-315, 2001.
- 13. Seminovski Y., Autie G., López R. and Autie M. Obtención y Caracterización de Carbones Activados a Partir de Semilla de *Veitchia Merriillii*. III Jornada Científica y de Calidad del Centro de Investigaciones del Petróleo, Ciudad de La Habana, Cuba, septiembre de 2006.
- 14. Seminovski Y., Autie G., López R. and Autie M. Estudio de porosidades de carbones activados de semilla de palma que se obtienen por vías física y química. III Jornada Científica y de Calidad del Centro de Investigaciones del Petróleo, Ciudad de La Habana, Cuba, septiembre de 2006.
- 15. Seminovski Y., Autie G., López R. and Autie M. Adsorción y separación de  $C_3H_6$  y  $C_3H_8$  con carbón activado obtenido a partir de semilla de palma. III Jornada Científica y de Calidad del Centro de Investigaciones del Petróleo, Ciudad de La Habana, Cuba, septiembre de 2006.
- Dubinin M.M., Zaverina E.D. and Radushkievich L. Sorption and Structure of Active Carbon. I. Adsorption of Organic Vapors, V. Zh. Fiz. Khim., 21, 1351, 1947.
- Dubinin M.M. Microporous Structures and Adsorption of Carbonaceous Adsorbents, Carbon, 21, 359-366, 1981.
- Dubinin M.M. Estructura Porosa y Características Adsorbentes de los Carbones Activados, Cap. 1. Editora de la Academia de Defensa Química de la URSS, Moscú, 1965
- Dubinin M.M. and Stoeckli H.F., Homogeneous and Heterogeneous Micropore Structures in Carbonaceous Adsorbents, J. Colloid Interface Sci. 75, 1, 1980.
- Dubinin M.M., Lozhkoa N.S. and Onusaitis B.A. Clinoptilolite. Proceedings of the Symposium on the Problems of Clinoptilolite Studies and Aplications, Edit. Mietsniereba, 5-11, 1977.
- Namasivayan C. and Kadirvelu K. Activated Carbon Prepared From Coir Pitch by Physical and Chemical Activation Methods, Bioresource Technol., 62, 123-127, 1997
- Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. and Rodríguez J.J., Activated Carbons From CO<sub>2</sub> Partial Gasification of Eucalyptus Kraft Lignin, Energy & Fuels, 7, 133-138, 1993.
- Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. and Rodríguez J.J. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Eucalyptus Kraft Lignin, Carbon, 31, 1, 87-95, 1993.
- Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S. and Teller J., Theory of the Van D
  ör Waals adsorption of Gases, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1723, 1940.