



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**“ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN CARBONES MODIFICADOS  
QUÍMICAMENTE PROVENIENTES DE LA CÁSCARILLA DE  
ARROZ: ESTUDIO CINÉTICO, DE EQUILIBRIO Y  
TERMODINÁMICO”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

PRESENTA:

**M.C.A. ELVIRA GUTIÉRREZ BONILLA**

DIRIGIDA POR:

**DRA. GABRIELA ROA MORALES  
DR. FRANCISCO GRANADOS CORREA  
DRA. PATRICIA BALDERAS HERNÁNDEZ**



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, ENERO 2022



El presente trabajo de investigación **se desarrolló en la Facultad de Química perteneciente a la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMéx)** y en las instalaciones del **Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)** en el **Departamento de Química de la Gerencia de Ciencias Básicas**, a través del proyecto **CB-006**: “Propiedades de adsorción de CO<sub>2</sub> en hidrotalcitas, óxidos de calcio y carbones activados a diferentes presiones y temperaturas”. También, se contó con el apoyo **de la beca con número de registro 624207 por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**.

Este trabajo de investigación fue registrado ante la **Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados de la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMéx)** con número de registro **DCAAM-1119** y título: **“Adsorción de CO<sub>2</sub> en carbones modificados químicamente provenientes de la cascarilla de arroz: Estudio cinético, de equilibrio y termodinámico”**. El trabajo se inscribió en la línea **Generación y Aplicación del Conocimiento (LGAC): “Prevención, Control y Efectos de la Contaminación Ambiental”**, en el **Área de Calidad Ambiental** del Programa de Posgrado del Doctorado en Ciencias Ambientales de la UAEMéx.

# CONTENIDO

<b>CONTENIDO</b> .....	<b>V</b>
<b>RELACIÓN DE FIGURAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>RELACIÓN DE TABLAS</b> .....	<b>VII</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>10</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>12</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>14</b>
<b>1. FUNDAMENTOS</b> .....	<b>17</b>
1.1. GASES DE EFECTO INVERNADERO .....	17
1.1.1. Dióxido de carbono .....	18
1.1.1.1. Toxicidad .....	19
1.1.1.2. Usos .....	19
1.1.1.3. Emisiones atmosféricas globales .....	21
1.1.1.4. Emisiones atmosféricas en México .....	23
1.1.1.5. Problemática.....	25
1.1.1.6. Acciones para reducir las emisiones .....	27
1.2. TECNOLOGÍAS PARA LA CAPTURA DE GASES A GRAN ESCALA.....	29
1.2.1 Separación con membranas .....	30
1.2.2. Separación criogénica.....	31
1.2.3 Adsorción de gases por materiales sólidos.....	32
1.2.3.1. Factores que influyen en la adsorción.....	35
1.2.3.2. Materiales adsorbentes .....	38
1.2.3.3. Estudio cinético de adsorción.....	41
1.2.3.4. Estudio de equilibrio de adsorción.....	48
1.2.3.5. Estudio termodinámico de adsorción .....	55
<b>2. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b> .....	<b>60</b>
2.1. JUSTIFICACIÓN.....	60
2.2. HIPÓTESIS.....	61
2.3. OBJETIVOS.....	61
2.3.1. Objetivo general .....	61
2.3.2. Objetivos particulares.....	61
<b>3. METODOLOGÍA</b> .....	<b>64</b>
3.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	64
3.1.1. Materiales.....	65
3.1.2. Métodos.....	65
3.1.2.1. Preparación del material carbonizado .....	65
3.1.2.2. Activación química con KOH del material carbonizado.....	66
3.1.2.3. Reactivación química del carbón activado con KOH.....	67
3.1.2.4. Caracterización de los materiales adsorbentes.....	68
3.1.2.5. Experimentos de adsorción de CO <sub>2</sub> .....	69

<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>73</b>
4.1. RESULTADOS PARA PUBLICACIÓN.....	73
4.1.1. Capítulo de libro aceptado .....	73
4.1.2. Artículo 1 enviado.....	85
4.1.3. Artículo 2 pendiente por enviar .....	103
4.2. RESULTADOS NO PUBLICADOS .....	123
4.2.1. Estudio de equilibrio de adsorción de CO <sub>2</sub> .....	123
4.2.2. Estudio termodinámico de adsorción de CO <sub>2</sub> .....	127
4.2.3. Caracterización de los carbones reactivados químicamente .....	128
<b>DISCUSIÓN GENERAL.....</b>	<b>132</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>137</b>
<b>SUGERENCIAS.....</b>	<b>138</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>140</b>

## RELACIÓN DE FIGURAS

Figura 1. Evolución de las concentraciones atmosféricas de los GEI desde mediados del siglo XIX: CO <sub>2</sub> verde, CH <sub>4</sub> naranja y N <sub>2</sub> O rojo, determinados a partir de muestras de hielo (puntos) y de mediciones atmosféricas directas (líneas).	18
Figura 2. Ciclo del carbono. ....	19
Figura 3. Emisiones mundiales de CO <sub>2</sub> distribuidas por sectores económicos en el año 2010.....	22
Figura 4. Emisiones totales de CO <sub>2</sub> en México.....	23
Figura 5. Emisiones de CO <sub>2</sub> por sector durante el año 2015 en México. ....	24
Figura 6. Emisiones de CO <sub>2</sub> por sector durante el año 2010 en el Estado de México. ....	24
Figura 7. Cambio en la temperatura media global en la superficie terrestre con respecto a 1986-2005. ....	26
Figura 8. Paneles solares flotantes en un lago creado tras el derrumbe de minas de carbón abandonadas en Liulong, China.....	28
Figura 9. Proceso de separación de gases con membranas. ....	31
Figura 10. Esquema del proceso de separación de CO <sub>2</sub> mediante el método criogénico. ....	32
Figura 11. Proceso de adsorción física de gases. ....	33
Figura 12. Proceso de adsorción química de gases. ....	34
Figura 13. Isóbara de adsorción de CO <sub>2</sub> sobre un carbón activado químicamente a 25, 35 y 45 °C, 30 minutos de saturación y 5 atm de presión. ....	36

Figura 14. Isotherma de adsorción de CO <sub>2</sub> sobre un carbón activado químicamente a 1, 3, 6 y 9 atm, 30 minutos de saturación a 25 °C.....	37
Figura 15. Tamaños de poros de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. ....	38
Figura 16. Esquema de las etapas de adsorción de CO <sub>2</sub> en un material poroso desde el punto de vista cinético. ....	42
Figura 17. Clasificación de las isothermas de adsorción recomendada por la IUPAC.	49
Figura 18. Representación de la distribución de energía.....	58
Figura 19. Diagrama general del desarrollo experimental. ....	64
Figura 20. Isothermas de adsorción de CO <sub>2</sub> a 25 °C, 35 °C y 45 °C y presiones de hasta 15 atm.....	124
Figura 21. Ajuste de datos experimentales para la adsorción de CO <sub>2</sub> de los 3 modelos a (a) 25 °C; (b) 35 °C y (c) 45 °C.....	125
Figura 22. Isothermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K de los carbones reactivados químicamente con urea (ACKOH-U) y nitrato de magnesio (ACKOH-MO).	129
Figura 23. Micrografías a 2000X obtenidas por microscopía electrónica barrido (MEB) y análisis semicuantitativo elemental (EDS) de los carbones reactivados químicamente con: (a) urea y (b) nitrato de magnesio.....	130
Figura 24. Difractogramas de rayos-X de los carbones reactivados químicamente con urea (ACKOH-U) y nitrato de magnesio (ACKOH-MO).....	131

## RELACIÓN DE TABLAS

Tabla 1. Emisiones de CO <sub>2</sub> en países con alto desarrollo económico durante el año 2018.....	22
Tabla 2. Diferencias entre los mecanismos de adsorción.....	34
Tabla 3. Reactivos químicos utilizados en la preparación de los materiales adsorbentes tratados químicamente. ....	65
Tabla 4. Parámetros del modelo de isoterma a diferentes temperaturas para la adsorción de CO <sub>2</sub> en CRHKOH1-3.....	126
Tabla 5. Parámetros termodinámicos para la adsorción de CO <sub>2</sub> en cRHKOH1-3 ...	127
Tabla 6. Propiedades texturales obtenidas mediante mediciones de fisisorción de N <sub>2</sub> a 77 K de los carbones reactivados químicamente con urea y nitrato de magnesio. ....	128



## RESUMEN

El  $\text{CO}_2$  es uno de los principales gases de efecto de invernadero (GEI) que mayormente contribuye al calentamiento global provocado notables efectos nocivos a los ecosistemas del aire, suelo y agua, y consecuentemente daños a los seres vivos. En este contexto, existe la urgente necesidad de desarrollar tecnologías que permitan de manera eficiente y a gran escala, reducir las altas concentraciones atmosféricas de  $\text{CO}_2$ . Actualmente, alrededor del mundo se han estudiado una gran variedad de tecnologías de captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$  para abatir esta problemática ambiental. En esta preocupación y con el propósito de contribuir a la disminución de las altas concentraciones atmosféricas de  $\text{CO}_2$ , se realizó la presente investigación, en donde se utilizó cascarilla de arroz para preparar de manera óptima un carbón activado químicamente con KOH para adsorber eficientemente  $\text{CO}_2$ . Inicialmente, la cascarilla de arroz se sometió a diferentes temperaturas de carbonización, seguido de una activación química bajo diversas relaciones de impregnación con KOH, temperaturas de activación y tiempos de activación. Los carbones desarrollados se caracterizaron utilizando diferentes técnicas analíticas: Mediciones de fisisorción de  $\text{N}_2$ , microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) y difracción de rayos X (DRX).

Para comprender el comportamiento de adsorción de  $\text{CO}_2$  en el carbón activado preparado con las mejores características texturales y morfológicas, se evaluaron los modelos cinéticos no lineales de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula, además se emplearon los modelos de isothermas no lineales de Langmuir, Freundlich y Temkin, incluidos los parámetros termodinámicos del sistema sólido-gas. Adicionalmente, el carbón activado químicamente con KOH se reactivó químicamente con urea y nitrato de magnesio, los materiales obtenidos se caracterizaron y se estudió su capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  bajo condiciones ambientales de presión y temperatura.





Los resultados muestran que las condiciones óptimas encontradas para preparar el carbón activado químicamente, fueron realizando primeramente la carbonización de la cascarilla de arroz natural a 400 °C durante 1 h, seguida de una activación química con KOH usando una relación de impregnación en masa de residuo carbonoso/agente activante de 1:3 a 600 °C durante 1 h. Por otra parte, los resultados de la caracterización indican que se obtuvo un adsorbente carbonoso de estructura porosa, con una alta superficie de 1384.4 m<sup>2</sup>/g y volumen total de poro de 1.0854 cm<sup>3</sup>/g, y que mostró una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de 2.5382 mmol/g en condiciones atmosféricas durante 30 minutos de saturación. Por otra parte, bajo las mismas condiciones se realizaron experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> utilizando el residuo carbonoso sin activar, obteniéndose una capacidad máxima de adsorción de 1.1557 mmol/g; por lo tanto, el material activado químicamente supero en un 119% la adsorción de CO<sub>2</sub> con respecto al residuo carbonoso.

Por otra parte, el estudio cinético de la adsorción de CO<sub>2</sub> en el carbón activado químicamente con KOH mostró que el mecanismo de adsorción fue descrito por el modelo de pseudo primer orden no lineal; y que los datos experimentales se ajustaron al modelo de isoterma de Freundlich no lineal, revelando la heterogeneidad de la superficie del adsorbente. Además, los parámetros termodinámicos determinados mostraron que el proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> en el adsorbente fue exotérmico, espontáneo y factible por naturaleza. Por otra parte, cuando el carbón activado químicamente con KOH resultante fue reactivado con urea y nitrato de magnesio, mostró una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de 2.0642 mmol/g para la reactivación con urea y de 1.4052 mmol/g para la reactivación con nitrato de magnesio respectivamente.

Finalmente, los resultados de este estudio muestran que la activación química con KOH de un material a base de carbón permite preparar de manera óptima y económica un valioso carbón activado para ser potencialmente utilizado en tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> a gran escala con el fin de mitigar el cambio climático.



## ABSTRACT

CO<sub>2</sub> is one of the main greenhouse effect gases (GHG) that mostly contributes to global warming, causing notable harmful effects on the ecosystems of air, soil and water, and consequently damage to living beings. In this context, there is an urgent need to develop technologies that allow efficiently and on a large scale to reduce high atmospheric concentrations of CO<sub>2</sub>. Currently, a wide variety of CO<sub>2</sub> capture and storage technologies have been studied around the world to reduce this environmental problem. In this concern and with the purpose of contributing to the reduction of high atmospheric concentrations of CO<sub>2</sub>, the present investigation was carried out, where rice husk was used to optimally prepare a chemically activated carbon with KOH to efficiently adsorb CO<sub>2</sub>. Initially, the rice husk was subjected to different carbonization temperatures, followed by chemical activation under various KOH impregnation ratios, activation temperatures, and activation times. The developed coals were characterized using different analytical techniques: N<sub>2</sub> physisorption measurements, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD).

To understand the CO<sub>2</sub> adsorption behavior in the activated carbon prepared with the best textural and morphological characteristics, the non-linear kinetic models of pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion were evaluated. Nonlinear isotherms of Langmuir, Freundlich and Temkin, including the thermodynamic parameters of the solid-gas system. In addition, the carbon activated chemically with KOH was chemically reactivated with urea and magnesium nitrate, the materials obtained were characterized and their CO<sub>2</sub> adsorption capacity was studied under environmental conditions of pressure and temperature.

The results show that the optimal conditions found to prepare the chemically activated carbon were first carrying out the carbonization of the natural rice husk at 400 ° C for 1 h, followed by a chemical activation with KOH using a residue mass impregnation ratio carbonaceous / activating agent 1: 3 at 600 °C for 1 h. On the other hand, the results



of the characterization indicate that a carbonaceous adsorbent with a porous structure was obtained, with a high surface area of  $1384.4 \text{ m}^2/\text{g}$  and a total pore volume of  $1.0854 \text{ cm}^3/\text{g}$ , and that it showed a  $\text{CO}_2$  adsorption capacity of  $2.5382 \text{ mmol/g}$  at atmospheric conditions for 30 minutes of saturation. On the other hand, under the same conditions  $\text{CO}_2$  adsorption experiments were carried out using the unactivated carbonaceous residue, obtaining a maximum adsorption capacity of  $1.1557 \text{ mmol/g}$ ; therefore, the chemically activated material exceeded by 119% the adsorption of  $\text{CO}_2$  with respect to the carbonaceous residue.

On the other hand, the kinetic study of  $\text{CO}_2$  adsorption on chemically activated carbon with KOH showed that the adsorption mechanism was described by the non-linear pseudo first order model; and that the experimental data were fitted to the non-linear Freundlich isotherm model, revealing the heterogeneity of the adsorbent surface. Furthermore, the thermodynamic parameters determined showed that the  $\text{CO}_2$  adsorption process in the adsorbent was exothermic, spontaneous and feasible by nature. On the other hand, when the resulting KOH chemically activated carbon was reactivated with urea and magnesium nitrate, it showed a  $\text{CO}_2$  adsorption capacity of  $2.0642 \text{ mmol/g}$  for reactivation with urea and  $1.4052 \text{ mmol/g}$  for reactivation with nitrate magnesium, respectively.

Finally, the results of this study show that the chemical activation with KOH of a carbon-based material allows to optimally and economically prepare a valuable activated carbon to be potentially used in large-scale  $\text{CO}_2$  capture technologies in order to mitigate climate change.



## INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años el crecimiento acelerado de la población humana ha provocado un incremento en el consumo energético, lo cual trae como consecuencia el uso de combustibles fósiles tales como el petróleo, gas natural y carbón en diversos procesos industriales y para la generación de energía, trayendo como consecuencia el incremento acelerado de las emisiones antropogénicas de gases de efecto de invernadero (GEI) y principalmente dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), el cual es el gas que mayor contribuye al calentamiento global provocando diversos problemas a la salud humana y ecosistemas.

En este contexto, actualmente hay diversas investigaciones enfocadas a la reducción de las emisiones atmosféricas de  $\text{CO}_2$  a gran escala, empleando diversas tecnologías tales como la adsorción, separación criogénica, separación con membranas, entre otras, las cuales permiten su captura eficiente y para posteriormente utilizarlo en otras aplicaciones tecnológicas. Entre estas tecnologías, la adsorción es una alternativa viable para la captura postcombustión de  $\text{CO}_2$ , debido su economía en costos operativos y que ofrece un potencial ahorro de energía. Sin embargo, el éxito de un proceso de adsorción depende en gran medida de los materiales utilizados como adsorbentes, un adsorbente prometedor debe exhibir una cinética rápida, alta capacidad de adsorción, pocas condiciones para la regeneración, alta estabilidad durante la adsorción, tolerancia a la presencia de humedad y de otras impurezas en la alimentación.

En este contexto, los carbones activados químicamente son sólidos que tienen mayor potencial ya que se adaptan fácilmente para ser funcionales, además se pueden modificar sus propiedades fisicoquímicas con técnicas adecuadas para producir adsorbentes con mejores propiedades texturales, estructurales, morfológicas y químicas, además se pueden producir a partir de una gran variedad de fuentes precursoras como biomasa y desechos agroindustriales, lo que genera un bajo costo en su producción y en comparación con otros materiales adsorbentes poseen altas



áreas superficiales, gran porosidad y estabilidad térmica, características que favorecen la adsorción de contaminantes gaseosos como el  $\text{CO}_2$ .

Por lo que, el objetivo de esta investigación fue preparar una serie de materiales carbonosos de bajo costo a partir de la cascarilla de arroz para posteriormente activarlos químicamente con hidróxido de potasio (KOH) y probar su capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  a diferentes temperaturas, presiones y tiempos de saturación. También se estudiaron los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula. Además se realizó un estudio cinético de la adsorción de  $\text{CO}_2$  en el material óptimamente preparado empleando los modelos cinéticos reportados en la literatura especializada. Por otro lado, se analizaron los modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich y Temkin y se obtuvieron los parámetros termodinámicos más importantes del sistema sólido-gas. Finalmente, el material activado químicamente con KOH se reactivó químicamente por separado con urea y nitrato de magnesio para estudiar su capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  bajo estas condiciones.

# **CAPÍTULO 1.**

## **FUNDAMENTOS**

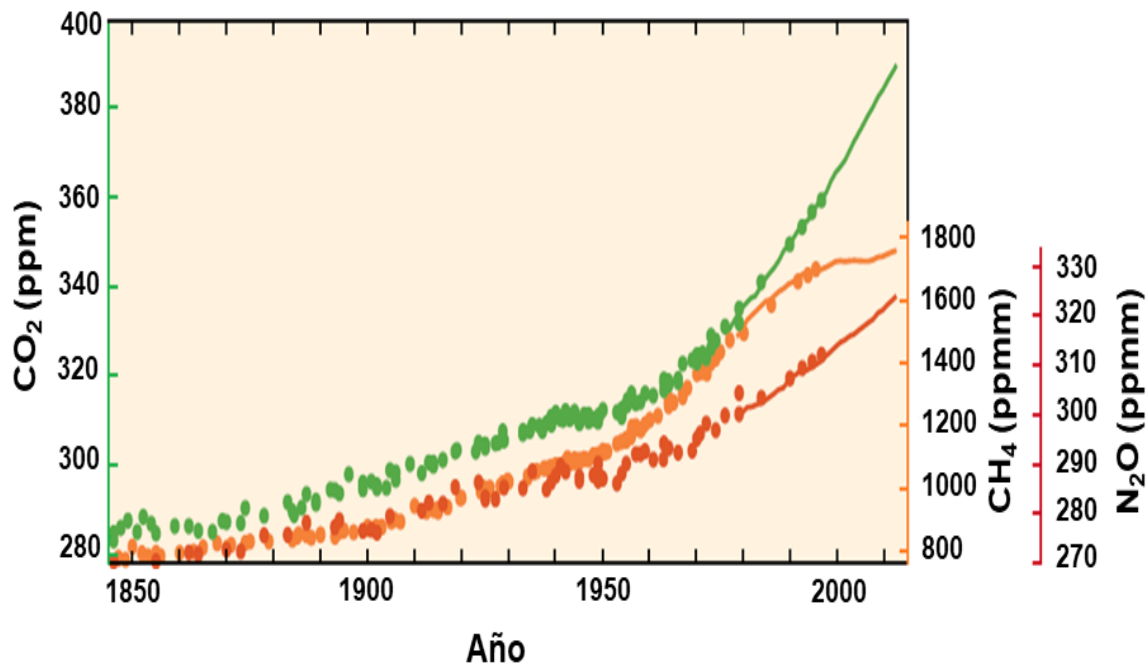


## 1. FUNDAMENTOS

### 1.1. GASES DE EFECTO INVERNADERO

En la atmósfera se encuentran gases que contribuyen al proceso natural por el cual la radiación térmica (infrarroja) emitida por la atmósfera después de que la tierra fue calentada por la radiación solar, es absorbida por estos gases presentes e irradiada en todas las direcciones ayudando a mantener una temperatura adecuada para que exista vida sobre la tierra (efecto invernadero). Por lo tanto, a estos gases presentes en la atmósfera se les denomina gases de efecto invernadero (GEI), son de origen natural y/o producto de las actividades humanas (antropogénico). Los principales GEI son el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) y óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ). La emisión en grandes cantidades de estos GEI causa mayor calentamiento en la superficie de la tierra, debido a que absorben mayor radiación que posteriormente es devuelta a la superficie de la tierra provocando un desequilibrio en el fenómeno natural del efecto invernadero (Sánchez, 2020).

Las emisiones antropogénicas de los GEI han aumentado desde la era preindustrial principalmente por el crecimiento económico y demográfico (Figura 1). Las emisiones globales de los GEI han alcanzado un máximo histórico y el 62% de estas emisiones provienen de la quema de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) provocando problemas como el cambio climático (Elsoragaby *et al.*, 2020). El  $\text{CO}_2$  es uno de los GEI de mayor impacto en la población y los ecosistemas.



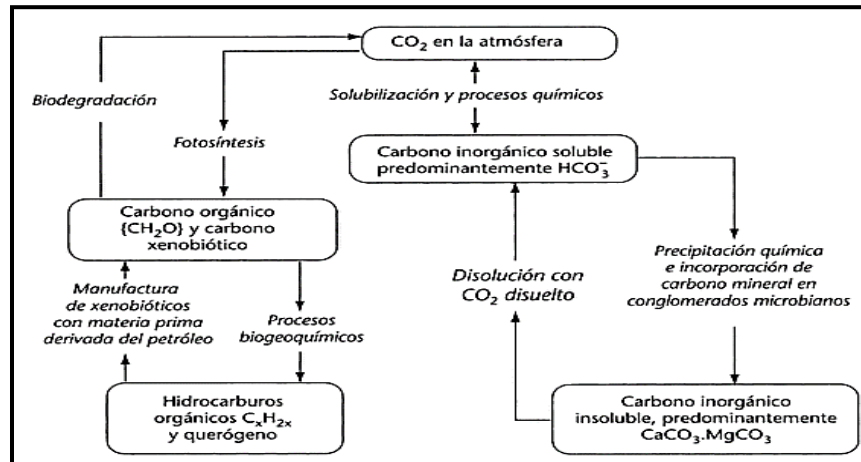
**Figura 1.** Evolución de las concentraciones atmosféricas de los GEI desde mediados del siglo XIX: CO<sub>2</sub> verde, CH<sub>4</sub> naranja y N<sub>2</sub>O rojo, determinados a partir de muestras de hielo (puntos) y de mediciones atmosféricas directas (líneas).

Fuente: IPCC, 2014.

### 1.1.1. Dióxido de carbono

El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es uno de los principales gases de efecto invernadero (GEI), su origen puede ser natural (Figura 2) y antropogénico, está compuesto por enlaces covalentes de un átomo de carbono y dos de oxígeno, sus principales propiedades fisicoquímicas son: inodoro e incoloro, ligeramente ácido y soluble en agua, tiene un peso molecular de 44.01 g/mol, punto de ebullición a -70 °C y densidad de vapor de 1.53 kg/m<sup>3</sup> a 78. 2°C (Goel y Agarwal, 2014). El CO<sub>2</sub> es de gran valor, ya que es esencial para la supervivencia de la mayoría de los organismos y ciclos vivos del ecosistema a través de los procesos de respiración (aeróbica y anaeróbica), la fotosíntesis y la combustión (Yizhao *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2017). Tiene un papel importante en la regulación de la temperatura de la tierra y todos los procesos en que interviene el CO<sub>2</sub> se resumen en el ciclo del carbono representado en la Figura 1 (Spedding, 2002).





**Figura 2.** Ciclo del carbono.

Fuente: Manahan, 2007.

### 1.1.1.1. Toxicidad

La principal vía de exposición al CO<sub>2</sub> externo es la inhalación y la dérmica (córnea del ojo). El CO<sub>2</sub> es un asfixiante, debido a que causa toxicidad por desplazar el oxígeno de la atmósfera respiratoria principalmente en espacios cerrados o en espacios abiertos debido a la liberación repentina de cantidades masivas de CO<sub>2</sub> (por ejemplo, incendios forestales) y resulta en hipoxia. Tras la exposición a CO<sub>2</sub> a concentraciones altas (15-30%), se observan efectos cardiovasculares como taquicardia, arritmias e isquemia y ejerce un efecto tóxico directo en el corazón, en la disminución de la fuerza contráctil. También se tienen efectos respiratorios como hiperventilación, cianosis y edema pulmonar, dentro de los efectos neurológicos se encuentran los mareos, dolores de cabeza, somnolencia y confusión mental. La exposición a altas concentraciones de CO<sub>2</sub> durante varias horas puede causar la muerte. En animales las concentraciones extremadamente altas (40%) han resultado en la muerte por insuficiencia respiratoria o cardíaca (Goel y Agarwal, 2014; Kajtar y Herczeg, 2012).

### 1.1.1.2. Usos

Algunas de las opciones que se tienen para la disposición final y/o usos del CO<sub>2</sub> son las siguientes:



*Almacenamiento en el océano.* El océano es una opción para el almacenamiento casi ilimitado de CO<sub>2</sub> a grandes profundidades, para lo cual se necesitan tuberías o barcos para su transporte (Eliasson, 1994).

*Almacenamiento en tierra.* Es posible deshacerse del CO<sub>2</sub> en pozos de gas vacíos o en depósitos subterráneos de agua. Esta opción se practica en los países bajos (Eliasson, 1994).

*Extracción de petróleo.* El CO<sub>2</sub> se utiliza para la recuperación mejorada de petróleo en donde el CO<sub>2</sub> se bombea a los pozos de petróleo para aumentar su rendimiento y parte del CO<sub>2</sub> permanece en el suelo durante un período prolongado. Actualmente este método es muy comercial en Estados Unidos y Canadá (Eliasson, 1994).

*Industria química.* Se utiliza como materia prima para la industria química, por ejemplo, en Estados Unidos el consumo de CO<sub>2</sub> líquido y sólido en la industria de alimentos y bebidas y en otras industrias asciende alrededor de 5 Mt/año y alrededor de 6 Mt/año de CO<sub>2</sub> para para la producción de urea como fertilizante y otros productos. Para la industria alimenticia el CO<sub>2</sub> se licúa y purifica a grado alimenticio y se vende para el uso en la conservación y congelación de alimentos y en las bebidas se introduce en el líquido bajo presión para agregar acidez y para afilar el sabor, el gas también actúa como un preservador para mantener la bebida por un período de tiempo más largo (Ashurst, 2016; Eliasson, 1994; Eweis *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2012). En países desarrollados como China en donde la producción de cuero representa alrededor de un tercio de la producción mundial de cuero y desempeña un papel vital en la economía de la industria ligera, el CO<sub>2</sub> en estado supercrítico es de especial interés para desarrollar procesos químicos favorables al medio ambiente con el reemplazo de los medios de agua convencionales en la producción de cuero, utilizando el CO<sub>2</sub> en los procesos de obtención de cuero tales como desengrase, separación de fibra, teñido, acabado (Deng *et al.*, 2014; Hu y Deng, 2016).

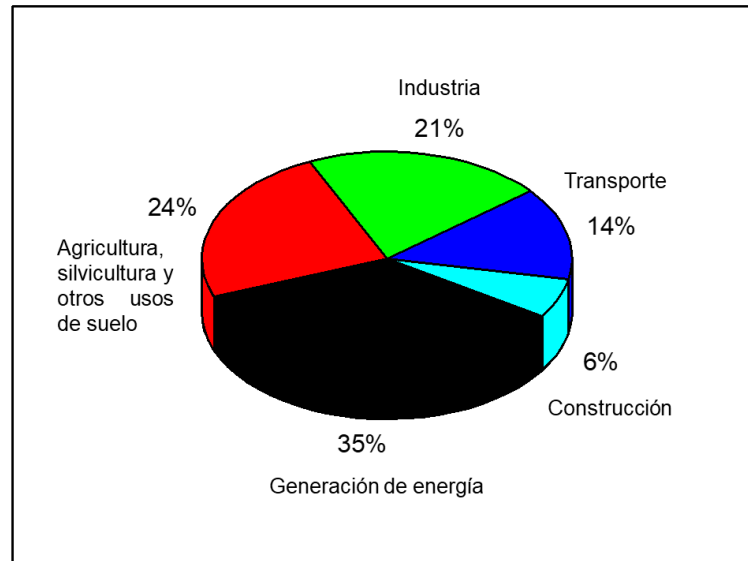


*Agricultura.* En el sector de la agricultura el CO<sub>2</sub> se usa como pesticida en el almacenamiento de granos y como fumigante en invernaderos, además, el método de secado de hortalizas con CO<sub>2</sub> en estado supercrítico ha sido explorado como una alternativa a otras técnicas (secado con aire), implicando el desplazamiento del agua sin adición de solventes (Brown *et al.*, 2010).

*Medicina.* En el sector médico se utiliza como estimulante respiratorio, anestésico y agente de eutanasia (Goel y Agarwal, 2014).

### **1.1.1.3. Emisiones atmosféricas globales**

Durante el periodo del año de 1750 al año 2011 las emisiones de CO<sub>2</sub> emitidas a la atmósfera fueron de aproximadamente 261 ppm, manteniéndose en la atmósfera aproximadamente 112 ppm, debido a que el resto ha sido absorbido de forma natural por la tierra y los océanos. Sin embargo, desde el año de 1950 se observó un incremento acelerado en las emisiones atmosféricas antropogénicas, obteniéndose en el año 2010 emisiones de 6.2820 ppm de CO<sub>2</sub>, siendo el sector energético el que mayor contribuyó con estas emisiones (Figura 3) (Duro *et al.*, 2020; IPCC, 2014; Zhang *et al.*, 2017). Como consecuencia en el año 2011 se visualizó el escenario de que las concentraciones podrían llegar rápidamente a 430 ppm (IPCC, 2014). Actualmente, la concentración de CO<sub>2</sub> es superior al 44% con respecto a la del nivel preindustrial, y se tuvo un aumento de 405 ppm en 2016 a 411 ppm para octubre de 2020 (NOAA, 2020).



**Figura 3.** Emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> distribuidas por sectores económicos en el año 2010.

Fuente: Elaboración propia, 2019.

En la Tabla 1, se muestran algunos de los países que emitieron grandes cantidades de CO<sub>2</sub> en el sector energético durante el año 2018, de acuerdo con el informe de las Políticas energéticas de los países de la Agencia Internacional de Energía (IEA, 2019).

Tabla 1. Emisiones de CO<sub>2</sub> en países con alto desarrollo económico durante el año 2018

País	Población (Millones)	Emisiones de CO <sub>2</sub> (Gt)
China	1392.73	9.5282
USA	329.02	4.9211
India	1352.62	2.3077
Japón	126.14	1.0807
Alemania	83.08	0.6961

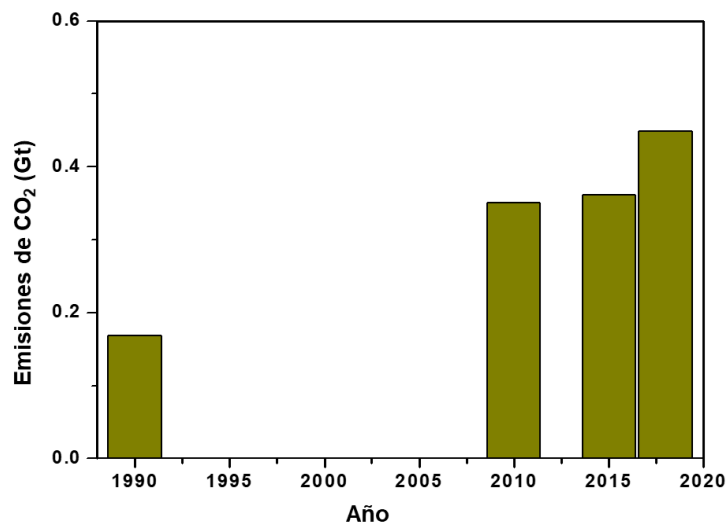
Fuente: (Elaboración propia, 2020)

Debido a que las economías avanzadas son las que contribuyen a la emisión de grandes cantidades de CO<sub>2</sub>, se deben tomar medidas urgentes y viables a corto plazo para disminuir las concentraciones atmosféricas de CO<sub>2</sub>, puesto que, a pesar del uso

de fuentes renovables, cambio de combustible del carbón y una mayor producción de energía nuclear, en el año 2019 las emisiones globales de CO<sub>2</sub> fueron de 33 Gt por el sector energético (IEA, 2020).

#### 1.1.1.4. Emisiones atmosféricas en México

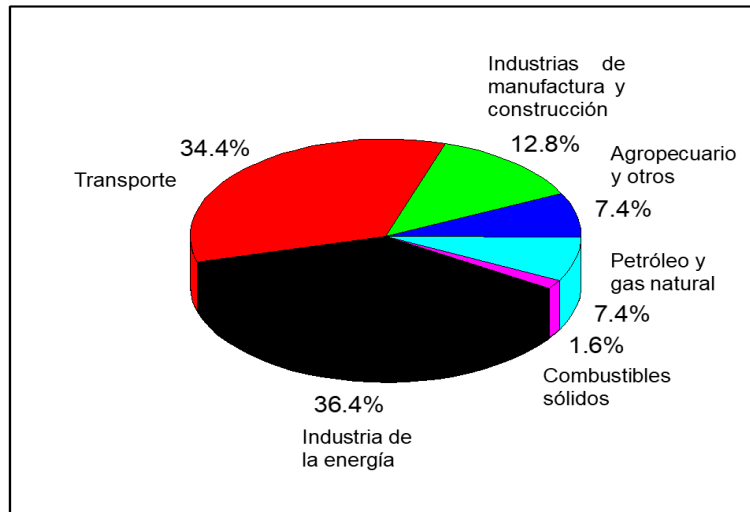
La primera estimación nacional de las emisiones de los GEI se publicó en el año de 1997 con datos reportados en el inventario nacional de GEI del año 1990 (SEMARNAT, 2012). Durante el año de 1990 se reportaron emisiones de CO<sub>2</sub> correspondientes a 0.1681 Gt, mientras que las emisiones de CO<sub>2</sub> en el año del 2010 fueron de 0.3508 Gt. Posteriormente hubo un incremento (Figura 4) para el año 2015 de 0.3612 Gt de CO<sub>2</sub> y de acuerdo con la Agencia Internacional de Energía en el año 2018 se emitieron 0.4484 Gt de CO<sub>2</sub>. (CICC, 2012; IEA, 2020; INECC, 2018).



**Figura 4.** Emisiones totales de CO<sub>2</sub> en México.

Fuente: Elaboración propia, 2020.

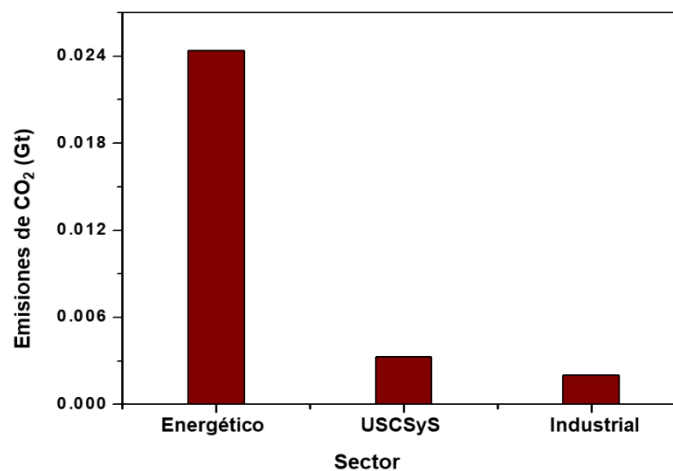
Las emisiones de CO<sub>2</sub> en el país provienen principalmente de la quema de combustibles fósiles para la generación de energía, la producción de bienes y servicios, y satisfacer las necesidades de la población ya que hubo un aumento de 83.94 millones a 125.77 millones para los años 1990 y 2018, respectivamente. En la Figura 5 se observan los principales sectores que contribuyen en las emisiones de CO<sub>2</sub> (INEGYCEI, 2018).



**Figura 5.** Emisiones de CO<sub>2</sub> por sector durante el año 2015 en México.

Fuente: Elaboración propia, 2019.

Por otro lado, el Estado de México es la entidad que mayor contribuye en el crecimiento de las emisiones de CO<sub>2</sub> en México, debido a su gran densidad de población y por ser el lugar de mayor asentamiento industrial en el país. En la Figura 6 se presentan los sectores que emitieron CO<sub>2</sub> a la atmosfera durante el año 2010, se tuvo una emisión total de 0.0298 Gt de CO<sub>2</sub> y el sector energético aportó el 81.8791%, el uso de suelo cambio de suelo y silvicultura (USCSyS) aportó el 11.0738%, mientras que el sector industrial contribuyó con el 6.7114% (INECC, 2013).



**Figura 6.** Emisiones de CO<sub>2</sub> por sector durante el año 2010 en el Estado de México.

Fuente: Elaboración propia, 2019.



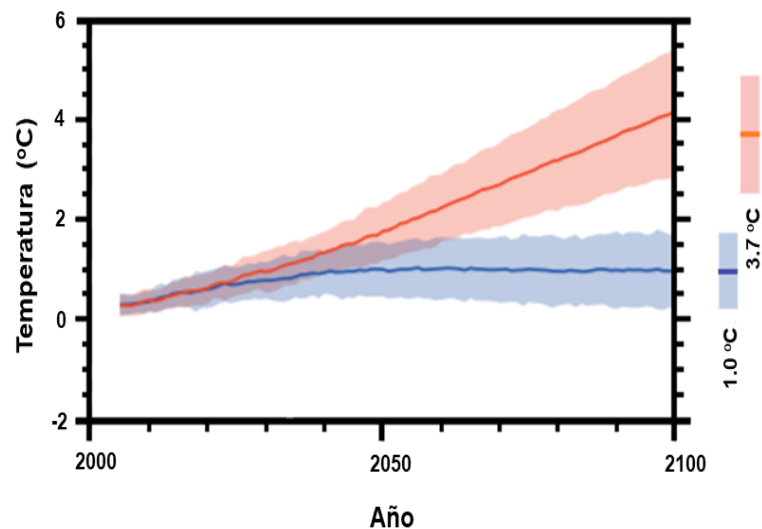
### 1.1.1.5. Problemática

De acuerdo con la información reportada, se observa que durante los últimos años se han incrementado las emisiones de CO<sub>2</sub> provocando el cambio climático. En 1988 la Organización Meteorológica Mundial y el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente creó una entidad científica llamada Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés). Este organismo (IPCC) tiene como objetivo proporcionar información objetiva, clara, equilibrada y neutral del estado actual de los conocimientos sobre el cambio climático. De acuerdo con el IPCC los cambios climáticos recientes han tenido impactos generalizados en los sistemas humanos y naturales (IPCC, 2014).

*Cambio climático.* El término de cambio climático se usa para referirse a los cambios en el clima por causas antropogénicas que permanecen por largo tiempo. El cambio climático es una de las mayores amenazas para los ecosistemas y el bienestar humano (Bozinovic y Cavieres, 2019), el principal cambio atribuido a las altas concentraciones atmosféricas de CO<sub>2</sub> es el calentamiento global (Lau *et al.*, 2014).

*El calentamiento global.* Se da por la acumulación de los GEI (principalmente CO<sub>2</sub>) en la atmósfera ya que no se permite la liberación de estos gases al espacio, por lo tanto, más calor se redirige a la superficie terrestre provocando el aumento anormal de la temperatura media en la superficie de la tierra, durante la era industrial la temperatura promedio de la tierra era de 14 °C y desde 1990 se tuvo un incremento promedio de 0.8 °C (Otterbach, 2014). Como consecuencia del calentamiento global, la atmósfera y el océano se han calentado, los volúmenes de hielo y nieve han disminuido y el nivel del mar se ha elevado. Además, la incorporación natural de CO<sub>2</sub> en el océano ha dado lugar a su acidificación (26% de aumento de la acidez), las olas de calor son más frecuentes y tienen mayor duración, mientras que los fríos invernales extremos ocurren ocasionalmente y en algunas áreas aumentó la frecuencia, intensidad y/o cantidad de precipitaciones fuertes (IPCC, 2014). Se ha modelado el aumento de la temperatura media global en superficie terrestre para finales del siglo XXI (2081-2100) respecto del

periodo de los años 1986-2005, bajo dos escenarios, uno con un promedio de 1.0 °C de incremento y el otro con 3.7 °C (Figura 7).



**Figura 7.** Cambio en la temperatura media global en la superficie terrestre con respecto a 1986-2005.

Fuente: IPCC, 2014.

En México la ocurrencia de eventos extremos, como huracanes, sequías intensas y prolongadas, etcétera, han alertado al gobierno sobre la urgencia de reducir la producción de CO<sub>2</sub> que se libera a la atmósfera. En México, el 23.5% de la población subsiste de actividades relacionadas con la agricultura de manera directa o indirecta. Sin embargo, esta población ha disminuido debido a las pérdidas que se generan por las sequías y otros eventos climáticos (Sánchez-Cohen y Díaz-Padilla, 2008). Al mismo tiempo, la industrialización, la comercialización y la globalización de la actividad económica han aumentado la presión sobre los recursos naturales, ya que tradicionalmente dichos recursos y los servicios del ecosistema han sido depreciados por el mercado y, en consecuencia, utilizados excesivamente. En este sentido, ello exige el desarrollo de nuevos conocimientos y políticas que promuevan el acceso de las personas a la energía mediante el uso de energías renovables para lograr una seguridad alimentaria sin afectaciones al ambiente (Suarez y Martin, 2010).

Las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> dependen principalmente del tamaño de la población, la actividad económica, el estilo de vida, el uso de la energía, los patrones





de uso del suelo, la tecnología y la política climática, mientras la población siga creciendo y no se realicen esfuerzos adicionales a los ya existentes, las altas emisiones de CO<sub>2</sub> continuaran y seguirán causando mayor calentamiento y cambios duraderos en todos los componentes del sistema climático lo que hará que aumente la probabilidad de impactos graves, generalizados e irreversibles para las personas y los ecosistemas desfavoreciendo aún más a los países con bajo nivel de desarrollo. (Alshehrya y Belloumia, 2017; Buchanan, 2017; Flannery, 2011). Por lo tanto, el calentamiento global y cambio climático deben ser un desafío ambiental que enfrenten los países de todo el mundo debido a que el problema de las emisiones de CO<sub>2</sub> es un derecho humano verde básico ya que todos los hombres son creados iguales y por ello tienen derecho a la igualdad de emisiones de CO<sub>2</sub> por persona. Países con las emisiones de CO<sub>2</sub> por encima de las del promedio global deben pagar por el privilegio de contaminar y, por el contrario, los países que se encuentran por debajo del promedio mundial tienen derecho a indemnizaciones (Chang, 2013).

#### **1.1.1.6. Acciones para reducir las emisiones**

Los expertos recalcan que el calentamiento global provocado principalmente por el CO<sub>2</sub> emitido por las actividades humanas, está causando cambios en el clima. Es así que, surge la necesidad de controlar las emisiones de CO<sub>2</sub> y la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático (CMNUCC) tiene como objetivo lograr la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera en especial las de CO<sub>2</sub>, a un nivel que impida interferencias antropogénicas peligrosas en el sistema climático y debe lograrse en un plazo suficiente para que los ecosistemas se adapten naturalmente al cambio climático y así asegurar que la producción de alimentos no se vea amenazada para lograr que el desarrollo económico sea de manera sostenible (INECC, 2020). En el año 2015 se celebró la Cumbre del Clima (COP21) en París y las Partes de la CMNUCC lograron un acuerdo histórico para combatir el cambio climático y acelerar e intensificar las acciones e inversiones necesarias para un futuro sostenible con bajas emisiones de carbono, se firmó en el año 2016 por 195 países y la Unión Europea, dentro de los objetivos principales está el mantener el aumento de temperatura por debajo de los 2 °C para a

finales de este siglo (XXI) debido a que de no ser así se pueden tener consecuencias catastróficas (UNCC, 2020).

Las acciones que se han tomado son principalmente para descarbonizar el sector eléctrico ya que es el que tiene mayor aporte de emisiones atmosféricas de CO<sub>2</sub>. Los países desarrollados se han centrado en explotar energías limpias (nuclear, hidráulica, solar y otros,) debido a que hay emisiones reducidas o nulas de los GEI, lo que favorece una economía baja en carbono (Figura 8). Además, se buscan opciones para generar suficiente energía y abastecer el crecimiento de los países durante muchos años (Cai *et al.*, 2018). En China el aumento del uso de energías limpias reduce las emisiones de CO<sub>2</sub> en una media del 0.6350% anual, y en Nigeria el uso de energía limpia tiene un impacto importante con una reducción de más del 0.1070% en el crecimiento de las emisiones de CO<sub>2</sub> por año (Li *et al.*, 2020).



**Figura 8.** Paneles solares flotantes en un lago creado tras el derrumbe de minas de carbón abandonadas en Liulong, China.

Fuente: TNYT, 2017.

Otra opción para reducir las emisiones atmosféricas de CO<sub>2</sub> es la retención del carbono y países como Croacia, Eslovaquia, Estados Unidos, Estonia, Finlandia, Japón, Letonia, Liechtenstein y Suecia, tienen acuerdos voluntarios sobre la ordenación forestal sostenible. Por ejemplo, Japón tiene un proyecto para promover la plantación



de árboles en zonas urbanas y el uso de la madera (Li *et al.*, 2016; Singh *et al.*, 2019; UNFCCC, 2004).

En México el sector agrícola, silvicultura y otros usos de la tierra presenta absorción de 0.148 Gt de CO<sub>2</sub> al año, resultado de las permanencias y reservorios en bosques y selvas del país. Aunque los sistemas naturales son parte de la solución al cambio climático, se necesita velar por la protección, conservación y restauración de éstos. También muchas acciones relacionadas con la tierra que contribuyen a la adaptación y mitigación del cambio climático, pueden mejorar los hábitats para la fauna y flora silvestres, la conservación de los suelos, la calidad del agua, oportunidades de esparcimiento, combatir la desertificación y la degradación de la tierra, y garantizar la seguridad alimentaria (SINACC, 2018).

Las acciones mencionadas son muy importantes, sin embargo, para obtener resultados favorables, tener los beneficios de la inversión en eficiencia energética y aporte al ambiente se necesita de largo tiempo. Por lo tanto, se requiere del uso de tecnologías viables para la captura de CO<sub>2</sub> a gran escala. En México se creó el Centro Mexicano de Captura, Uso y Almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CEMCCUS) que además de aprovechar las ventajas solares del país (uso de energías limpias) busca mejorar la tecnología de captura de carbono para volverla más rentable y sustentable, y participar en la recuperación mejorada del petróleo usando el CO<sub>2</sub> capturado, con el objetivo de avanzar en la meta de reducción del 30% en las emisiones de CO<sub>2</sub> (Pérez *et al.*, 2018; SENER, 2017).

## 1.2. TECNOLOGÍAS PARA LA CAPTURA DE GASES A GRAN ESCALA

La captura de CO<sub>2</sub> de los gases de combustión es una tarea de separación cada vez más importante debido a la gran cantidad de CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera. La tecnología utilizada como alternativa disponible para reducir las emisiones de carbono en el sector energético mundial es la captura y almacenamiento de carbono (CCS, por sus siglas en inglés), se emplea como un proceso que puede reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> y



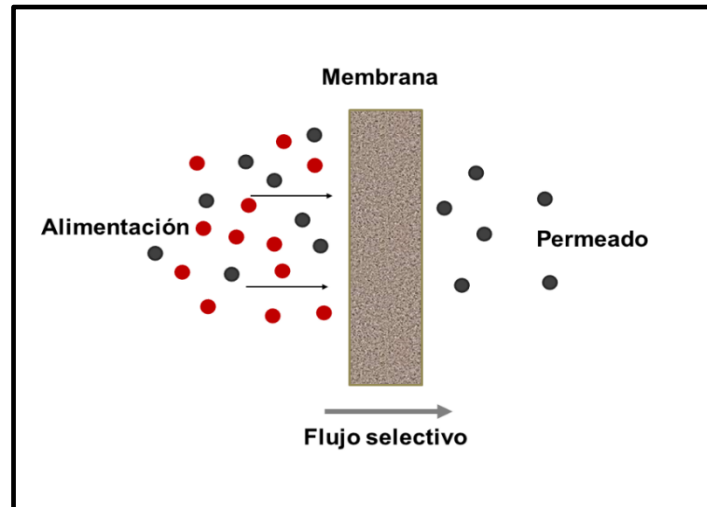
estabilizar las concentraciones atmosféricas de los GEI (IEA, 2016). Las CCS deben ser aplicables a escenarios desafiantes en términos de aspectos económicos, técnicos y ambientales, considerando la recuperación y destino del CO<sub>2</sub>. A continuación, se presenta una breve descripción de algunas CCS para la separación de CO<sub>2</sub>.

### 1.2.1 Separación con membranas

La tecnología de membranas para la captura de CO<sub>2</sub> en procesos de pre-combustión, post-combustión y oxi-combustión presentan las ventajas como la baja inversión de capital, menor número y dispositivos más compactos, fáciles y flexibles (Russo *et al.*, 2020). Sin embargo, la separación post-combustión de CO<sub>2</sub> es ampliamente adoptada para la remoción de CO<sub>2</sub> de su fuente de emisión debido a su flexibilidad y facilidad de adaptación (Yaumi *et al.*, 2017). Se utilizan dos tipos de membranas (inorgánicas y orgánicas) para estos procesos, las membranas inorgánicas son las más empleadas en los procesos de combustión por su alta resistencia térmica y se pueden utilizar tanto densas como porosas. Las membranas densas inorgánicas se fabrican generalmente como una pared metálica gruesa, mientras que las membranas porosas inorgánicas se pueden preparar con diferentes materiales como las zeolitas, carbono, carburo de silicio y alúmina (Favvas *et al.*, 2018). Para funcionamiento se requieren altas presiones de 16 a 40 bares, con eficiencias mayores al 96% (Fernández *et al.*, 2015).

Esta tecnología hace uso de membranas como la MTR Polaris ® que se monta en los módulos espirales con multicapas delgadas y se hace circular la corriente de gas por una de las caras de la membrana, realizando la separación de acuerdo a la afinidad químico-física hacia los diferentes componentes de la corriente de gas (Fig. 3). El transporte de cada componente se debe a la diferencia de presión parcial sobre la membrana y depende ampliamente de su permeabilidad. Sin embargo, la membrana retiene cantidades pequeñas de CO<sub>2</sub> requiriéndose de procesos de separación multietapas para lograr CO<sub>2</sub> con mayor pureza. Además, el equipo tiene el inconveniente de abrasión del módulo durante el montaje y operación (Hasebe *et al.*, 2017; Pohlmann *et al.*, 2016). Entre las principales desventajas de este proceso está el alto requerimiento de calor para la regeneración del solvente. Esto provoca una

reducción en la eficiencia total del ciclo de generación de energía eléctrica ya que el vapor se utiliza como fuente de energía para la regeneración de aminas por post-combustion. Por lo tanto, la optimización de los procesos de captura junto con las plantas de generación es necesaria para reducir la penalización energética y los costos de captura de CO<sub>2</sub> (Wu *et al.*, 2013).

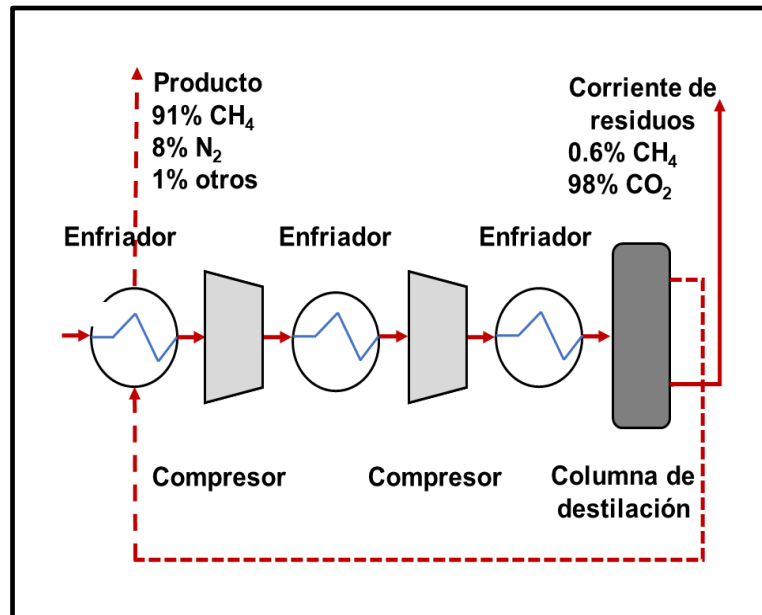


**Figura 9.** Proceso de separación de gases con membranas.  
Fuente: Elaboración propia, 2021.

### 1.2.2. Separación criogénica

La separación criogénica consiste en separar físicamente al CO<sub>2</sub> de la corriente de gas condensándolo a bajas temperaturas, alrededor de -90 °C y presiones altas de aproximadamente 40 bares para obtener CO<sub>2</sub> líquido listo para su almacenamiento con un rendimiento del 90-98%. Este proceso se lleva a cabo en una serie de etapas de compresión, enfriamiento y expansión, posteriormente en una columna de destilación se separa el CO<sub>2</sub> del CH<sub>4</sub> y otras impurezas (Figura 10) (Mehrpooya *et al.*, 2016). La principal ventaja de este proceso es que permite obtener directamente CO<sub>2</sub> líquido facilitando considerablemente el transporte (uno de los principales problemas que tienen las diversas etapas de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, además de obtener biogás con alto contenido de CH<sub>4</sub> (99%). Por el contrario, una de las desventajas que presenta esta tecnología es que se requieren demasiados equipos como turbinas, intercambiadores de calor y compresores y se requiere una gran cantidad de energía

para el funcionamiento del proceso ya que tan solo para el intercambio de calor se reportan 190322 kJ/h (Lee *et al.*, 2014). Además, se requiere retirar algunos de los componentes de las corrientes, como el agua, previamente a su enfriamiento, con la finalidad de evitar bloqueos en el sistema, por lo que se elevan los costos de operación lo que hace que la separación criogénica no sea rentable económicamente (Xu y Lin, 2017).



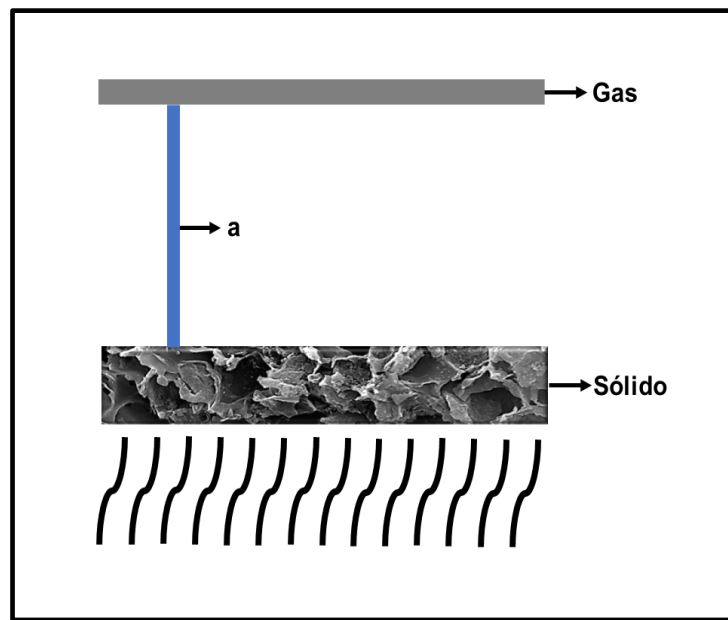
**Figura 10.** Esquema del proceso de separación de CO<sub>2</sub> mediante el método criogénico.

Fuente: Adaptada de Mehrpooya *et al.*, 2016.

### 1.2.3 Adsorción de gases por materiales sólidos

Cuando un gas o vapor entra en contacto con una superficie de un material sólido, algunas de sus moléculas se asocian a la superficie del sólido, recubriéndola en capas moleculares (monocapa o multicapas), las cuales se llaman capas adsorbidas (Albella *et al.*, 1993). Por lo tanto, la adsorción es el resultado de la atracción de las moléculas de un fluido (adsorbato) hacia la superficie de un sólido (adsorbente). La adsorción de gases por sólidos puede estar controlada por dos tipos de mecanismos en los cuales intervienen interacciones débiles (fisisorción) e interacciones intensas (quimisorción) (Izquierdo *et al.*, 2004). A continuación, se describe cada mecanismo.

**Fisisorción.** Se debe a fuerzas atracción secundarias denominadas frecuentemente fuerzas de Van der Waals, similares a las responsables de la condensación de las moléculas de un vapor sobre un líquido de la misma composición (Izquierdo *et al.*, 2004). Es fundamentalmente un proceso termodinámico ya que si se ponen en contacto dos fases (gas y superficie), aparece espontáneamente una región (se alcanza el equilibrio muy rápido), cuyo espesor ( $a$ ) suele ser del orden de varios diámetros de la molécula del gas que se adsorbe en la superficie, y en la que no existe homogeneidad (Figura 11) (Martín-Martínez, 1990).



**Figura 11.** Proceso de adsorción física de gases.  
Fuente: Adaptada de Martín-Martínez, 1990.

**Quimisorción:** Este proceso se rige por fuerzas más intensas de atracción que resultan en la formación de enlaces químicos (generalmente covalentes) entre las especies adsorbidas y los átomos (o iones) superficiales del sólido (Figura 12) (Hayward y Trapnell, 1964). Es altamente específica en su naturaleza, puede estar restringida a puntos moleculares definidos en la superficie y a bajas temperaturas se lleva a cabo lentamente (Hougen *et al.*, 2006).

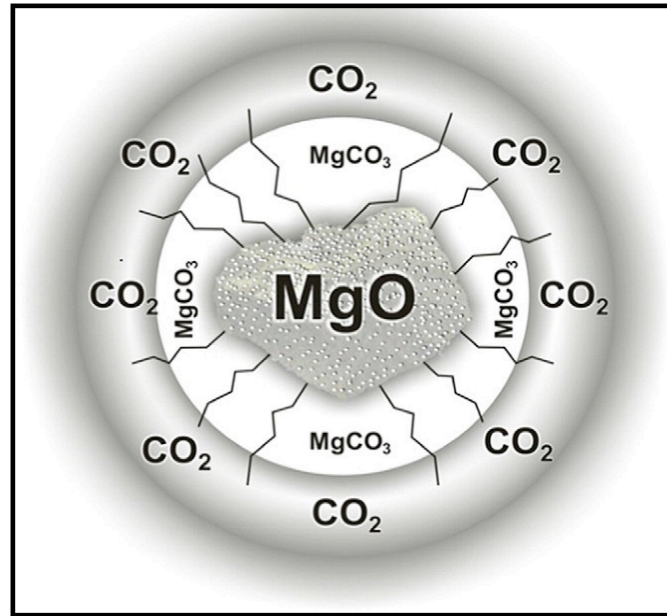


Figura 12. Proceso de adsorción química de gases.  
Fuente: Gutiérrez-Bonilla *et al.*, 2017.

Algunos criterios de distinción entre los mecanismos de adsorción (fisisorción y quimisorción) se muestran resumidos en la Tabla 2. Sin embargo, en muchos sistemas intervienen ambos tipos de adsorción. Por lo que, en el caso de que la fisisorción y la quimisorción sean apreciables es muy común usar el término sorción.

**Tabla 2.** Diferencias entre los mecanismos de adsorción

Criterios	Fisisorción	Quimisorción
Adsorbente	Todos los sólidos	Algunos sólidos





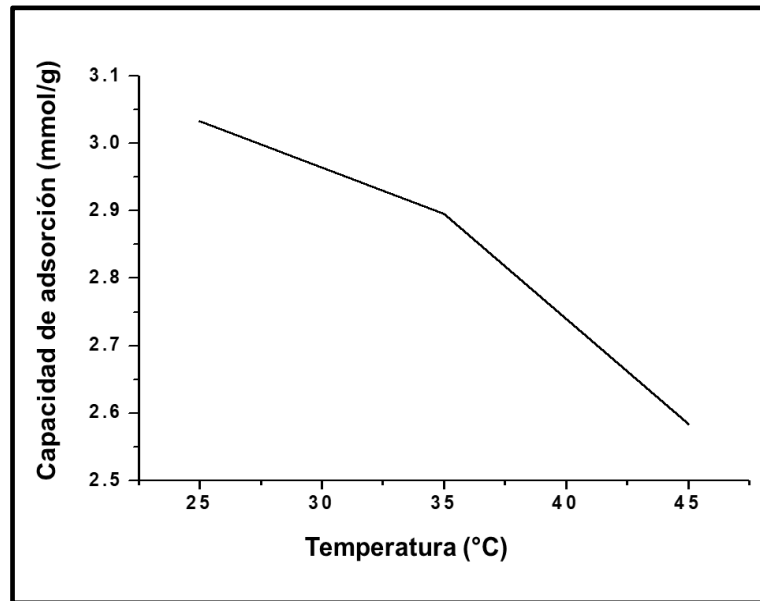
Adsorbato	Todos los gases por debajo de la temperatura crítica	Algunos gases químicamente reactivos
Interacciones	Fuerzas de Van der Waals	Enlace químico
Intervalo de temperaturas	Temperaturas bajas	Generalmente temperaturas altas
Entalpía de adsorción	Baja	Alta
Recubrimiento	Multicapa	Máximo monocapa
Reversibilidad	Extremadamente reversible: el adsorbato mantiene su identidad	Irreversible o reversible: el adsorbato puede modificar su estructura química
Especificidad	No es específica: tiene lugar en cualquier sistema sólido-gas	Es específica
Rango de presiones	Adsorción pequeña a bajas presiones y adsorción grande a altas presiones	Adsorción grande a bajas presiones y ligero aumento de adsorción a altas presiones
Energía de activación	Baja, casi despreciable	Alta (como una reacción química)

Fuente: Adaptada de Albella *et al.*, 1993; Hougen *et al.*, 2006 e Izquierdo *et al.*, 2002.

### 1.2.3.1. Factores que influyen en la adsorción

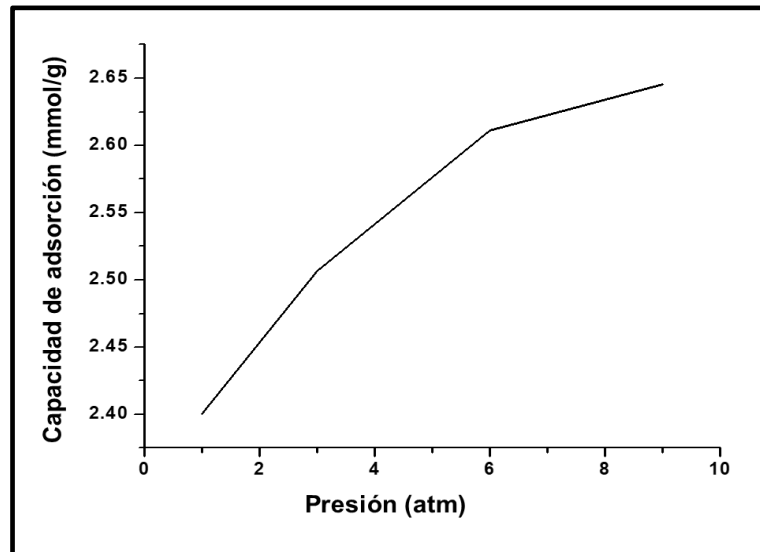
La capacidad de la adsorción de gases por un sólido depende de diversos factores como son la temperatura, presión del gas, extensión de la superficie accesible del material adsorbente sólido, porosidad del adsorbente y de la naturaleza del sistema gas-sólido. A continuación, se detallan algunos factores que pueden influir en la capacidad de adsorción de los adsorbentes.

**Efecto de la temperatura.** Se obtiene midiendo la cantidad de gas adsorbido sobre el material adsorbente estudiado, a diferentes temperaturas, en un periodo de tiempo de saturación y a presión parcial constante del adsorbato. Los resultados se representan en una isóbara de adsorción (Figura 13) en donde la capacidad adsorbida (volumen de gas, porcentaje en peso o masa de gas) sobre la base de unidad de masa de adsorbente exento de gas, se representa frente a la temperatura a diferentes valores de presión parcial constante. En un proceso de fisisorción, la cantidad total adsorbida disminuye con el aumento de temperatura (Izquierdo *et al.*, 2004).



**Figura 13.** Isóbara de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre un carbón activado químicamente a 25, 35 y 45 °C, 30 minutos de saturación y 5 atm de presión. Fuente: Elaboración propia, 2021.

**Efecto de la presión parcial del adsorbato.** Se obtiene midiendo la cantidad de gas adsorbido sobre el material adsorbente estudiado, a diferentes presiones, en un periodo de tiempo de saturación y a temperatura constante del sistema de adsorción. Los resultados se representan en una isoterma de adsorción (Figura 14) en donde la capacidad adsorbida de gas se representa frente a la presión parcial para diferentes valores de temperatura constante. En un proceso de fisisorción, la cantidad total adsorbida aumenta con el aumento de la presión. El proceso de adsorción a temperatura constante puede seguirse por la medida del descenso de la presión (o volumen) del gas o el aumento del peso del adsorbente. Tras un tiempo de saturación, la presión se hace constante y el peso del sólido deja de aumentar debido a la saturación de la superficie disponible en el adsorbente sólido para la adsorción del gas (Hougen *et al.*, 2006)

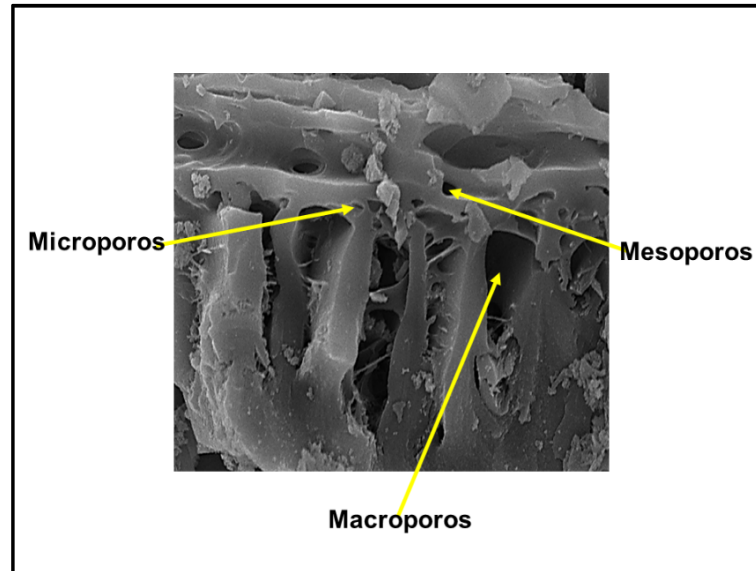


**Figura 14.** Isotherma de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre un carbón activado químicamente a 1, 3, 6 y 9 atm, 30 minutos de saturación a 25 °C. Fuente: Elaboración propia, 2021.

**Extensión de la superficie accesible del adsorbente.** El valor del área superficial de los adsorbentes sólidos se asocia con la cantidad del gas adsorbido y con la característica física del sólido que permite la interacción con el gas. Por lo tanto, la elección del material adsorbente es muy importante, ya que para obtener buenas capacidades de adsorción se requiere que los adsorbentes sean sólidos porosos con áreas superficiales elevadas a fin de maximizar el contacto sólido-gas (Giraldo y Moreno, 2010).

**Porosidad del adsorbente.** La textura porosa del adsorbente sólido tiene un papel determinante en la capacidad de adsorción, debido a que la accesibilidad del gas al sistema de poros del adsorbente sólido depende del tamaño molecular del gas (0.33 nm) y del tamaño de poro (Romeo *et al.*, 2010). La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada por sus siglas en inglés IUPAC, clasifica a los poros en tres tipos de acuerdo al tamaño de su diámetro: microporos, mesoporos y macroporos (Figura 15). Los microporos son de tamaño inferior a 2 nm y la adsorción en ellos ocurre a través de su llenado, generalmente se distingue entre microporos estrechos (< 0.7 nm) y microporos anchos o supermicroporos (> 0.7 nm). Los mesoporos se encuentran en el

rango de 2 a 50 nm. Los macroporos, son de tamaño superior a 50 nm, no ayudan significativamente en la adsorción en comparación a los microporos y mesoporos (Izquierdo *et al.*, 2004; Menéndez y Moreno, 2017).



**Figura 15.** Tamaños de poros de acuerdo con la clasificación de la IUPAC.  
Fuente: Elaboración propia, 2021.

### 1.2.3.2. Materiales adsorbentes

La buena capacidad de adsorción del gas depende principalmente del desarrollo de nuevos materiales adsorbentes con características texturales y estructurales óptimas para obtener alta capacidad de adsorción, selectividad y cinética rápida. Los materiales utilizados en la adsorción pueden ser adsorbentes carbonosos tales como carbones activados, y adsorbentes no carbonosos como zeolitas, polímeros, metales alcalinos, entre otros (Lee y Park, 2015). Los carbones activados son potenciales materiales adsorbentes para la captura del CO<sub>2</sub> debido a sus altas áreas superficiales y bajo costo de producción. El proceso de preparación del carbón activado debe asegurar una gran área superficial y una elevada porosidad.

**Carbón activado.** El carbón activado es un material carbonoso que se obtiene a partir de materia orgánica rica en carbono, como desechos de origen vegetal entre los que



destacan las mazorcas de maíz, cáscara de coco y madera (Pastor-Villegas *et al.*, 2006; Promdee *et al.*, 2017; Rashidi y Yusup, 2016). Actualmente, debido a su gran abundancia y disponibilidad, los residuos agroindustriales han cobrado importancia ya que tienen posibles impactos económicos y ambientales, puesto que, con la preparación de carbón activado se convierten los desechos agroindustriales no deseados de bajo valor en adsorbentes útiles y de alto valor. En la actualidad, la cascarilla de arroz es un subproducto de desecho importante después de la limpieza del arroz en la industria de la producción del arroz (20% corresponde a la cascarilla de arroz). Sin embargo, no se le da alguna aplicación importante debido a su bajo valor de combustión. Por lo que, en muchas ocasiones se deposita en vertederos causando algunos problemas ambientales o se usa como mantillo que suprime las malezas y el crecimiento de otros vegetales (Allahbakhsh *et al.*, 2017; Soltani *et al.*, 20015). Por lo tanto, la aplicación de la cascarilla de arroz en la preparación materiales carbonosos porosos útiles es de suma importancia en la protección del ambiente y el desarrollo sostenible, además de que está compuesta de lignina, celulosa, hemicelulosa y  $\text{SiO}_2$  (Guo *et al.*, 2002). Las estructuras microporosas y mesoporosas bien desarrolladas y grandes áreas superficies son la principal caracterización del carbono activado para su aplicación en varios procesos, por ejemplo en el tratamiento de aguas residuales industriales y urbanas (reducir la demanda biológica de oxígeno y la demanda química de oxígeno, eliminación de sustancias químicas, orgánicas y metales de interés medioambiental o económico), en el uso como catalizadores o soportes de catalizadores, en la separación de gases (generalmente se considera que el carbón activado exhibe una baja afinidad por el agua, que es una propiedad importante con respecto a la adsorción de gases en presencia de humedad), para purificar, decolorar, desodorizar, filtrar, eliminar o modificar los constituyentes nocivos de gases y soluciones líquidas. La adsorción utilizando carbón activado es de interés para muchos sectores económicos y áreas interesadas tan diversas como las industrias alimentaria y química (Malhotra *et al.*, 2018; Ndi *et al.*, 2014; Ogungbenro *et al.*, 2020). El carbón activado se puede producir de dos maneras, por procesos de activación física y química (Ahmed *et al.*, 2016).



**Proceso de activación física.** El carbón activado producido a través de la activación física es fabricado a través de dos etapas separadas, las cuales se describen brevemente a continuación:

*Carbonización (Pirolisis):* Se realiza frecuentemente en ambientes inertes, utilizando principalmente  $N_2$ , en esta etapa se eliminan los materiales volátiles y las impurezas para producir muestras enriquecidas en carbono. El proceso de la carbonización ocurre a temperaturas menores de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que se consideran suficientes para una desvolatilización completa. La muestra se mantiene en la temperatura deseada durante un cierto período de tiempo y se enfría posteriormente al ambiente (Ratner *et al.*, 2004).

*Activación:* La muestra obtenida de la carbonización se activa en presencia de gases oxidantes como el aire,  $CO_2$  y vapor (agentes activantes), a temperaturas entre  $800$  y  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Arami-Niya *et al.*, 2010; Filippín *et al.*, 2017).

**Proceso de activación química.** El método de activación química se realiza utilizando agentes activantes alcalinos, ácidos y sales, generalmente se usa hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH), cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ), ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), entre otros, (Choi *et al.*, 2019; Oginni *et al.*, 2019; Nassar *et al.*, 2020; Norouzi *et al.*, 2018). Estos agentes químicos actúan como agentes de deshidratación y pueden restringir la formación de alquitrán durante la carbonización. La activación química es el proceso comúnmente utilizado para la preparación de carbón activado a través de la impregnación de los agentes activantes con el material precursor, seguido del proceso de carbonización/activación a temperaturas bajas de activación (entre  $600$  y  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), debido a que, la producción a temperaturas bajas promueve el desarrollo de una estructura porosa, porque en estas condiciones se forman cristalitos elementales de menores dimensiones con alta porosidad generada a través de la desgasificación, teniendo como resultado excelentes propiedades del producto (altas áreas superficiales, alto volumen de microporos y distribución de tamaño de poro adecuada, para adsorber moléculas de diferentes tamaños) en comparación con el proceso de



activación física (Al Bahri *et al.*, 2012; Ndi *et al.*, 2014). Una de las ventajas de este método es el consumo de poca energía, sin embargo, el carbón activado químicamente requiere de un proceso de lavado intenso para quitar los químicos residuales e impurezas de las estructuras de carbón (Hussaro, 2014).

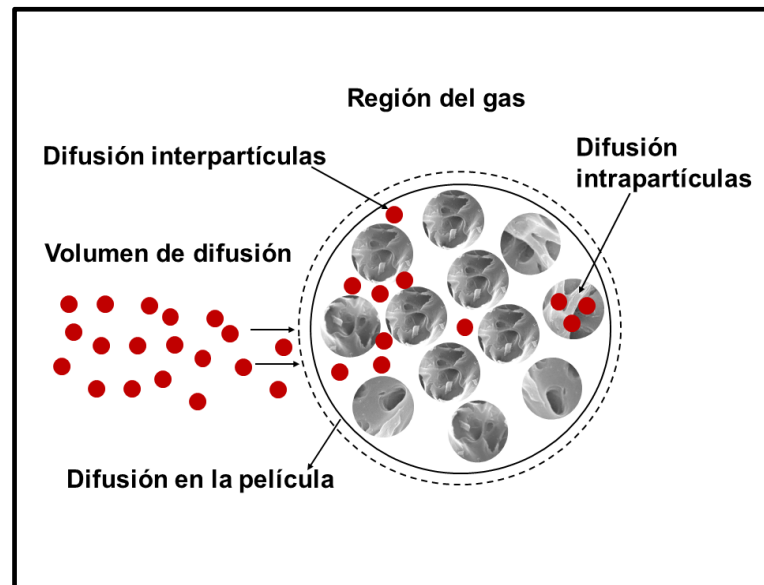
En consecuencia, la adsorción se considera una de las opciones potenciales para la captura de CO<sub>2</sub> debido a que su operación es de bajo costo (Wang *et al.*, 2015), se requiere energía baja para la regeneración del adsorbente (Tan *et al.*, 2014), presenta cinética rápida y el diseño de operación es fácil (Zhao *et al.*, 2017).

### 1.2.3.3. Estudio cinético de adsorción

Los procesos de adsorción son de carácter superficial y dependen del tiempo, por lo tanto, los adsorbentes utilizados en la práctica son sólidos porosos que poseen un elevado desarrollo superficial y para estimar la viabilidad y evaluación de un material como adsorbente y para el diseño de los equipos de adsorción es necesario conocer la velocidad con la que se alcanza el equilibrio (cinética de adsorción). En la Figura 16 se observa que para el proceso de adsorción en un sistema sólido-gas, el adsorbato viaja desde el seno del gas hasta los sitios activos en la superficie del adsorbente donde finalmente se produce el fenómeno de la adsorción. La adsorción transcurre en las siguientes etapas de transporte en serie (Loganathan *et al.*, 2014):

- Transporte externo del adsorbato desde el seno de la fase gas hacia la película de gas que rodea al adsorbente.
- Transferencia del adsorbato a través de la capa límite hacia la superficie del adsorbente.
- Difusión interpartículas.
- Difusión interna o intrapartículas en el interior de la porosidad del adsorbente hasta los centros activos.
- Adsorción de las moléculas del adsorbato sobre la superficie de los poros internos del adsorbente (fenómeno de adsorción).

La etapa final de adsorción es la más rápida de todas, considerando el equilibrio de manera rápida, de tal manera que la cantidad de moléculas del adsorbato adsorbidas sobre la superficie del material se considera en equilibrio con la concentración del adsorbato en el gas. Por lo que, el transporte externo y/o la difusión intrapartículas serán los factores limitantes que condicionarán la transferencia de materia durante el proceso de adsorción (Ruthven, 1984).



**Figura 16.** Esquema de las etapas de adsorción de CO<sub>2</sub> en un material poroso desde el punto de vista cinético.

Fuente: Adaptada de Song *et al.*, 2016.

**Modelos cinéticos.** La cinética de adsorción en sistemas sólido-gas es frecuentemente compleja y el mecanismo de adsorción depende de las propiedades fisicoquímicas del adsorbente y de la transferencia de masa. Varios modelos cinéticos se han formulado describiendo la transferencia de masa de la fase gaseosa en adsorbentes sólidos, pueden clasificarse en dos grupos: los modelos basados en las cinéticas de reacción en los cuales se reproducen los datos experimentales de la concentración en fase gas ( $q_e$ ) frente al tiempo ( $t$ ), además estudian la cinética global, dentro de estos modelos se encuentran el de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich (Ammendola *et al.*, 2020; Bos *et al.*, 2018; Sari *et al.*, 2007), los





modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden son los modelos más simples que describen las interacciones adsorbato-adsorbente y el comportamiento de la transferencia de masa durante la adsorción, cuando se utiliza en los estudios de cinética de adsorción, el prefijo "pseudo" se utiliza sólo para implicar las leyes de velocidad de adsorción expresadas en términos de cantidades adsorbidas ( $q_e$ ) (es decir, sitios ocupados de adsorción) en lugar de en términos de concentración de las especies adsorbentes (Hubbe *et al.*, 2019). Por otra parte, se encuentran los modelos difusionales basados en el mecanismo de difusión descrito por la ley de Fick y deben representar las etapas de difusión externa e interna de las que consta el proceso global de adsorción (Sadeghalvad *et al.*, 2016).

Los conjuntos de parámetros cinéticos para los modelos estudiados se pueden determinar de por regresión lineal o por regresión no lineal utilizando de ayuda un software y esto proporciona un método matemáticamente riguroso para determinar los parámetros utilizando la forma original de la ecuación cinética. Los tres modelos cinéticos comúnmente utilizados para probar los datos experimentales son: el de pseudo-primer orden, pseudo-segundo, Elovich y difusión intrapartícula, que a continuación se describen.

**Modelo de pseudo-primer orden.** El modelo de pseudo-primer orden fue introducido por Lagergren en 1898, el supuesto principal de este modelo es que la velocidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos libres disponibles en la superficie adsorbente, considera que la fuerza impulsora es la diferencia entre la cantidad adsorbida en el equilibrio y la cantidad adsorbida a un tiempo determinado, representa la interacción reversible entre adsorbente y adsorbato. Su expresión de velocidad en forma diferencial se expresa como lo indica la Ec. 1 (Lagergren, 1898; Serna-Guerrero and Sayari, 2010).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$



Donde:

$q_t$  es la cantidad adsorbida en un tiempo  $t$  ((mmol/g)

$q_e$  es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mmol/g)

$k_1$  es la constante cinética de primer orden ( $\text{min}^{-1}$ )

Al integrar la Ec. 1 y aplicando las siguientes condiciones límites para  $t = 0$ ,  $q_t = 0$  y a  $t = t$ ,  $q_t = q_t$ , se tiene la Ec. 2.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t \quad (2)$$

Representando los valores de  $\log(q_e - q_t)$  frente a  $t$ , se puede obtener el valor de la constante de la velocidad del proceso de adsorción  $k_1$  y la concentración del adsorbato en el equilibrio ( $q_e$ ), a partir de la pendiente =  $\frac{k_1}{2.303}$  y la ordenada =  $\log(q_e)$  (Lagergren, 1898).

**Modelo de pseudo-segundo orden.** El modelo fue propuesto por Blanchard en 1984. El modelo de pseudo-segundo orden supone que la velocidad de adsorción es proporcional al cuadrado del número de sitios de adsorción disponibles en la superficie del adsorbente, asume que la adsorción también está asociada a interacciones químicas entre adsorbato-adsorbente debido a la formación de enlaces químicos en una monocapa sobre la superficie del adsorbente, por lo que generalmente es más adecuado para describir una quimisorción. En este caso, la ecuación de velocidad de la cinética de adsorción se expresa en forma diferencial como la Ec. 3 (Blanchard *et al.*, 1984).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Donde:

$q_t$  es cantidad adsorbida en el tiempo  $t$  (mmol/g)

$q_e$  es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mmol/g)



$k_2$  es la constante cinética de pseudo-segundo orden (g/mmol min)

Integrando la Ec. 3 y manteniendo constantes las condiciones límites descritas para la Ec. 2, se tiene la Ec. 4 (Ho y McKay, 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Si se representa  $\frac{t}{q_t}$  frente a  $t$  se pueden obtener los valores de  $k_2$  y  $q_e$  a partir de la pendiente =  $\frac{1}{q_e}$  y de la ordenada en el origen =  $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ , respectivamente. (Dursun and Kalayci, 2005; Ennil and Betul, 2011).

Las constantes de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden se emplean para calcular la velocidad de adsorción inicial, dada por la Ec. 5 (Hameed *et al.*, 2008).

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

Donde:

$h$  es la velocidad de adsorción inicial (mmol/g min)

$q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mmol/g)

$k_2$  es la constante cinética de pseudo-segundo orden (g/mmol min)

**Modelo de Elovich.** Este modelo se utiliza generalmente para describir el mecanismo de adsorción química. Supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación y tiene una amplia aplicabilidad para representar tasas de adsorción (Riahi *et al.*, 2017). En las reacciones que involucran adsorción química de gases en una superficie sólida sin desorción de los productos, la velocidad disminuye con el tiempo debido al aumento de la cobertura en la superficie del sólido (Wu *et al.*, 2009). Uno de los modelos más útiles para describir dicha adsorción química activada es la ecuación de Elovich. La expresión matemática



que rige el comportamiento de este modelo es la siguiente Ec. 6 (Aharoni and Tompkins, 1970).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (6)$$

Donde:

$q_t$  es la cantidad adsorbida en el tiempo  $t$  (mmol/g)

$\alpha$  es la velocidad inicial de adsorción (mmol/g min)

$\beta$  está relacionada con la superficie cubierta y energía de activación para la quimisorción (mmol/g)

La forma simplificada asume  $\alpha\beta t > 1$  y aplicando las condiciones  $q_t = 0$  cuando  $t = 0$ , y  $q_t = q_t$  cuando  $t = t$ , se puede expresar como la Ec. 7.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (7)$$

De la gráfica de  $q_t$  frente al  $\ln(t)$ , se obtienen las constantes  $\alpha$  y  $\beta$  a partir de la pendiente  $= \frac{1}{\beta}$  y la ordenada en el origen  $= \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta)$  (Juang and Chen, 1997; Pérez-Marín *et al.*, 2007).

**Modelo de difusión intrapartícula.** La transferencia de masa en sólidos porosos responde, generalmente, a mecanismos difusionales representados por la Ley de Fick (establece que una especie A se difunde o se mueve con relación a la mezcla en sentido decreciente de fracción molar de A). El modelo de difusión intrapartícula fue desarrollado por Weber y Morris en 1963, está basado en que, en un proceso controlado por la adsorción en los poros, la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del adsorbato (Weber and Morris, 1963). La difusión en el interior de los poros del adsorbente está basada en el transporte del adsorbato a través de la estructura interna de los poros del adsorbente y la difusión propiamente



dicha en el sólido, lo que conlleva a que el adsorbente posea una estructura porosa homogénea (Sinan, 2006). La difusión intrapartícula se caracteriza por la dependencia entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo (Renukadevi and Santhi, 2012). La ecuación que define la difusión intrapartícula viene dada por la Ec. 8 (Low, 1960).

$$q_t = k_{pi} t^{1/2} + C \quad (8)$$

Donde:

$q_t$  es cantidad adsorbida en el tiempo  $t$  (mmol/g)

$k_{pi}$  es la constante de velocidad de difusión intrapartícula para cada etapa (mmol/g min<sup>1/2</sup>)

$C$  es una constante que da una idea sobre el grosor de la capa límite (“boundary layer”) que rodea al adsorbente (mmol/g)

La representación de  $q_t$  frente  $q_t$  da como resultado que la pendiente es la velocidad de difusión intrapartícula ( $k_{pi}$ ) y la ordenada en el origen es  $C$  en la etapa  $i$ .

Si el mecanismo de la adsorción es únicamente controlado por la difusión intrapartícula, la gráfica de  $q_t$  frente  $q_t$  es una línea recta que pasa por el origen. Sin embargo, si el trazado es multilíneal, indica que otros mecanismos están involucrados junto con la difusión intrapartícula (Drweesh *et al.*, 2016).

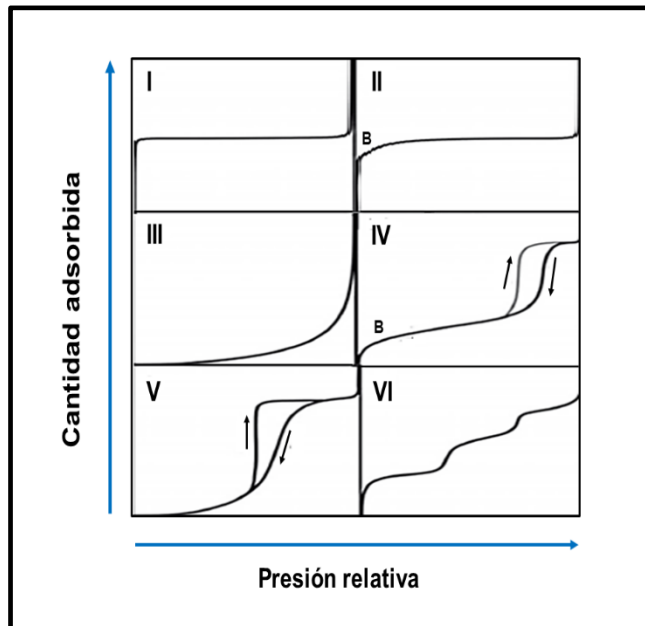
En las gráficas de difusión intrapartícula la multilínealidad ocurre principalmente en tres etapas: la etapa I indica una adsorción instantánea o adsorción en la superficie externa (el adsorbato viaja hacia la superficie externa del adsorbente) y está correlacionada con la difusión de CO<sub>2</sub> en la capa límite. En etapa II ocurre una adsorción gradual donde la difusión intrapartícula es la limitante de la velocidad (el adsorbato viaja dentro de los poros del adsorbente). La etapa III representa el equilibrio final donde la difusión intrapartícula comienza a disminuir por la saturación de los sitios activos del adsorbente (Hameed *et al.*, 2008).



#### 1.2.3.4. Estudio de equilibrio de adsorción

Durante el proceso de adsorción se va acumulando el adsorbato en la superficie del material sólido adsorbente, lo cual genera una disminución de la concentración del adsorbato que provoca que la velocidad de adsorción disminuya a medida que lo hace la diferencia de concentraciones entre las fases, mientras que la velocidad de desorción va a aumentar, en algún momento las dos velocidades se igualan y ya no es posible la acumulación de adsorbato en la superficie del sólido. Por lo tanto, en ese momento se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. El equilibrio de adsorción se expresa como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente ( $q_e$ ), en función de la concentración del adsorbato en la alimentación ( $q_a$ ). Las representaciones gráficas de estas distribuciones cuando son realizadas a temperatura constante reciben el nombre de isotermas de adsorción muestran la relación entre la cantidad adsorbida por una unidad de peso de adsorbente y la cantidad de adsorbato presente en el medio gaseoso (la presión del  $\text{CO}_2$ ), es decir que mapean la distribución del  $\text{CO}_2$  adsorbible entre las fase gaseosa y sólida a varias concentraciones de equilibrio para dar información cualitativa sobre el proceso de adsorción, así como de la extensión de la superficie cubierta por el adsorbato (Wan-Ngah and Hanafiah, 2008).

**Isotermas de adsorción.** Si la cantidad adsorbida para un sistema adsorbente-adsorbato depende sólo de la presión (la temperatura se mantiene constante) a la representación gráfica de la cantidad adsorbida ( $q_a$ ) frente a la presión ( $P$ ) se le conoce como isoterma de adsorción (Sarker *et al.*, 2017). Las isotermas de adsorción han sido clasificadas, según su forma y Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) propusieron una clasificación, la cual se observa en la Fig. 17 que consta de 6 tipos de isotermas, además actualmente dicha clasificación es la reconocida por Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) (Brunauer *et al.*, 1940).



**Figura 17.** Clasificación de las isothermas de adsorción recomendada por la IUPAC.

Fuente: Adaptada de Brunauer *et al.*, 1940.

*Tipo I.* Es representada por la ecuación de la isoterma de Langmuir, infiere la existencia de quimisorción, adsorción en microporos, adsorción en disolución, o adsorción física en superficies muy homogéneas. Es cóncava respecto al eje de las abscisas y la pendiente aumenta rápidamente a presiones relativas bajas hasta alcanzar un valor constante. La isoterma de este tipo corresponde a sólidos microporosos. Además, el límite de adsorción está determinado, en mayor parte, por el volumen accesible frente al tamaño de poro.

*Tipo II.* Se da la formación de una mono-multicapa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente no poroso o macroporoso a presiones relativas bajas, además indica heterogeneidad superficial del material adsorbente. El punto B indica el valor de presión relativa para el cual el recubrimiento de la monocapa se ha completado, y también indica el principio de la adsorción en multicapa que se forma a medida que se incrementa la presión relativa.

*Tipo III.* Se relaciona con procesos de adsorción en sólidos macroporosos o no porosos con interacciones débiles entre adsorbente-adsorbato. La isoterma es convexa hacia el eje de las ordenadas para todo el intervalo de presión relativa.



*Tipo IV.* Esta isoterma es característica de sólidos mesoporosos, presenta un ciclo de histéresis que se asocia con el llenado de poros de la adsorción/desorción en materiales adsorbentes mesoporosos, y se observa un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. Además, la parte inicial de la isoterma que se representa con la letra B, se atribuye a la adsorción en monocapa.

*Tipo V.* Se obtiene para materiales mesoporosos, debido al ciclo de histéresis que presenta y también existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, este tipo de isoterma no es muy común.

*Tipo VI.* Representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones que presenta corresponde a una capa adsorbida (Brunauer *et al.*, 1940).

**Modelos de isotermas de adsorción.** Las isotermas de adsorción se utilizan para correlacionar los resultados experimentales y comprender el proceso de adsorción en los materiales adsorbentes.

Se ha formulado una amplia variedad de modelos de isotermas de equilibrio para describir los datos experimentales de adsorción, los cuales son reportados en la literatura especializada.

***Isoterma de Langmuir.*** El modelo de Langmuir (teórico) asume que la energía de adsorción es uniforme y el adsorbato forma una monocapa sobre la superficie homogénea del adsorbente. Los supuestos principales de este modelo son los siguientes:

- La adsorción es en monocapa (la capa adsorbida tiene un grosor de una molécula).
- La adsorción tiene lugar en sitios homogéneos específicos dentro del adsorbente (las moléculas se adsorben en un número fijo de sitios localizados bien definidos).
- El adsorbente es estructuralmente homogéneo, por lo tanto, todos los sitios son idénticos y energéticamente equivalentes.





- La energía de adsorción de cada sitio es la misma y no depende del grado de ocupación de los centros activos de un adsorbente (hay números definidos de los sitios de adsorción y energéticamente equivalentes), es decir, la superficie del adsorbente es homogénea.
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios vecinos.
- Cada sitio puede contener una molécula de adsorbato sin moverse a otro sitio de adsorción (una vez que el adsorbato ocupa un sitio no puede tener lugar más adsorción en ese sitio).
- El adsorbente tiene una capacidad finita para el adsorbato (en el equilibrio, se alcanza un punto de saturación donde no puede ocurrir más adsorción).

La ecuación no linealizada de Langmuir se expresa en la Ec. 9 (Belhamdi *et al.*, 2016; Langmuir, 1916).

$$q_e = \frac{q_m K_L P_{CO_2}}{1 + K_L P_{CO_2}} \quad (9)$$

Donde:

$q_e$  es la cantidad de gas adsorbida en el adsorbente (mmol/g)

$q_m$  es la capacidad máxima de adsorción en monocapa del gas en el adsorbente (mmol/g)

$P_{CO_2}$  es la presión de equilibrio del gas adsorbido (atm)

$K_L$  es la constante de adsorción de Langmuir o la constante de afinidad (1/atm). Es una medida de la fuerza con la que una molécula de adsorbato es atraída hacia la superficie del adsorbente. Cuando  $K_L$  es más grande, la superficie se cubre con más moléculas de adsorbato como resultado de la mayor afinidad de la molécula de adsorbato hacia la superficie.

El factor adimensional  $R_L$  es de separación o de equilibrio, examina la aceptación favorable del proceso de adsorción y puede ser definido por la Ec. 10 (He *et al.*, 2010; Monazam *et al.*, 2012).



$$R_L = \frac{1}{1 + K_L P_{CO_2}} \quad (10)$$

Si:

$R_L > 1$  la adsorción es desfavorable

$R_L = 1$  la adsorción es lineal

$R_L = 0$  la adsorción es irreversible

$0 < R_L < 1$  indica que la adsorción es favorable

**Isoterma de Freundlich.** La adsorción en superficies que tienen una energía de interacción constante es muy rara en la práctica, ya que la mayoría de los sólidos son muy heterogéneos, esto en contraste con la hipótesis de Langmuir. Por lo tanto, el grado de heterogeneidad se determina asumiendo que la energía de interacción entre la superficie y la molécula del adsorbato está gobernada por algún tipo de distribución (Freundlich, 1906). En este contexto, el modelo de isoterma de Freundlich es la primera ecuación empírica conocida que se puede aplicar a la adsorción no ideal en fase gaseosa sobre superficies heterogéneas, así como a la adsorción multicapa (se pueden unir varias capas de adsorbato al adsorbente) (Nethaji *et al.*, 2012). Se basa en los siguientes supuestos principales:

- La adsorción es en multicapa con interacción entre las moléculas adsorbidas (la concentración de adsorbato en el material aumentará siempre que haya un aumento de la concentración de adsorbato en la solución).
- La adsorción se lleva a cabo en superficies heterogéneas y es una adsorción reversible.
- La energía de adsorción disminuye exponencialmente a medida que se reduce el número de sitios de adsorción disponibles (al aumentar la cobertura de la superficie).
- La fuerza de los enlaces no es homogénea debido a las características fisicoquímicas de los sitios de adsorción o al número de moléculas ya adsorbidas.



- Cuantas más moléculas se unen a un sitio, es menos probable que otra molécula se una al mismo sitio porque se requiere una energía (exponencialmente) más alta.

La ecuación en su forma no lineal de la isoterma de Freundlich se puede expresar mediante la Ec. 11 (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_F P_{CO_2}^{1/n} \quad (11)$$

Donde:

$q_e$  es la cantidad de gas adsorbida en el adsorbente (mmol/g)

$P_{CO_2}$  es la presión de equilibrio del gas adsorbido (atm)

$K_F$  es la constante de Freundlich (mmol/g atm<sup>1/n</sup>) relacionada con la intensidad de adsorción e indica la capacidad máxima de adsorción. Al aumentar el valor de  $K_F$ , también incrementa la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del adsorbente.

$1/n$  es una constante empírica que indica la intensidad de adsorción del sistema (adimensional) y describe la no linealidad de la isoterma de adsorción (Ajwa *et al.*, 2010). El término  $1/n$  (pendiente) también indica la heterogeneidad y varía entre 0 y 1, con un valor que se acerca a 0 el proceso de adsorción es más heterogéneo, cuando la pendiente es superior a 1 indica una adsorción cooperativa que implica fuertes interacciones entre las moléculas de adsorbato. Además, la magnitud de  $1/n$  da una medida de la favorabilidad de la adsorción, valores de  $1/n$  inferiores a 1 representan una adsorción favorable. Por otro lado,  $n$  indica el tipo de proceso de adsorción de CO<sub>2</sub>, si la adsorción es un proceso químico ( $n < 1$ ) o un proceso físico ( $n > 1$ ) (Munir *et al.*, 2010; Singh, 2016).

**Isoterma de Temkin.** La isoterma de Temkin describe el comportamiento de los sistemas de adsorción en superficies heterogéneas. Asume que:

- El calor de adsorción de todas las moléculas en la capa disminuye linealmente con la cobertura debido a las interacciones adsorbente-adsorbato.



- La adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de unión, hasta una energía de unión máxima.

La ecuación en su forma no lineal de la isoterma de Temkin se representa mediante la Ec. 12 (Gimbert *et al.*, 2008; Temkin and Pyzhev, 1940).

$$q_e = B \ln(K_T P_{CO_2}) \quad (12)$$

Donde:

$q_e$  es la cantidad de gas adsorbida en el adsorbente (mmol/g)

$P_{CO_2}$  es la presión de equilibrio del gas adsorbido (atm)

$B = RT/b_T$  y  $b_T$  es la constante de Temkin (J/mol) relacionada con el calor de adsorción

$K_T$  es la constante de Temkin relacionada con la energía de unión en el equilibrio (1/atm),

$R$  es la constante universal de los gases (8.314 J / mol K)

$T$  es la temperatura (K)

Los parámetros de los modelo estudiados se obtuvieron mediante el ajuste no lineal de los datos de equilibrio del sistema de adsorción, utilizando el software OriginPro 8.0. La suficiencia de cada modelo con los datos experimentales se determinó mediante el coeficiente de correlación ( $R^2$ ), el cual es una herramienta estadística que indica la variabilidad de los datos de respuesta en torno a su media y está dentro del rango de 0 a 1, en el que el valor de  $R^2$  más cercano a la unidad implica el mejor ajuste hacia el modelo en particular y se representa con la Ec. 13 (Zhang *et al.*, 2015).

$$R^2 = 1 - \frac{SCE}{SCT} \quad (13)$$

Donde:

$SCE$  es la suma de cuadrados del error

$SCT$  es la suma de cuadrados totales



Además, basándose en la desviación estándar normal, una función de error es calculada para determinar el mejor modelo al que se ajustan los datos experimentales, Ec. 14 (Sevilla *et al.*, 2011).

$$Error (\%) = \sqrt{\frac{\sum [(q_{t(ex)} - q_{t(cal)}) / q_{t(ex)}]^2}{N-1}} \times 100 \quad (14)$$

$q_{t(ex)}$  y  $q_{t(cal)}$  son las capacidades de adsorción experimentales y calculadas en un determinado tiempo respectivamente, y N es el número total de puntos experimentales.

#### 1.2.3.5. Estudio termodinámico de adsorción

El estudio energético del proceso de adsorción de un gas, es importante para conocer el comportamiento de un adsorbente en los procesos cíclicos de separación, así como para la evaluación de la efectividad del proceso de adsorción (diseño de equipos de adsorción).

**Energía libre de Gibbs.** La energía libre de Gibbs es una función de estado que permite definir la espontaneidad del proceso, por lo que cualquier cambio ocurrido durante una transformación depende solamente del estado inicial y del final (Carballo, 2002). La energía libre en función de la presión y temperatura se define como la Ec. (15):

$$G = H - TS \quad (15)$$

Si ocurre una transformación, la variación de energía libre está dada por la Ec. 16:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ - S\Delta T \quad (16)$$

Si el proceso ocurre a temperatura constante  $\Delta T = 0$ , por lo tanto, la Ec. 17, describe la variación de energía libre.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (17)$$



Donde:

$\Delta G^\circ$  es el cambio de energía libre de Gibbs (kJ/mol)

$\Delta H^\circ$  es el cambio de entalpía de adsorción (kJ/mol)

$\Delta S^\circ$  es el cambio de entropía de adsorción (kJ/mol K)

$T$  es la temperatura absoluta (K)

En todo proceso espontáneo  $\Delta S^\circ > 0$ , dado que  $T > 0$  absoluta se verifica que para un proceso espontáneo:  $\Delta G^\circ < 0$ .

Por lo tanto, para que un proceso sea espontáneo debe ir acompañado de una disminución de la energía libre. Si en un proceso a presión y temperatura constantes:

- La  $\Delta G^\circ$  permanece constante ( $\Delta G^\circ = 0$ ), el proceso está en equilibrio.
- La  $\Delta G^\circ$  debe disminuir ( $\Delta G^\circ < 0$ ), el proceso ocurre espontáneamente ( $\Delta G^\circ$  es negativo).
- La  $\Delta G^\circ$  aumenta ( $\Delta G^\circ > 0$ ), es un proceso forzado (no es espontáneo) (Bottani *et al.*, 2006).

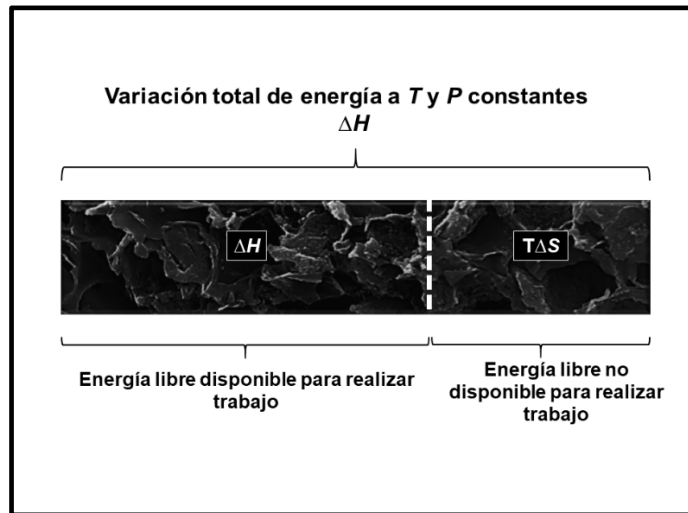
**Cambio de entalpía y entropía de adsorción.** En el proceso de adsorción sin reacción sobre un adsorbente cuyas propiedades no se alteran por el proceso, se tiene un sistema más ordenado con disminución en el número de grados de libertad, por lo tanto, el cambio de entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) y el cambio de entropía ( $\Delta S^\circ$ ) deben disminuir. En general se favorece la adsorción disminuyendo la temperatura (Albella *et al.*, 1993). Durante el proceso de adsorción las primeras moléculas de la fase gaseosa se adsorben directamente en la superficie del adsorbente. Por lo tanto,  $\Delta H^\circ$  puede ser determinado por las interacciones entre las moléculas del gas y la superficie adsorbente, el  $\Delta H^\circ$  aporta información acerca del carácter exotérmico o endotérmico del proceso, también permite diferenciar el mecanismo por el cual se lleva a cabo la adsorción (fisisorción o quimisorción) ya que proporciona una medida directa de la fuerza del enlace entre el adsorbente y el adsorbato (Blaker *et al.*, 2017). Por otra parte, el  $\Delta S^\circ$  permite predecir la magnitud de los cambios sobre la superficie del



adsorbente, ya que si los cambios son muy profundos se afecta la reversibilidad con lo que se obtendría un valor negativo del cambio de entropía de adsorción, en caso contrario, los valores positivos de  $\Delta S^\circ$  es indicativo de alta posibilidad de reversibilidad y muestran mayor aleatoriedad de la interfaz solido-gas durante la adsorción (Girods *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2008).

En la fisisorción, la entalpia de adsorción ( $\Delta H^\circ$ ) para la formación de una monocapa de gas adsorbido es normalmente entre 1 y 2 veces la entalpia de licuefacción del gas, por ejemplo, para el  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2$  (moléculas pequeñas) la energía de adsorción es del orden de 10 kJ/mol, este pequeño cambio de entalpía es insuficiente para determinar rupturas de enlace, de tal manera que una molécula fisisorbida conserva su identidad. La  $\Delta H^\circ$  para quimisorción es comparable a la de una reacción química (80-200 kJ/mol) (Atkins and de Paula, 2008; Ruthven, 1984).

La termodinámica indica que el  $\Delta G^\circ$  de un proceso es igual al máximo trabajo útil que puede ser realizado por el sistema sobre el medio, en un proceso espontáneo que ocurre a presión y temperatura constantes. Por lo tanto, en la Figura 18 se representa la forma en que se reparte la energía total liberada en el proceso a presión y temperaturas constantes ( $\Delta H^\circ$ ) entre la porción que puede ser transformada en trabajo  $\Delta G^\circ$ , y otra porción que se pierde irremediamente en producir desorden  $\Delta S^\circ$  (se libera al exterior en forma de calor) (Bottani *et al.*, 2006).



**Figura 18.** Representación de la distribución de energía.  
Fuente: Adaptado de Bottani *et al.*, 2006.

La determinación experimental de los parámetros termodinámicos que acompañan a los procesos de adsorción, presenta un gran interés desde el punto de vista teórico como práctico. Empleando las suposiciones de Van't Hoff (Ec. 18) es posible estimar el rango de las propiedades termodinámicas ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ ) (Arias *et al.*, 2009).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (18)$$

Donde:

$K_L$  es la constante de equilibrio dinámico, como es el caso del equilibrio establecido por transferencia de componentes entre la fase fluida y la superficie del adsorbente durante la adsorción. De esta manera la constante  $K_L$  corresponde a la constante de equilibrio deducida de la isoterma de Langmuir (1/atm),  $R$  es la constante universal de los gases ( $8.314 \times 10^{-3}$  kJ/mol K).

De la sustitución y reorganización del  $\Delta G^\circ$  de la Ec. 18, resulta la siguiente Ec. 19:

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (19)$$





Los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  se obtienen a partir de la pendiente y ordenada en el origen de la gráfica lineal de  $\ln K_L$  vs  $1/T$ , respectivamente (Nashine and Tembhurkar, 2016).

## **CAPÍTULO 2.**

### **JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**



## 2. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### 2.1. JUSTIFICACIÓN

Actualmente ha incrementado el uso de energía para la generación de productos y servicios que satisfagan el aumento de la demanda humana debido al crecimiento de la población mundial. La demanda energética a nivel mundial es cubierta en un 85% aproximadamente por los combustibles fósiles tales como el petróleo, carbón y gas natural; y debido a su combustión se emite gran cantidad de emisiones atmosféricas de gases de efecto invernadero (GEI) como el CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>x</sub>O, de los cuales el gas CO<sub>2</sub> es el de mayor importancia debido a que es el principal gas causante del calentamiento global que provoca un incremento anormal de la temperatura de la tierra, causando diversos efectos negativos a los seres vivos y al ambiente (deshielo de los polos, sequías extremas e inundaciones, etc.).

Por lo tanto, surge la necesidad de buscar opciones para disminuir las concentraciones atmosféricas de los GEI y principalmente del gas CO<sub>2</sub>. Durante los últimos años se ha tenido un gran progreso en las políticas ambientales mexicanas que exigen minimizar las emisiones de los GEI a la atmósfera procedente de los procesos industriales. Es así que, la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> y otros GEI es uno de los principales compromisos ambientales de la industria. Varias tecnologías han sido empleadas para la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>.

Sin embargo, es urgente el desarrollo de tecnologías viables para tener resultados eficientes que permitan disminuir las emisiones en grandes cantidades de CO<sub>2</sub> desde sus fuentes fijas de emisión. Dentro de estas tecnologías se encuentra el proceso de adsorción que utiliza materiales adsorbentes tales como los carbones activados, zeolitas, óxidos metálicos, entre otros, además se considera una tecnología ambientalmente amigable debido a que los materiales adsorbentes pueden ser reutilizados conservando sus propiedades y características que les permiten la adsorción de CO<sub>2</sub>, y el material contaminante puede ser recuperado para su



almacenamiento y disposición final. Estudios recientes han estudiado materiales procedentes de la biomasa y agroindustriales como materiales adsorbentes, debido a su fácil obtención y bajo costo.

En este contexto, desde la perspectiva ambiental se prepararon y caracterizaron materiales carbonosos de bajo costo obtenidos a partir de la cascarilla de arroz natural la cual es un desecho agroindustrial abundante, con la finalidad de estudiar su comportamiento de adsorción de gas CO<sub>2</sub>, además se realizó el estudio cinético, de equilibrio, termodinámico y la regeneración del material. Finalmente se realizó un estudio comparativo de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en los materiales que obtuvieron óptimas propiedades texturales, y de esta forma contribuir con la generación de datos que permitan obtener materiales adsorbentes de bajo costo y funcionales para disminuir las concentraciones atmosféricas de CO<sub>2</sub> y así reducir el impacto ambiental.

## **2.2. HIPÓTESIS**

La activación química de los carbones obtenidos a partir de la cascarilla de arroz mejorará la eficiencia de captura de CO<sub>2</sub> en más de un 80% bajo temperaturas y presiones moderadas de los sistemas sólido-gas.

## **2.3. OBJETIVOS**

### **2.3.1. Objetivo general**

Estudiar el comportamiento de adsorción de CO<sub>2</sub> en materiales carbonosos activados químicamente obtenidos a partir de la cascarilla de arroz. Así mismo, realizar un estudio cinético, de equilibrio y termodinámico de los adsorbentes estudiados.

### **2.3.2. Objetivos particulares**

- i) Preparar un carbón activado químicamente con KOH a partir de la cascarilla de arroz natural.



- ii) Preparar un carbón reactivado químicamente con  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  a partir del carbón activado químicamente con KOH.
- iii) Preparar carbón reactivado químicamente con  $CH_4N_2O$  a partir del carbón activado químicamente con KOH.
- iv) Caracterizar los carbones tratados químicamente mediante diferentes técnicas analíticas: Mediciones de fisisorción de  $N_2$  (BET), MEB-EDS y DRX.
- v) Evaluar el comportamiento de adsorción del  $CO_2$  en el carbón activado químicamente con KOH en función de diferentes tiempos de saturación (5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90 y 120 min), temperaturas de adsorción (25, 35 y 45 °C) y presiones (1, 5, 10 y 15 atm).
- vi) Realizar el estudio cinético para el carbón activado químicamente con KOH, mediante el empleo de diferentes modelos reportados en la literatura especializada: pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula.
- vii) Realizar el estudio de equilibrio para el carbón activado químicamente con KOH, mediante el empleo de diferentes modelos reportados en la literatura especializada: Langmuir, Freundlich y Temkin.
- viii) Determinar los parámetros termodinámicos:  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  para el carbón activado químicamente con KOH.
- ix) Estudiar el comportamiento de adsorción de  $CO_2$  en los carbones reactivados químicamente con  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y  $CH_4N_2O$  con la temperatura, presión y tiempo de saturación óptimos encontrados.

**CAPÍTULO 3.**

**METODOLOGÍA**

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de la presente investigación se realizó de acuerdo con el diagrama mostrado en la Fig. 19.

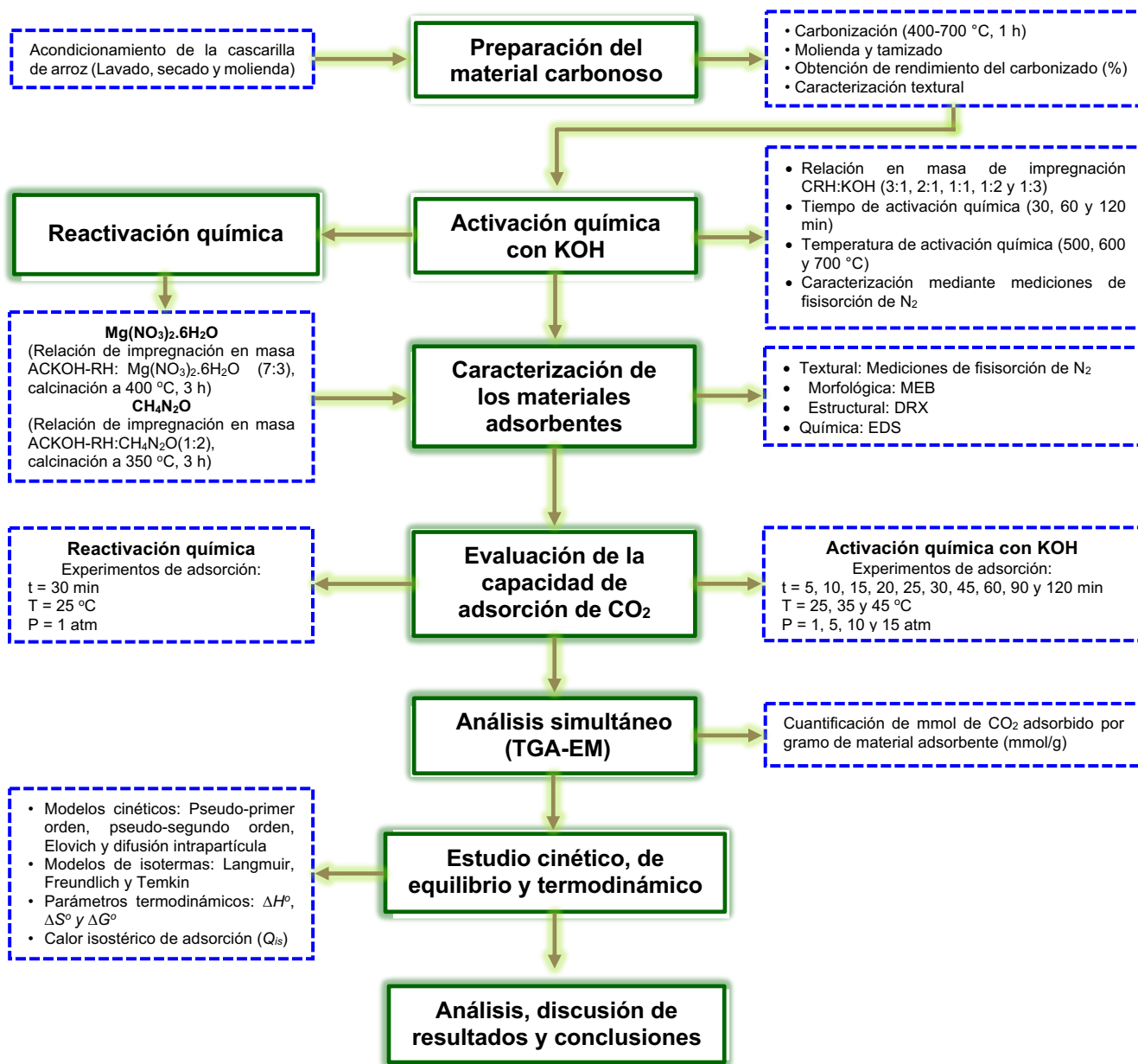


Figura 19. Diagrama general del desarrollo experimental.  
Fuente: Elaboración propia, 2019



### 3.1.1. Materiales

En el presente trabajo se utilizaron residuos de cascarilla de arroz natural (ca), provenientes del municipio de Cuernavaca, Estado de Morelos, México, como precursores para la preparación de los materiales adsorbentes tratados químicamente. Los reactivos químicos utilizados durante la preparación de los materiales adsorbentes se describen en la Tabla 3. Se utilizó agua destilada para la preparación de las soluciones analíticas. Para los experimentos de adsorción se utilizó CO<sub>2</sub> ultra seco de la marca Infra al 99.9% de pureza. Además, para la caracterización textural y análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó nitrógeno (N<sub>2</sub>) al 99.9% de pureza y Helio (He) al 99.9% de pureza, respectivamente.

**Tabla 3.** Reactivos químicos utilizados en la preparación de los materiales adsorbentes tratados químicamente.

Reactivos	Formula química	Pureza analítica (%)	Marca
Hidróxido de potasio	KOH	86.0	Merck ACS
Ácido clorhídrico	HCl	37.0	Baker ACS
Urea	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	99.4	Fermont ACS
Nitrato de magnesio	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	99.0	Mallinckrodt ACS

Fuente. Elaboración propia

### 3.1.2. Métodos

#### 3.1.2.1. Preparación del material carbonizado

Se prepararon residuos carbonosos a partir de cascarilla de arroz natural. Para tal fin, el material precursor se lavó con suficiente agua destilada para eliminar las impurezas presentes y se secó en estufa a 100 °C durante 2 h, una vez concluida esta etapa se molió finamente empleando un mortero de ágata. Posteriormente, se procedió a la carbonización del material; para tal efecto, se colocaron 5 g de cascarilla de arroz en diferentes crisoles de porcelana y por separado se introdujeron a una mufla a diferentes temperaturas (400, 500, 600 y 700 °C) durante 1 h. Los residuos carbonosos obtenidos se pulverizaron en un mortero de ágata y se tamizaron en una malla de 60 mesh (0.250 mm). Los residuos carbonosos obtenidos se caracterizaron texturalmente





mediante análisis de fisisorción de  $N_2$  a 77 K, para conocer su área superficial ( $A_{BET}$ ), el volumen total de poro ( $V_{Tp}$ ), diámetro promedio de poro ( $d_p$ ) y la distribución de tamaño de poro mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Finalmente se obtuvieron los porcentajes de rendimiento de carbonización (%R), calculados de acuerdo con la ecuación (21).

$$\%R = \frac{\text{Masa final seca (g)}}{\text{Masa inicial seca (g)}} \times 100 \quad (21)$$

### 3.1.2.2. Activación química con KOH del material carbonizado

#### ***Efecto de la relación de impregnación en masa***

El residuo carbonoso que presentó un porcentaje óptimo de rendimiento de carbonización y propiedades superficiales adecuadas, se activó químicamente con KOH, se consideraron diferentes relaciones de impregnación en masa del residuo carbonoso:KOH (3:1, 2:1, 1:1, 1:2 y 1:3), a diferentes temperaturas de activación (500, 600 y 700 °C). Para tal fin, las muestras preparadas se pusieron en agitación constante durante 2 h a 25 °C con la ayuda de un mezclador-agitador magnético, después se secaron a 110 °C durante 18 h empleando una estufa para eliminar el contenido de agua. Una vez concluido el proceso de impregnación, se procedió a realizar la calcinación de las muestras en una mufla a una temperatura de 600 °C durante 1 h. Posteriormente, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente y se lavaron con una solución de HCl al 10 % para de eliminar el agente deshidratante sin reaccionar y las impurezas solubles presentes. Finalmente, los residuos carbonosos obtenidos fueron secados empleando una estufa a 110 °C durante 18 h y se caracterizaron superficialmente, mediante análisis de fisisorción de  $N_2$ .

#### ***Efecto de la temperatura de activación química***

Se estudió el efecto de la temperatura de activación química con KOH del residuo carbonoso obtenido a partir de la cascarilla de arroz, bajo diferentes temperaturas de activación (500, 600 y 700 °C). Para tal fin, los residuos carbonosos fueron impregnados utilizando la relación en masa del residuo carbonoso y KOH que obtuvo



las mejores propiedades texturales, siguiendo el proceso de impregnación y secado indicado en el apartado 5.2.2.1. Una vez concluido el proceso de impregnación y secado se procedió a realizar la calcinación de las muestras en una mufla a las diferentes temperaturas ya mencionadas durante 60 minutos. Posteriormente, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente, se lavaron y secaron siguiendo el proceso indicado en el apartado 5.2.2.1. Finalmente, los materiales obtenidos fueron caracterizados texturalmente mediante mediciones de fisisorción de  $N_2$  a 77 K.

### ***Efecto del tiempo de activación química***

El estudio del efecto del tiempo de activación química con KOH se realizó evaluando diferentes tiempos de activación química (30, 60 y 120 minutos), para tal efecto los carbones activados químicamente con KOH calcinados a la temperatura óptima encontrada, fueron sometidos a los tiempos de activación antes mencionados, siguiendo el proceso de impregnación, secado y lavado indicado en el apartado 5.2.2.1. con la finalidad de encontrar el mejor tiempo de activación al ser caracterizados texturalmente mediante análisis de fisisorción de  $N_2$  a 77 K. Una vez obtenido el carbón activado químicamente con KOH que presento las mejores propiedades superficiales (área superficial, volumen total de poro y diámetro promedio de poro) se procedió a etiquetarlo (ACKOH-RH) y almacenarlo para su posterior uso.

### **3.1.2.3. Reactivación química del carbón activado con KOH**

#### ***Nitrato de magnesio***

El carbón activado químicamente con KOH preparado con las condiciones óptimas de activación (CRHKOH1-3), fue reactivado químicamente empleando soluciones de nitrato de magnesio ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ). Se empleó una relación de impregnación en masa de CRHKOH1-3 y  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  de 7:3, la mezcla se agitó constante durante 2 h a 70 °C con la ayuda de un agitador magnético, después la muestra se secó en una estufa a 100 °C durante 18 h para eliminar la presencia de agua. Una vez concluido el proceso de impregnación, la muestra se calcinó en una mufla a 400 °C durante 3 h y se almacenó en un recipiente etiquetado (ACKOH-MO) para su posterior uso.



## **Urea**

La reactivación química con urea se realizó empleando una relación de impregnación en masa de CRHKOH1-3 y urea de 1:2, la mezcla se puso en agitación constante durante 2 h a temperatura ambiente con la ayuda de un agitador magnético, después se secó en una estufa a 100 °C durante 18 h con la finalidad de eliminar el contenido de agua. Una vez concluido el proceso de impregnación, se realizó la calcinación de la muestra en una mufla a 350 °C durante 3 h. Posteriormente, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y se lavó con suficiente agua destilada caliente para eliminar el agente impregnante sin reaccionar y las impurezas solubles presentes. Finalmente, el material obtenido se secó en una estufa a 100 °C durante 18 h, luego se almaceno en un recipiente etiquetado (ACKOH-U).

### **3.1.2.4. Caracterización de los materiales adsorbentes**

Los materiales adsorbentes carbonosos tratados químicamente y sin tratar, se caracterizaron sistemáticamente mediante el empleo de diferentes técnicas analíticas con el fin de determinar sus propiedades superficiales, estructurales, morfológicas y químicas.

#### **Estudios de fisisorción de N<sub>2</sub>**

Las propiedades texturales, tales como el área superficial (ABET) obtenida por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET), el volumen total de poro ( $V_{tp}$ ), el diámetro promedio de poro ( $d_p$ ) y las isothermas de adsorción-desorción se determinaron mediante mediciones de fisisorción de N<sub>2</sub> a 77 K en un analizador de adsorción volumétrico BELSORP-Max de BEL Japan, Inc., Osaka, Japón y la distribución del tamaño de los poros se determinó mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Las muestras se desgasificaron previamente bajo un flujo de gas N<sub>2</sub> a 300 °C durante 2 h, antes de realizar las mediciones.

#### **Microscopía electrónica de barrido**

El análisis de la morfología y superficie de los materiales carbonosos adsorbentes, se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un microscopio



electrónico de barrido de alto y bajo vacío de la marca JEOL modelo JSM-5900LV. Para tal fin, las muestras se prepararon colocando aproximadamente 10 mg de material carbonoso en un vial de vidrio, posteriormente se adiciono etanol y mediante la sonicación con la ayuda del baño de ultrasonido se realizó la agitación de las partículas durante 2 min. Posteriormente, con la ayuda de una jeringa se colocó una muestra de la suspensión sobre un porta muestras de aluminio, después de la evaporación del etanol las muestras se recubrieron con oro durante 120 s utilizando un equipo de recubrimiento por pulverización catiónica de la marca AJA ATC modelo 1500 con un plato Denton Vacuum Desk II, posteriormente se tomaron las imágenes a diferentes aumentos.

### **Composición química elemental**

Las composiciones químicas de los materiales carbonosos se determinaron con el análisis de espectro de rayos X de dispersión de energía (EDS) empleando un microprocesador de la marca Oxford 7279 acoplado al microscopio electrónico de barrido. Para este analisis se colocó una cantidad significativa de muestra sobre una cinta de aluminio adherida a un porta muestras de aluminio, posteriormente la muestra se puso en condiciones de vacío y se hizo incidir un barrido de electrones en tres zonas de la muestra con un aumento de 500X.

### **Difracción de rayos X**

Las propiedades estructurales de los materiales carbonosos se determinaron con un difractor de rayos X (DRX) D8 Discover Bruker, se utilizó radiación  $\text{CuK}\alpha$  con una longitud de onda de 1.5406 nm, operada a 35 kV, una tasa de barrido de  $0.04^\circ/\text{s}$  para su parámetro de celosía y con intervalo de barrido de 10 a  $80^\circ$  en escala de  $2\theta$ .

#### **3.1.2.5. Experimentos de adsorción de $\text{CO}_2$**

Los materiales carbonosos adsorbentes que presentaron las mejores condiciones de tratamiento químico y propiedades óptimas texturales, morfológicas, estructurales y químicas, se emplearon para evaluar su rendimiento de adsorción de  $\text{CO}_2$  mediante experimentos de adsorción de  $\text{CO}_2$  utilizando un reactor de presión de acero inoxidable Parr 4592 de 50 mL de capacidad acoplado a un sistema de temperatura controlada.



Aproximadamente 6 mg de las muestras carbonosas adsorbentes se desgasificaron a 400 °C durante 20 minutos para eliminar las impurezas adsorbidas, posteriormente se expusieron a un flujo de CO<sub>2</sub> a diferentes tiempos de adsorción, diferentes temperaturas de adsorción y diferentes presiones de adsorción. Para medir la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, se realizó un análisis termogravimétrico y una demostración de masas utilizando un analizador calorimétrico TGA (TA Instruments SDT Q600) acoplado con un analizador de espectro de masas (TA Instruments, LLC). Para tal fin, se cargó una muestra de ~ 5 mg del material carbonoso en una celda de cerámica y se calentó de 25 °C a 800 °C a una velocidad de calentamiento de 25 °C/min en una atmósfera inerte de helio (100 mL/min). El número de milimoles de CO<sub>2</sub> adsorbido por gramo de adsorbente (mmol/g) se calculó a partir del perfil de calcinación del TGA basado en la pérdida de peso en el material que correspondió a la masa 44 del de CO<sub>2</sub>.

### ***Cinética de adsorción de CO<sub>2</sub>***

Para evaluar el efecto del tiempo de contacto en la adsorción de CO<sub>2</sub> se realizaron experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25 °C, 1 atm y tiempos de contacto de (5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90 y 120 min), en adsorbente poroso CRHKOH1-3 preparado por activación química con KOH. Se estudiaron los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula, para describir el comportamiento de la de cinética de adsorción de CO<sub>2</sub>. Los parámetros de los modelos cinéticos se evaluaron mediante el método de ajuste de curvas no lineales de los datos experimentales de adsorción, utilizando el software OriginPro 8.0. El ajuste de cada modelo cinético con los datos experimentales fue determinado por los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) que se obtuvieron al ajustar los modelos no lineales y por el porcentaje de error (%Error) que se basa en la desviación estándar normal.

### ***Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub>***

Se evaluó el comportamiento adsorbente poroso CRHKOH1-3 preparado por activación química con KOH en función de las presiones de adsorción de CO<sub>2</sub> (1, 5, 10 y 15 atm) y diferentes temperaturas (25, 35 y 45 °C), considerando el tiempo de



equilibrio obtenido para la saturación (30 min). Posteriormente, los datos experimentales de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> se modelaron con las ecuaciones no lineales de Langmuir, Freundlich y Temkin. Los parámetros de equilibrio se obtuvieron mediante un análisis no lineal utilizando el software OriginPro 8.0. La calidad de las isothermas ajustadas a los datos experimentales se evaluó mediante los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) que se obtuvieron al ajustar los modelos no lineales y por el porcentaje de error (%Error) que se basa en la desviación estándar normal.

### ***Parámetros termodinámicos***

Se determinaron los parámetros termodinámicos relacionados con la adsorción de CO<sub>2</sub> en el adsorbente poroso CRHKOH1-3 preparado por activación química con KOH tales como el cambio de entalpía ( $\Delta H^\circ$ ), el cambio de entropía ( $\Delta S^\circ$ ) y el cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ). Los resultados se obtuvieron de los experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> realizados a presiones de 1, 5, 10 y 15 atm, y temperaturas de 25, 35 y 45 °C durante 30 min de saturación.

## **CAPÍTULO 4.**

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. RESULTADOS PARA PUBLICACIÓN

De acuerdo con lo establecido en el Reglamento de los Estudios Avanzados de la Universidad Autónoma del Estado de México. A continuación, se presenta un capítulo de libro y artículos especializados derivados de la investigación, cumpliendo con el objetivo del Programa de Posgrado de Doctorado en Ciencias Ambientales de la Facultad de Química de la UAEMéx.

#### 4.1.1. Capítulo de libro aceptado

Se presenta la carta de aceptación de un capítulo de libro intitulado: Adsorbentes porosos de interés utilizados en la captura de CO<sub>2</sub>.



Universidad Autónoma del Estado de México  
Facultad de Química

Toluca, Estado de México a 21 de enero del 2020

**Elvira Gutiérrez Bonilla**  
**Gabriela Roa Morales**  
**Patricia Balderas Hernández**  
**Francisco Granados Correa**  
AUTORES DEL LIBRO  
"TOPICOS EN CIENCIAS AMBIENTALES"  
PRESENTE

Por medio del presente, tenemos el gusto de informarles que ha sido aceptado el capítulo "Adsorbentes porosos de interés utilizados en la captura de CO<sub>2</sub>" para ser publicado en el libro "Tópicos en Ciencias Ambientales 2020".

Sin más por el momento, les agradecemos su valiosa colaboración y aprovechamos la ocasión para enviarles un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**  
**"PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO"**  
**"2020, Año del 25 Aniversario de los Estudios de Doctorado de la UAEM"**

  
  
  
**E. ALEJANDRA TEUTLI SEQUEIRA**      **VERÓNICA MARTÍNEZ MIRANDA**  
CO-EDITORA DEL LIBRO

c.e.p. Archivo





## Adsorbentes porosos de interés utilizados en la captura de CO<sub>2</sub>

Elvira Gutiérrez Bonilla<sup>1,\*</sup>, Gabriela Roa Morales<sup>2</sup>, Patricia Balderas Hernández<sup>2</sup> y Francisco Granados Correa<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Av. Paseo Colón esquina con Paseo Tollocan s/n Toluca, México, México.

<sup>2</sup>Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, A.P. 18-1027, Col. Escandón, Delegación Miguel Hidalgo, C.P. 11801, Ciudad de México, México.

\*Autor de correspondencia; elvisboni02@hotmail.com (E. Gutiérrez-Bonilla)

**Resumen:** En la actualidad, una de las preocupaciones ambientales es el incremento acelerado de las concentraciones atmosféricas de los gases de efecto de invernadero (GEI), principalmente el gas dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), debido a que estas concentraciones son la causa del calentamiento global, por lo cual, se observan varios problemas ambientales, tales como sequías extremas, inundaciones, deshielos, entre otros. Por lo tanto, se requiere de esfuerzos mayores para disminuir las concentraciones de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. Por tal motivo, en los últimos años, se han realizado varias investigaciones que tienen por objetivo estudiar el desarrollo de materiales adsorbentes altamente eficientes para la captura de CO<sub>2</sub>, con interés principal en zeolitas, óxidos metálicos mesoporosos y carbones, que por sus propiedades fisicoquímicas son materiales prometedores para la captura de CO<sub>2</sub>. En este contexto, esta revisión destaca los avances de algunas zeolitas, óxidos metálicos y carbones en el uso como adsorbentes de CO<sub>2</sub>, debido a las ventajas que presentan sobre otros materiales adsorbentes como su alta área superficial, gran abundancia, alta porosidad, alta estabilidad química y térmica.

**Palabras clave:** Adsorción; Adsorbentes; Zeolitas; Carbones; Óxidos metálicos; dióxido de carbono



## 1. Introducción

La contaminación ambiental (agua, suelo y aire) ha tomado mayor interés debido al aumento de los potenciales problemas ambientales, que han generado grandes consecuencias en la salud humana y a los ecosistemas. Siendo la contaminación atmosférica la que ha tomado mayor importancia, debido a la preocupación por las altas emisiones atmosféricas de los gases de efecto invernadero (GEI) como el SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, y principalmente de CO<sub>2</sub>, las cuales son causadas principalmente por la combustión de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) para la generación de energía en la industria (Moghadam et al., 2013); de la quema de residuos de cultivos en los campos agrícolas; del uso doméstico de combustibles y del uso de transporte público y particular, lo cual, provoca el calentamiento global, que es el aumento anormal de la temperatura de la superficie de la tierra desde 1951 (Hansen et al., 2010) y que es considerado como uno de los principales problemas duraderos en el siglo XXI. Por lo tanto, se necesitan esfuerzos mayores para disminuir la emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, por ser uno de los principales problemas ambientales que más impacto produce sobre la sociedad y el ambiente. Existen diversas investigaciones e donde se abordan tres principales tecnologías para la captura de CO<sub>2</sub> como la pre-combustión que es el proceso mediante el cual se tiene un combustible de gas sin inertes y/o contaminantes tales como CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>S, es decir, la producción de hidrógeno por reacción de reformado de vapor, donde el flujo de salida contiene principalmente CO y H<sub>2</sub> (Dinca et al., 2017; Jansen et al., 2015; Martín et al., 2011). Posteriormente el CO se convierte en CO<sub>2</sub> por reacción de cambio de agua para maximizar la producción de hidrógeno. En este caso, el contenido de CO<sub>2</sub> está en el rango de 15-60 mol % a alta presión (Ditaranto et al., 2014). Por otra parte, se encuentra la post-combustión en donde el combustible es quemado en presencia de aire a presión atmosférica y el contenido del CO<sub>2</sub> en el gas de combustión es alrededor de 3-15 mol % (Cormos, 2012; Cormos y Cormos, 2017; Denev et al., 2017; Dubois et al., 2017). La corrosión es el problema más importante que se puede encontrar en el proceso de absorción química con aminas (Romeo y Bolea, 2015), por lo que se deben sentar las bases de un estudio para minimizar este impacto en el proceso. Las causas de la corrosión pueden ser debidas a el tipo de amina utilizada, la presencia de contaminantes, el índice de absorción del gas ácido, las temperaturas y presiones en las diferentes partes del proceso. El sistema de combustión de oxicomcombustible hace uso del O<sub>2</sub> separado de N<sub>2</sub> y se utiliza para la reacción de la combustión. La corriente de salida del producto contendrá CO<sub>2</sub> y vapor, que son separados por una unidad flash. Este sistema permite reducir el costo de captura aumentando la concentración de CO<sub>2</sub> en el gas combustible. Sin embargo, el equipo sufre corrosión y para prevenirla se deben cumplir las especificaciones para la captura como eliminar las impurezas ácidas del flujo de CO<sub>2</sub> antes de su introducción en el conducto (Chen, 2018; Liu et al., 2015; Liu y Zhang, 2018). De acuerdo con Lin et al., (2014), de las tres tecnologías propuestas para la captura de CO<sub>2</sub>, el proceso de pre-combustión en términos técnicos, económicos y ambientales, puede proporcionar una ruta eficaz para la cogeneración de calor y energía con bajas emisiones de carbono y bajos costos de operación. Por lo que es una de las estrategias más prometedoras para la



captura de CO<sub>2</sub> desde sus fuentes fijas de emisión basadas en combustibles fósiles donde estos son reformados en gas de síntesis que comprende principalmente H<sub>2</sub> y CO. Por lo tanto, varias investigaciones realizan la captura de CO<sub>2</sub> mediante el proceso de adsorción con sólidos adsorbentes porosos, considerando sus características estructurales, texturales y químicas (Belmabkhout y Sayari, 2009; Kamcev y Freeman, 2016; Kamcev et al., 2017) desde los puntos técnicos, de diseño y económicos y así contribuir en mitigar los problemas climáticos. Los resultados que se han obtenido se han publicado en diferentes revistas científicas. La adsorción es un proceso mediante el cual se concentra una sustancia (adsorbato) sobre la superficie de otra fase sólida o líquida (adsorbente) (Kim y Kim, 2018; Maron y Prutton, 1977). Sin embargo, solo ciertos materiales exhiben suficiente capacidad de adsorción debido a las propiedades que poseen para enlazar y acumular sustancias por diferentes mecanismos (Tejada-Tovar et al., 2015; Toth, 2002). Además, el proceso puede ocurrir como una fisisorción o quimisorción (Bone et al., 2018; Dixon et al., 2014; Treybal, 1986), la quimisorción ha mostrado resultados interesantes empleando varios materiales naturales y sintéticos en donde se aprovechan las interacciones a nivel molecular (Gutiérrez-Bonilla et al., 2017). Por otra parte, el intercambio iónico es una operación de separación basada en la transferencia de materia entre el sólido adsorbente y el fluido (Shi y Zhang, 2016; Zou y Zhang, 2015), en este proceso ocurre una reacción química que consiste en pasar el fluido sobre un intercambiador sólido catiónico y/o aniónico, reemplazando los cationes y/o aniones por el ion hidrógeno (H<sup>+</sup>) y/o el ion hidroxilo (OH<sup>-</sup>), respectivamente (Dong y Hao, 2019; Karpenko et al., 200; Strathmann, 2004). La eficiencia de este proceso depende de factores como la afinidad del material por un ion en particular, el pH del fluido, la concentración de iones, temperatura y la difusión; este último factor está en función de la dimensión del ion, carga electrostática, temperatura, estructura y tamaño del poro de la resina (Juda et al., 1952; Kamcev et al., 2015). Cabe mencionar que el proceso de adsorción depende de las propiedades físico-químicas del adsorbato (carga eléctrica, aniones, cationes, tamaño de los iones etc.), de la naturaleza y la estructura del adsorbente (estructura y tamaño de partícula, área específica, volumen total de poro, diámetro de poro etc.), variables del proceso (temperatura, concentración, presión, pH, tiempo de contacto etc.) y del medio en el cual dará lugar la adsorción (Carmona et al., 2004; Pérez et al., 2009). En esta revisión, se intentó analizar únicamente algunas de las investigaciones sobre la preparación y síntesis de materiales adsorbentes de gran interés y destacar su aplicación como potenciales materiales para captura de CO<sub>2</sub> bajo diferentes condiciones de trabajo.

## 2. Resultados y discusión

Actualmente, hay varias investigaciones acerca de adsorbentes prometedores para la captura de CO<sub>2</sub> desde sus fuentes fijas de emisión (post-combustión), dentro de los más importantes se encuentran los materiales adsorbentes microporosos y mesoporosos que de acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) tienen un tamaño inferior a 2nm, y entre 2 nm y 50 nm, respectivamente. Sin embargo, destacan los adsorbentes mesoporosos por sus grandes áreas

Elvira Gutiérrez-Bonilla, Gabriela Roa-Morales, Patricia Balderas-Hernández y Francisco Granados-Correa



Adsorbentes porosos de interés utilizados en la captura de CO<sub>2</sub>

superficiales y distribución de poros, características importantes para que los materiales sean utilizados como adsorbentes de diversos contaminantes como el CO<sub>2</sub>, presentando ventajas ante otros materiales como el uso de aminas acuosas en las centrales eléctricas debido a que presentan problemas de regeneración, son de naturaleza corrosiva y gastos costosos de diseño. En este contexto, diversas investigaciones han evaluado diferentes adsorbentes porosos y su modificación para mejorar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, por lo tanto, se presentan algunos trabajos destacados.

### 2.1. Zeolitas

El término zeolita viene del griego zéo y líthos que quiere decir piedra que hierve o piedra efervescente. En 1756, con el descubrimiento de la stilbita por el mineralogista sueco Barón Alex Frederick Consted, fueron reconocidas por primera vez (Clarke, 1980). Las zeolitas son aluminosilicatos (compuestas por aluminio y silicio) hidratados altamente cristalinos, que al deshidratarse desarrollan, en el cristal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 Å, y su estructura forma cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible (Athanasiadis y Helmreich, 2005). La estructura cristalina está basada en las tres direcciones de la red cristalina con SiO<sub>4</sub> en forma tetraédrica con sus cuatro oxígenos compartidos con los tetraedros adyacentes. Además, las zeolitas tienen grandes propiedades, estructuras y características que les proveen aspectos únicos para una variedad amplia de aplicaciones prácticas, como lo es su uso como adsorbentes de contaminantes ambientales teniendo buenos resultados en los resultados obtenidos en las investigaciones relacionadas con este mineral (Cabrera et al., 2005; Dabrowsky et al., 2004; Englert y Rubio, 2005). Sin embargo, sus elevadas entalpías de adsorción de CO<sub>2</sub> conllevan que la desorción deba realizarse a temperaturas más elevadas (Konduru et al., 2007). Además, aunque las zeolitas naturales presentan un costo reducido, las zeolitas sintéticas son significativamente más caras (García y Pérez, 2003).

#### 2.1.1. Evaluación de la zeolita Li-LSX- para la captura de CO<sub>2</sub>

En este trabajo se utilizó como adsorbente una zeolita de tipo X de sílice con litio para probar la captura de CO<sub>2</sub> bajo condiciones de post-combustión en TGA y configuraciones de lecho fijo. La capacidad máxima de adsorción y la selectividad de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> fueron de 4.43 mmol/g y 85.7 a 60 °C en presencia del 14% de CO<sub>2</sub>, utilizando una configuración de lecho empacado. Por otra parte, la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> disminuyó un 10 % en mol cuando la temperatura inicial de calcinación se elevó de 60 a 300 °C y esto ocurrió debido a una disminución de microporos en la superficie del adsorbente. Sin embargo, la alta temperatura de calcinación aumentó la selectividad de CO<sub>2</sub> a 128.1 mmol/g debido al aumento de las tasas de adsorción por mayor basicidad. Por otra parte, la zeolita Li-LSX mostró alta estabilidad de adsorción a 60 °C durante 85 ciclos de adsorción.



Adsorbentes porosos de interés utilizados en la captura de CO<sub>2</sub>

Además, la ecuación de Avrami ajustó los datos cinéticos de adsorción de CO<sub>2</sub>, sugiriendo la coexistencia de diferentes mecanismos de adsorción (Kodasma et al., 2019).

2.1.2. Separación de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en zeolita binderless 5A

Se realizó la adsorción a una temperatura de 35 °C y presión de 4 bar con el adsorbente binderless 5A zeolita con el objetivo de capturar el CO<sub>2</sub> de una corriente de gases de combustión sintética. Las isotermas de equilibrio de adsorción fueron medidas y descritas por el modelo Toth, las isotermas de equilibrio de adsorción de un solo componente demostraron la capacidad de la adsorción de CO<sub>2</sub> de 5.2 mmol/g. Además, la estabilidad cíclica se alcanzó después de 14 ciclos con valores de pureza y recuperación de 64.2 y 80% para CO<sub>2</sub> con un consumo de energía de 1.4 MJ/kgCO<sub>2</sub>. Por lo tanto, los resultados muestran que la zeolita binderless 5A exhibe la capacidad de separar el CO<sub>2</sub> con parámetros de rendimiento bastante buenos (pureza, recuperación y productividad) en comparación con otros materiales y/o procesos (Mendes et al., 2017).

2.2. Óxidos metálicos

Los óxidos metálicos son compuestos con elevado punto de fusión que se forman como consecuencia de la reacción de un metal con el oxígeno. En la gran búsqueda de materiales adsorbentes destacan aquellos que tengan óptimas propiedades como el volumen y diámetro de los poros, así como el área específica y la textura del adsorbente influyen en gran medida (Holl y Litter, 2010). Por lo que diversas investigaciones han demostrado que los adsorbentes ricos en óxidos de metales, por lo general, se encuentran cargados positivamente, por lo que pueden atraer hacia su superficie contaminantes con carga negativa (Acuña-Piedra et al., 2016; Guerrero, 2001).

2.2.1. Adsorbentes basados en MgO para la adsorción de CO<sub>2</sub>: influencia de las propiedades estructurales y texturales en el rendimiento de adsorción de CO<sub>2</sub>

En este trabajo se prepararon varios adsorbentes basados en MgO sintetizado a partir de nitrato de magnesio por combustión química en solución con urea y utilizando el proceso de molienda con bolas. Los materiales adsorbentes fueron caracterizados con diferentes técnicas como: difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, mediciones de fisisorción de N<sub>2</sub>, posteriormente se emplearon como adsorbentes potenciales para la captura de CO<sub>2</sub>. Por otro lado, se investigó la influencia de las propiedades estructurales y texturales de estos materiales adsorbentes sobre el comportamiento de adsorción de CO<sub>2</sub>, teniendo como resultados materiales altamente porosos, con área superficial específica mejorada, volumen total de poros, distribución de tamaño de poro y cristalinidad, propiedades que ayudaron significativamente en mejorar la adsorción de CO<sub>2</sub> obteniendo una capacidad máxima de adsorción de 1.611 mmol/g a 25 °C y 1 atm en el material sintetizado con una relación molar de 2:1 (urea a nitrato de magnesio) y molido durante 2.5 h (MgO-BM 2.5 h). Además, se realizó el ciclado durante 5 veces obteniendo pérdidas insignificantes en el rendimiento.



Adsorbentes porosos de interés utilizados en la captura de CO<sub>2</sub>

Confirmando que las características de este material son favorables para utilizarlo como adsorbente eficaz en las tecnologías post-combustión para la captura (Gutiérrez-Bonilla et al., 2017).

2.2.2. Nuevos adsorbentes basados en CaO preparados por combustión en solución y procesos de molienda de bolas de alta energía para la adsorción de CO<sub>2</sub>: influencias texturales y estructurales

Se obtuvieron nuevos adsorbentes mediante la síntesis de CaO por combustión y con el proceso de molienda de bolas de alta energía con la finalidad de estudiar su comportamiento de captura de CO<sub>2</sub> bajo diferentes condiciones de presión y temperatura moderadas. Por lo que, el material molido durante 2.5 h demostró una capacidad de adsorción de 9.31 mmol/g a 25 °C y 1 atm por adsorción química con una reacción exotérmica que forma CaCO<sub>3</sub>. Los resultados de este trabajo destacan las ventajas del uso del proceso de molienda con bolas de alta energía para la preparación de adsorbentes basados en CaO en un tiempo de reacción corto, obteniendo un material prometedor y estable para una captura eficiente de CO<sub>2</sub> debido a su propiedades estructurales y textura mejoradas y debido a baja temperatura el funcionamiento de un sistema de captura de CO<sub>2</sub> como una consideración de diseño importante para minimizar el gasto energético (Granados-Pichardo et al., 2017).

2.3. Carbones

Los carbones son materiales porosos y amorfos pueden ser sintetizados por pirólisis a partir de diversas resinas carbónicas, carbón mineral, cenizas volantes, o biomasa lignocelulósica (Choi et al., 2009), los subproductos o residuos agroindustriales representan una importante fuente dada su amplia disponibilidad y su localización en las plantas de procesamiento. La utilización de esta biomasa ofrece la ventaja de evitar el problema de la acumulación a la intemperie o el quemado a cielo abierto para darle un uso útil en los problemas ambientales (Bonelli y Cukierman, 2015). Las principales ventajas de los carbones activados frente a otros materiales adsorbentes de CO<sub>2</sub> es que tienen una química superficial que puede ser modificada para potenciar su afinidad por el CO<sub>2</sub>, presentan buena selectividad de CO<sub>2</sub> frente al CH<sub>4</sub>, su naturaleza hidrofóbica hace que tengan una menor sensibilidad frente al agua en comparación con otros adsorbentes, el calor de adsorción de CO<sub>2</sub> se sitúa en torno a 30 kJ/mol, significativamente menor que el que presentan otros adsorbentes, por lo que, requieren menos energía para la regeneración, son materiales con un costo reducido comparado con otros adsorbentes de CO<sub>2</sub>.

2.3.1. Captura de CO<sub>2</sub> en cenizas de combustión de biomasa

Esta investigación se realizó estudiando tres tipos de cenizas, dos de combustión de biomasa agrícola y un tipo de cenizas de biomasa de turba (material orgánico rico en carbono). Se estudió la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a distintas temperaturas en las cenizas de biomasa agrícola en forma de polvos y peletizados y para identificar el mecanismo de adsorción se realizaron experimentos a 25 °C

Adsorbentes porosos de interés utilizados en la captura de CO<sub>2</sub>

obteniendo una capacidad de adsorción de 0.06 mmol/g y 0.07 mmol/g respectivamente y para las cenizas de biomasa de turba se estudió la capacidad de adsorción a distintas presiones y temperatura ambiente alcanzando una capacidad de adsorción de 0.15 mmol/g, demostrando que con sus características físico- químicas puede ser una alternativa eficiente y de bajo costo en la captura de CO<sub>2</sub> con un mecanismo químico de adsorción (Lira-Zúñiga, 2017).

### 2.3.2. Adsorción de CO<sub>2</sub> en carbono enriquecido con N derivado de resina de la urea- formaldehído, activado con KOH: cinética, isoterma y estudios termodinámicos

Los adsorbentes de carbono enriquecidos con nitrógeno fueron preparados a partir de una resina de bajo costo de urea-formaldehído ampliamente disponible usando una activación química estándar con KOH y caracterizadas con diferentes técnicas para conocer su estructura porosa y grupos funcionales superficiales. Se obtuvo un área específica de 4547 m<sup>2</sup>/g y un volumen total de poro de 4.50 cm<sup>3</sup>/g. El proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> con los adsorbentes de carbono preparados se estudió utilizando un sistema dinámico de adsorción de lecho fijo a diferentes temperaturas de adsorción (30-100 °C), teniendo como resultado una capacidad máxima de adsorción de CO<sub>2</sub> de 1.40 mmol/g para UFA-3-700 a 30 °C. Los valores negativos de  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta H^\circ$  confirman la naturaleza espontánea y factible y naturaleza exotérmica del proceso de adsorción. Finalmente, el área superficial muy alta del adsorbente del carbón hace de este adsorbente un nuevo material prometedor para la captura de CO<sub>2</sub> (Tiwari et al., 2017).

De la revisión se resaltan los resultados de las capacidades de adsorción de los materiales utilizados como adsorbentes (Tabla 1), se puede deducir que se han realizados progresos recientes buscando la selectividad de la separación del CO<sub>2</sub>. Además, el resultado exitoso de cada material depende de las propiedades texturales, estructurales y físico-químicas con que cuenten al final de la síntesis, así como de las variables del sistema.

**Tabla 1.** Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en diferentes sólidos adsorbentes

Adsorbente		Temperatura (°C)	Capacidad de adsorción (mmol/g)
Zeolitas	<i>Li-LSX</i>	60	4.43
	binderless 5A	35	5.2
Óxidos metálicos	MgO-BM 2.5 h	25	1.611
	CaO	25	9.31
Carbones	Turba	25	0.15
	UFA-3-700	30	1.40

**Fuente:** Elaboración propia



### 3. Conclusiones

Esta revisión ha presentado los resultados importantes de algunas investigaciones que utilizan materiales porosos como adsorbentes de CO<sub>2</sub>, se puede concluir que hay varios factores que se deben considerar para la preparación y síntesis de nuevos materiales adsorbentes (propiedades texturales, morfológicas y químicas) para encontrar materiales avanzados y novedosos para la adsorción de CO<sub>2</sub>, además que presenten buen rendimiento y selectividad para que su aplicación no sea limitada como lo es el caso de las zeolitas que en condiciones húmedas tienen mayor afinidad por el agua, mientras que los carbones tienen grandes beneficios para aplicación en la captura de postcombustión de CO<sub>2</sub> y otros gases de efecto invernadero, debido a su alta área superficial, buena estabilidad, fácil y menor costo de preparación, pero se debe trabajar en mejorar la capacidad de adsorción y selectividad. Por lo tanto, el desarrollo de materiales debe considerar la alta selectividad de captura de CO<sub>2</sub> sobre otros contaminantes (CH<sub>4</sub>, moléculas de agua y N<sub>2</sub>), de igual manera que presenten buen rendimiento en la capacidad de regeneración. Para coadyuvar en la reducción de las emisiones atmosféricas de CO<sub>2</sub> ya que se han convertido en una gran amenaza a nivel mundial y si no se realizan aportaciones avanzadas se continuará con resultados negativos y graves como las sequías, inundaciones y el aumento del nivel del mar, entre otros.

### Referencias

- Acuña-Piedra A.; Araya-Obando A.; Romero-Esquivel L.-G. Potential natural low-cost adsorbents for the removal of arsenic in drinking water in Costa Rica. *Technology in progress*, **2016**, 29, 23-34.
- Athanasiadis, K.; Helmreich, B. Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite. *Water Research*, **2005**, 39, 1527-1532.
- Belmabkhout, Y.; Sayari, A. Adsorption of CO<sub>2</sub> from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 2: adsorption of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> binary mixtures. *Chemical Engineering Science*, **2009**, 64, 3729-3735.
- Bone, S.; Alum, A.; Markovski, J.; Hristovski, K.; Bar-Zeev, E.; Kaufman, Y.; Abbaszadegan, M., Perreault, F. Physisorption and chemisorption of T4 bacteriophages on amino functionalized silica particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2018**, 532, 68-36.
- Bonelli, P.; Cukierman, A.-L. Chapter 7. Valorization of wastes from industrial processing of an agricultural product via thermochemical conversion processes. *On Agricultural Wastes: Characteristics. Types and Management*. Editor Camille N. Foster, Nova Science Publishers, Inc. N.Y., USA, 2015, ISBN: 978-1-63482-359-3, pp. 141-168
- Cabrera, C.; Gabaldon C.; Marzal P. Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2005**, 80, 477-481.
- Carmona, M.-E.-R., Da Silva, M.-A.-P., Ferreira-Leite, S.-G. Biosorption of chromium using factorial experimental design. *Process Biochemistry*, **2004**, 40, 779-788.
- Chen, S. Chapter 2. *Fundamentals of oxy-fuel combustion A2-Zheng, Chuguang*. In. Editor Liu, Z, OxyFuel Combustion, Academic Press, 2018, pp. 13-30.





- Choi, S.; Drese, J.-H., Jones, C.-W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem*, **2009**, 2, 796-854.
- Clarke, C. Zeolites: Take off for the Tuff Guys, *Industrial Minerals*, **1980**, 21-32.
- Cormos, A.-M.; Cormos, C.-C. Techno-economic evaluations of post-combustion CO<sub>2</sub> capture from suband super-critical circulated fluidised bed combustion (CFBC) power plants. *Applied Thermal Engineering*, **2017**, 127, 106-115.
- Cormos, C.-C. Integrated assessment of IGCC power generation technology with carbon capture and storage (CCS). *Energy*, **2012**, 42, 434-445.
- Dabrowsky, A.; Hubicki, P., Podkoacielný P., Robens E. Selective removal of the heavy metal from waters and industrial wastewaters y ion-exchange method. *Chemosphere*, **2004**, 56, 91-106.
- Denev, J.A.; Dinkov, I., Bockhorn, H. Burner design for an industrial furnace for thermal postcombustion. *Energy Procedia*, **2017**, 120, 484-491.
- Dinca, C.; Slavu, N.; Badea, A. Benchmarking of the pre/post-combustion chemical absorption for the CO<sub>2</sub> capture. *Journal of the Energy Institute*, **2017**, 91.
- Ditaranto, M.; Li, H., Hu, Y. Evaluation of a pre-combustion capture cycle based on hydrogen fired gas turbine with exhaust gas recirculation (EGR). *Energy Procedia*, **2014**, 63, 1972-1975.
- Dixon, D.V.; Hosseinidou, Z.; Tufenkji, N. Effects of environmental and clinical interferents on the host capture efficiency of immobilized bacteriophages. *Langmuir*, **2014**, 30, 3184-3190.
- Dong, C.; Hao J. Ordered porous films of single-walled carbon nanotubes using an ionic exchange reaction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2019**, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.020>.
- Dubois, L., Laribi, S., Mouhoubi, S., De Weireld, G., Thomas, D. Study of the post-combustion CO<sub>2</sub> capture applied to conventional and partial oxy-fuel cement plants. *Energy Procedia*, **2017**, 114, 6181-6196.
- Englert, A.-H.; Rubio J. Characterization and environmental application of a Chilean Natural Zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, **2005**, 75, 21-29.
- García, J.; Pérez P. Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones, Universidad de Alicante, ISBN: 9788479087227, 2003.
- Granados-Pichardo, A.; Granados-Correa, F., Sánchez-Mendieta, V., Hernández-Mendoza, H. New CaO-based adsorbents prepared by solution combustion and high-energy ball-milling processes for CO<sub>2</sub> adsorption: Textural and structural influences, *Arabian Journal of Chemistry*, **2017**, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.03.005.
- Guerrero, C. Rocas calizas: Formación, ciclo del carbonato, propiedades, aplicaciones, distribución y perspectivas en la Mixteca Oaxaqueña. *Temas de Ciencia y Tecnología*, **2001**, 5, 3-14.
- Gutiérrez-Bonilla, Elvira.; Granados-Correa, Francisco.; Sánchez-Mendieta, Víctor., Morales-Luckie, Raúl Alberto. MgO-based adsorbents for CO<sub>2</sub> adsorption: Influence of structural and textural properties on the CO<sub>2</sub> adsorption performance. *Journal of Environmental Sciences*, **2017**, 57, 418-428.
- Hansen, J.; Ruedy, R., Sato, M., Lo, K. Global surface temperature change. *Reviews of Geophysics*, **2010**, 48, 1-29.
- Holl, W.; Litter, M. Ocurrencia y química del arsénico en aguas. Sumario de tecnologías de remoción de arsénico en aguas. In M. Litter, A. Sancha y A. Ingallinella (Eds.), *IBEROARSEN Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas*, CYTED, Argentina, 2010, pp. 17-27.



- Jansen, D.; Gazzani, M., Manzolini, G., Dijk, E.V., Carbo, M. Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2015**, 40, 167-187.
- Juda, W.; Rosenberg, N.-W.; Marinsky, J.-A.; Kasper, A.-A. Electrochemical properties of ion exchange resins. Donnan equilibria, membrane potentials and conductivities. *Journal of the American Chemical Society*, **1952**, 74, 3736-3738.
- Kamcev, J.; Freeman, B.-D. Charged polymer membranes for environmental/energy applications. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, **2016**, 7, 111-133.
- Kamcev, J., Paul, D.-R., Freeman, B.D. Ion activity coefficients in ion exchange polymers: applicability of manning's counterion condensation theory. *Macromolecules*, **2015**, 48 8011-8024.
- Kamcev, J.; Paul, D.-R.; Freeman, B.-D. Effect of fixed charge group concentration on equilibrium ion sorption in ion exchange membranes. *Journal of Materials Chemistry A*, **2017**, 5, 4638-4650.
- Karpenko, L.-V.; Demina, O.-A.; Dvorkina, G.-A.; Parshikov, S.-B.; Larchet, C.; Auclair, B.; Berezina, N.-P. Comparative study of methods used for the determination of electroconductivity of ion-exchange membranes. *Russian Journal of Electrochemistry*, **2001**, 37, 287-293.
- Kim, Y.-S.; Kim, J.-H. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of paclitaxel onto Sylopute. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **2018**, doi: 10.1016/j.jct.2018.10.005.
- Kodasma, R.; Feroso, J., Sanna A. Li-LSX-zeolite evaluation for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Chemical Engineering*, **2019**, 358, 1351-1362.
- Konduru, N.; Lindner, P., Assaf-Anid, N.-M. Curbing the greenhouse effect by carbon dioxide adsorption with zeolite 13X. *AIChE Journal*, 2007, 53, 3137-3143.
- Lin, H.; He, Z., Sun, Z., Vu, J., Ng, A., Mohammed, M., Kniep, J., Merkel, T.C., Wu, T., Lambrecht, R.C. CO<sub>2</sub>-selective membranes for hydrogen production and CO<sub>2</sub> capture-Part I: membrane development. *Journal of Membrane Science*, **2014**, 457, 149-161.
- Lira-Zúñiga, S.-A. Captura de CO<sub>2</sub> en cenizas de combustión de biomasa. Tesis (Doctor en Ciencias de la Ingeniería), Pontificia Universidad Católica de Chile, Chile, 2017.
- Liu, Y.; Chen, S., Yang, B.; Liu, K.; Zheng, C. First and second thermodynamic-law comparison of biogas MILD oxy-fuel combustion moderated by CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O. *Energy Conversion and Management*, **2015**, 106, 625-634.
- Liu, Z., Zhang, T. Chapter 10-pilot and industrial demonstration of oxy-fuel combustion. In: Oxy-fuel Combustion. *Academic Press*, **2018**, 209-222.
- Maron, S.; Prutton, C. Fundamentos de fisicoquímica. Editorial Limusa, México, 1997, pp. 822-828.
- Martín, C.-F.; García, S.; Pis, J.-J., Rubiera, F.; Pevida, C. Doped phenol-formaldehyde resins as precursors for precombustion CO<sub>2</sub> capture adsorbents. *Energy Procedia*, **2011**, 4, 1222-1227.
- Mendes, P.-A.-P.; Ribeiro A.-N.; Gleichmann K.; Ferreira A.-F.-P., Rodrigues A.-E. Separation of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> on binderless 5A zeolite. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, **2017**, 20, 224-233.
- Moghadam, R.A.; Yusup, S.; Lam, H.L.; Shoaibi, A.A.; Ahmad, M.M. Hydrogen production from mixture of biomass and polyethylene waste fluidized bed catalytic steam co-gasification process. *Chemical Engineering Transactions*, **(2013)** 35, 565-570.
- Pérez, R.-M., Ábalos, A., Gómez, J.-M., Cantero, D. Biosorption of Chromium, Copper, Manganese and Zinc by *Pseudomonas aeruginosa* AT18 Isolated from a site contaminated with petroleum. *Bioresource Technology*, **2009**, 100, 1533-1538.
- Romeo, L.-M.; Bolea, I. Captura de CO<sub>2</sub> en procesos postcombustión. *CIRCE Universidad de Zaragoza*, **2015**, 35, 8-11.



Adsorbentes porosos de interés utilizados en la captura de CO<sub>2</sub>

- Shi, Y.; Zhang, B. Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: synthesis and applications in hydrogen evolution reaction. *Chemical Society Reviews*, **2016**, *45*, 1529-1541.
- Strathmann, H. Ion-exchange Membrane Separation Processes, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, A., Garcés-Jaraba, L. Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, **2015**, *18*, 109-123.
- Tiwari, D.; Bhunia, H., Bajpai, P.-K. Adsorption of CO<sub>2</sub> on KOH activated, N-enriched carbon derived from urea formaldehyde resin: kinetics, isotherm and thermodynamic studies, *Applied Surface Science*, **2017**, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.12.203.
- Toth, J. Adsorption. Theory, modeling and analysis, New York, ISBN: 0824707478, 2002.
- Treybal, R. Operaciones de transferencia de masa. México: McGraw-Hill, 1986, pp 625-645.
- Zou, X.; Zhang, Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chemical Society Reviews*, **2015**, *44*, 5148-5180.



### 4.1.2. Artículo 1 enviado

Se presenta la carta de recepción del artículo intitulado: CO<sub>2</sub> capture on an optimally prepared highly microporous KOH-activated carbon from rice husk

17/11/21 18:27 Granados-Correa, Captura de CO<sub>2</sub> en un carbon activado con KOH altamente microporoso preparado de manera óptima a partir de cáscara de arroz

Revista Mexicana de Ingeniería Química Tareas 0

**Revista Mexicana de Ingeniería Química** Español (Español) Ver el sitio francisco21g

**Envíos** Biblioteca de envío Ver metadatos

**Captura de CO<sub>2</sub> en un carbón activado con KOH altamente microporoso preparado de manera óptima a partir de cáscara de arroz**

Eivira Gutiérrez-Bonilla, Francisco Granados-Correa, Ga...

**Envío** **Revisión** **Editorial** **Producción**

Ronda 1

**Estado de ronda 1**  
Esperando las respuestas de los revisores/as.

**Revisa las discusiones**

Nombre De

Última respuesta

Respuestas Cerrado

No hay artículos

**Añade discusión**

rmq.org/qls311/index.php/rmq/authorDashboard/submission/2528



## *Revista Mexicana de Ingeniería Química*

### **CO<sub>2</sub> capture on an optimally prepared highly microporous KOH-activated carbon from rice husk**

#### **Captura de CO<sub>2</sub> en un carbón activado con KOH altamente microporoso preparado de manera óptima a partir de cáscara de arroz**

E. Gutiérrez-Bonilla <sup>1,2</sup>, F. Granados-Correa <sup>1,\*</sup>, G. Roa-Morales <sup>2</sup>, P. Balderas-Hernández <sup>2</sup>  
<sup>1</sup>*Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química, A.P. 18-1027, Col. Escandón, Delegación Miguel Hidalgo, C.P. 11801, Ciudad de México, México.*

<sup>2</sup>*Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Av. Paseo Colón esquina con Paseo Tollocan s/n, C.P. 50000, Toluca, México, México.*

Sent date: 16/June/2021

#### **Abstract:**

In this study, rice husk was used as a low-cost agro-waste to produce optimally a high microporous KOH-chemically activated carbon for efficient CO<sub>2</sub> capture. In order to find the optimum conditions to prepare this carbon-based adsorbent, the rice husk was subject to different carbonization temperatures, followed by various KOH impregnation ratios, activation temperatures, and activation times, in absence of an inert atmosphere. All developed carbons were characterized by using different analytical methods. Results showed that the rice husk carbonization at 600 °C by 1 hour followed by KOH-chemical activation using a mass impregnation ratio of 1:3 at 600 °C during 1 h, produced an activated carbon of microporous structure, with a high surface area of 1384.4 m<sup>2</sup>/g and a high total pore volume of 1.0854 cm<sup>3</sup>/g, these obtained morphological and textural properties were correlated with their exhibited CO<sub>2</sub> adsorption capacity of 110.78 mg/g under atmospheric conditions, measured by the thermogravimetric method. The results indicate that KOH chemical activation under no inert gas conditions as an optimized synthesis route does seem to be a suitable modification technique that offered to prepare with economic feasibility a valuable activated carbon to be potentially used in CO<sub>2</sub> capture technologies.

*Keywords:* rice-husk, KOH-chemically activated carbon, CO<sub>2</sub> capture, adsorption, microporous.

#### **Resumen:**

En este estudio, la cáscara de arroz se utilizó como un desecho agrícola de bajo costo para preparar de manera óptima un carbón activado químicamente utilizando KOH altamente microporoso para la captura eficiente de CO<sub>2</sub>. Con el fin de encontrar las condiciones óptimas de preparación de este adsorbente a base de carbono, la cáscara de arroz se sometió a diferentes temperaturas de carbonización, seguidas de diversas relaciones de impregnación con KOH, temperaturas de activación y tiempos de activación, en ausencia de una atmósfera inerte. Todos los carbones desarrollados se caracterizaron utilizando diferentes métodos analíticos. Los resultados mostraron que la carbonización de la cáscara de arroz a 600 °C por 1 hora seguida de la activación química con KOH usando una relación de impregnación en masa de 1:3 a 600 °C durante 1 h, produjo un carbón activado de estructura microporosa, con alta área superficial de 1384.4 m<sup>2</sup>/g y alto volumen de poro total de 1.0854 cm<sup>3</sup>/g, estas propiedades morfológicas y



texturales obtenidas se correlacionaron con su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> exhibida de 110.78 mg/g en condiciones atmosféricas, medida por el método termogravimétrico. Los resultados indican que la activación química de KOH en condiciones sin gas inerte como ruta de síntesis optimizada parece ser una técnica de modificación adecuada que ofrecía preparar con viabilidad económica un valioso carbón activado para ser potencialmente utilizado en tecnologías de captura de CO<sub>2</sub>.

*Palabras clave:* cáscara de arroz, carbón activado químicamente con KOH, captura de CO<sub>2</sub>, adsorción, microporoso.

---

\* Corresponding author. E-mail: francisco.granados@inin.gob.mx (Francisco Granados-Correa)  
Tel. + (55) 53297200, Fax + (55) 53297301

## 1. Introduction

At present, it is widely recognized that climate change is occurring due to drastic increase in atmospheric concentrations of carbon dioxide gas (CO<sub>2</sub>), which is known as the main gas of greenhouse (Yan *et al.*, 2017). The CO<sub>2</sub> is mostly emitted at great scale by the most concentrated fixed sources of CO<sub>2</sub>; electric power generating plants, and other great industrial processes after burning fossil fuels such as natural gas, petroleum, and coal (Lillia *et al.*, 2018). In order to abate the atmospheric CO<sub>2</sub> gas emission, and reduce the negative environmental impacts caused by high atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations, in the last decades, several promising approach CO<sub>2</sub> capture technologies have been developed, such as; chemical adsorption in basic solutions (Singto *et al.*, 2017), membrane purification (Guo *et al.*, 2018), cryogenic methods (Yousef *et al.*, 2018), and adsorption in solid adsorbents (Leung *et al.*, 2014) between others. However, currently, amongst these technologies, the CO<sub>2</sub> adsorption process over solid adsorbents has been extensively studied as one of the main carbon capture and storage technologies (CCS) at great scale, due to low operating cost, low energy requirements, low secondary waste generation and applicability over a wide range of temperatures and pressures, this technology is based in the use of different highly efficient, selective and economical adsorbent materials of nature varied such as: hydrotalcites (Garcés-Polo, 2018), zeolites (Ullah *et al.*, 2018), metal oxides (Gutiérrez-Bonilla *et al.*, 2017), metal organic frameworks (Azmi and Aziz, 2019), agricultural residuals (Salazar-Pinto *et al.*, 2021) and activated carbons (Boujibar *et al.*, 2018). Among these solid materials mentioned above, the adsorbents with microporous structures are suitable for CO<sub>2</sub> adsorption purposes, because due to this remarkable feature, have achieved excellent CO<sub>2</sub> capture performance and selectivity.

Therefore, the development and use of novel microporous structured materials as solid adsorbents are highly desirable and potentially important for CO<sub>2</sub> capture technologies. It is clearly seen that the carbon-based materials due to its notable advantages usually related to their attractive morphology and textural properties, additionally its low-cost, are significantly necessary in this concern. This materials-type, have been widely employed in various technological applications as pollutant removal from both aqueous and gaseous media (De Andrade *et al.*, 2015; Kopac and Toprak, 2007). Specifically for CO<sub>2</sub> adsorption purposes, the activated carbons have shown high adsorption capacity at ambient temperature and pressure, are very stable to reuse over various CO<sub>2</sub> adsorption cycles and can be regenerated at low



temperatures for short times, as a consequence, all these features make them technologically economical compared to other possible CO<sub>2</sub> adsorbents studied. In particular, the CO<sub>2</sub> adsorption properties of activated carbons largely depends on the surface area and pore characteristics, because the gases adsorption is mainly governed by pore diffusion, that allow the easy transport of gaseous molecules into the porous structure at a large surface area and large pore volume, which offer more active sites to trap CO<sub>2</sub> molecules and more pollutant storage (Weber, 1987). On the other hand, it well known that the development of carbon-base materials highly porous with large surface areas and large pore volumes can be achieved through chemical or physical activation processes. With these activating processes, are development carbons with predominance of mesoporous and microporous structures, increasing the accessibility of large molecules to the external pore openings or small molecules in microporous network, as a consequence, both types of pores on adsorbent materials are important for use in wastewater or gas treatment (Granados-Correa *et al.*, 2016). Therefore, in terms of CO<sub>2</sub> capture, an understanding of the preparation variables influence of activated carbon adsorbents with developed high microporous structure, high surface area and high total pore volume that improve the interaction between gas molecules and carbon surfaces, is the goal of many investigations. Particularly, the physical and chemical activation processes are utilized in general for the manufacture of improved activated carbons from different carbon precursors. Chemical activation is advantageous compared to physical activation because is carried out in only one stage, it allows prepare activated carbons at shorter time treatment of precursors, and uses relatively moderate temperatures (400-800 °C) in the presence of dehydrating agents under inert gas conditions (Smisek and Cerny, 1970), the chemical activation provides better-developed pore structure in activated carbons than physical activation, resulting in the generation of large surface area and uniform pore distribution, properties that allow to capture a great diversity of molecules of different sizes as CO<sub>2</sub> (Budinova *et al.*, 2006), or to remove other important waste gases such as H<sub>2</sub>S from waste treatment plants (Li and Li, 2020). In general, the chemical activation method involves impregnating precursors with different chemical agents of relatively low commercial cost such as; phosphoric acid, zinc chloride, potassium hydroxide, and sulfuric acid (Mochizuki *et al.*, 2016). These chemical agents act as dehydrating materials, oxidants and reduce the formation of volatile materials and thereby favoring higher product yield (Hayashi *et al.*, 2000). Has been reported that among these chemical activators, KOH is the most commonly used and efficient activating agent for the preparation of highly microporous carbons with high surface area and high total pore volume, recognized these remarkable properties as key features that makes them privileged adsorbents to achieve a efficient and selective CO<sub>2</sub> adsorption capacity (Lee *et al.*, 2016).

In this regard, many activated carbons can be prepared from abundantly available and low-cost carbon-containing precursors, mainly of agricultural waste products rich in lignocellulose, cellulose, hemicellulose, lignin, proteins, water and sugars, of which it can cite a wide variety of cereal husks, legumes and fruits, as well as different seeds, bagasses and fruit bones, among others, all considered as excellent sources due to their high-carbon and low-ash contents (Danish and Ahmed, 2018; Ogungbenro *et al.*, 2018). For instance, it is well known that rice (*Oryza sativa L.*), is one of the most important cereal crops in the world, as a consequence is the principal dietary component of the population in most countries in Asia, Africa, and to a lesser extent in the European Union and Latin America (Romero and Gatica, 2019). Due to its high consumption and consequently its extensive cultivation, large amounts of agricultural waste like rice husk are produced. In fact, in México the rice husk is one of the agricultural waste product



that is generated in large quantities, since rice is one of the 4 main grains that are mostly consumed in México and more than 254 000 tons are produced annually (Sagarpa, 2017), and of the total of this production, 20% in weight is rice husk which represents a serious environmental problem and do not have a proper mechanism for disposal (Serrano *et al.*, 2012). Therefore, the use of rice husk as raw material to prepare an attractive carbon-based adsorbent with CO<sub>2</sub> adsorption properties could solve this problem, because it would reduce the waste volume and the resulting low-cost product will be very useful as a decontaminating adsorbent.

The aim of the present study is to develop a high-quality KOH-chemically activated carbon adsorbent from low-cost and highly available rice-husk waste for CO<sub>2</sub> capture at room conditions. For this reason, the present investigation has the following purposes: 1) Prepare a carbonaceous materials from rice husk as precursor, 2) KOH-chemical activation of carbonaceous residues prepared, under various activation conditions: different mass ratio of carbonaceous residue/KOH, activation temperatures and times, 3) Chemical, microstructural, surface, textural and morphological characterization of carbon-based materials, 4) Investigate the CO<sub>2</sub> adsorption behavior on the best prepared material, and additionally, 5) Study the effects of the physicochemical properties on the CO<sub>2</sub> adsorption performance.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and reagents

Natural rice-husk (RH) was used as a precursor material which was collected in the locality of Cuernavaca Morelos, México. Potassium hydroxide (KOH, 86% purity) and hydrochloric acid (HCl, 37% purity) were purchased from Merck and Baker ACS, respectively, and all chemicals were of analytical grade and used without further purification, also distilled water was used to solutions preparation and for materials washing. All used gases in this study were supplied by Infra México with the follows specifications: carbon dioxide ultra-dry (CO<sub>2</sub>, 99.99% purity), helium (He, 99.98% purity) and nitrogen (N<sub>2</sub>, 99.90% purity).

### 2.2. Rice husk preparation and carbonization process

The rice husk collected was thoroughly washed with enough distilled water to remove soluble impurities and dried in an oven at 110 °C for 2 h. After, the cleaned and dried material was finely ground in an agate mortar, then, the powdered rice-husk was carbonized directly in a muffle furnace, for this purpose, by separated around 5 g of ground and dry material was placed in a 50 mL porcelain crucible into the center of the muffle furnace and burned at different temperatures (400, 500, 600 y 700 °C) for 1 h. After carbonization, the obtained carbonized materials were cooled down at room temperature, crushed in an agate mortar, and sieved in a 60 mesh in order to obtain a uniform size of 0.25 mm and to remove large particles and other impurities. The carbonized materials were weighted very accurately, stored and labeled as: CRH-400, CRH-500, CRH-600 and CRH-700 respectively. In order to verify the carbonization optimization process, each carbonized material prepared was comparatively characterized, by means of N<sub>2</sub> physisorption measurements to know its Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area ( $A_{BET}$ ), total pore volume ( $V_{Tp}$ ), mean pore diameter ( $d_p$ ), the pore size distribution by the





Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms. By scanning electron microscopy (SEM) for known the sample morphologies, the sample microanalysis was done by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS), and X-Ray Diffraction (XRD) for to determine the structural properties. Moreover, the carbon yield of samples,  $R(\%)$  were calculated according to following equation (1):

$$R(\%) = \frac{\text{Dry final weight (g)}}{\text{Dry initial weight (g)}} \times 100 \quad (1)$$

### 2.3. KOH-chemical activation process

The carbonized material prepared that show the better textural properties as well as better carbonization yield, was subjected to a KOH-chemical activation by wet impregnating. For this purpose, the selected sample it was impregnated with potassium hydroxide (KOH) activating agent at five different CRH/KOH mass ratios from 3:1 to 1:3 at constant activation temperature of 600 °C during 1h. Each prepared mixture was stirred constantly for 2h at room temperature with the help of a magnetic mixer-stirrer, and after dried in an oven at 110 °C for 18 hours with the purpose of removing excessive moisture supplied by the solution. After of impregnation process, the samples were introduced into muffle furnace and activated at temperature of 600 °C for 1 h. The resulting materials were washed with HCl 10% (v/v) solution and abundant amount of distilled water until pH of 6.0-7.0 was reached, in order to achieve a complete removal of unreacted dehydrating KOH agent and soluble impurities present. The resulting materials were dried in an oven at 110 °C for 18 h and labeled denoting their respective CRH/KOH impregnation mass ratio as: RHKOH-31, RHKOH-21, RHKOH-11, RHKOH-12 and RHKOH-13 respectively. Finally, the prepared samples were characterized using morphological, textural, and structural techniques and stored for further experimentations.

### 2.4. KOH-chemical activation temperature

In order to found the optimum KOH-chemical activation temperature for activated carbon preparation. The sample KOH impregnated at optimal conditions, that exhibits better textural properties, was chosen and subjected at the same KOH impregnation process described above, but now using activation temperatures of 500 °C and 700 °C during 1h respectively. Moreover, the samples obtained at these experimental stage were textural and morphological characterized with different analytical techniques in order to identify the optimal activation temperature conditions.

### 2.5. Carbonized and KOH-chemically activated samples characterization

Each carbonized sample prepared at different temperatures (400, 500, 600 y 700 °C) for 1 h, and each KOH-activated carbon samples prepared under different CRH/KOH impregnation mass ratios, different activation temperatures and activation times were comparatively characterized through by using several analytical methods; the Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area ( $S_{BET}$ ), total pore volume ( $V_{Tp}$ ), mean pore diameter ( $d_p$ ), pore size distribution by Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm were determined



by N<sub>2</sub> physisorption measurements at liquid nitrogen temperature (77K) by using a Micromeritics Belsorp Max Inc. Japan equipment. Prior to this measurement, all samples were degassed in a nitrogen stream at 300 °C for 2 h, in order to remove contaminants adsorbed or any moisture. The porous morphology of the carbon-based materials was investigated by using scanning electron microscopy with a JEOL-JMS-5900LV microscope fitted with energy dispersive X-ray (EDXS) detector using a microprobe EDS Oxford for elemental analysis, for this purpose, the samples were mounted onto aluminum brackets using aluminum tapes, and were previously sputter coater with gold by using a Denton Vacuum DESK II for 120 s. The carbon sample structures were performed by X-ray diffraction (XRD) by using a Bruker X-ray diffractometer model D8 Discover, equipped with Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda= 1.54060 \text{ \AA}$ ). The diffraction data were analyzed in the 10° to 75° range in 2 $\theta$  with at 0.04 s of step size, and were identified according to their referring diffraction lines of corresponding standard samples by using the Joint Committee of the Powder Diffraction Standard (JCPDS) cards.

### 2.6. CO<sub>2</sub> adsorption experiments

In order to investigate the CO<sub>2</sub> adsorption capacity onto prepared carbon materials, CO<sub>2</sub> adsorption experiments were carried out by placing activated carbon samples previously degasified inside a steel high vacuum reactor type Parr of 50 mL of capacity at 1 atm and 25 °C, under an ultra-dry CO<sub>2</sub> gas flow (99.99% purity). The CO<sub>2</sub> adsorption capacity in milligrams of CO<sub>2</sub> adsorbed per gram of adsorbent (mg/g), on the basis of weight loss of CO<sub>2</sub> that was physically or chemically adsorbed in the prepared carbons were determined by thermogravimetric and differential scanning calorimetry (TGA-DSC) analysis by using a thermal gravimetric analyzer TA Instruments SDT Q600 coupled with mass spectrometer TA Instruments-Waters; around 5 mg of samples previously exposed to purified CO<sub>2</sub> flow into the steel high vacuum reactor were used and heating at a rate of 25 °C/min up 800 °C in helium atmosphere, at a constant gas flow rate of 100 mL/min.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Carbonized rice-husk preparation

From carbonization process of natural rice-husk, it was found that the optimum carbonization temperature was at 600 °C during 1 h, which provided a carbonization yield of 21.67%. Table 1 shows summarized the most important textural properties of the carbonaceous materials prepared under different carbonization temperatures ranging from 400 °C to 700 °C during 1 h, as well as the percent carbonization yields. It can be seen from these results, that the carbonaceous residue obtained at 400 °C sample (CRH-400), clearly exhibited the better textural properties in terms of surface area ( $A_{BET}$ ), total pore volume ( $V_{Tp}$ ) and mean pore diameter ( $d_p$ ) comparable than the other carbonized samples prepared, and it seems to be the more suitable carbonaceous sample, however, in this sample a complete carbonization was not reached at this tested carbonization temperature. At 500 °C the sample (CRH-500) only a volatilization of tar products derived from the lignocellulosic components of raw material is presented. The carbonaceous material prepared at carbonization temperature of 700 °C sample (CRH-700), was



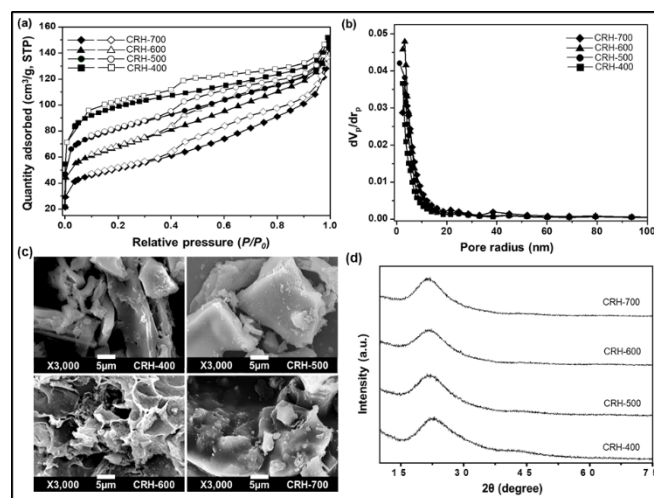
quite clear not selected as suitable product because showed an ash content, according to Mansha *et al.* (2012), the ash is usually produced when the rice-husk is treated at temperatures above of 550 °C, and their amount, increase as the calcination temperature increases, as a consequence the ash composed mainly of amorphous silica its converts itself into cristal silica that is not suitable for CO<sub>2</sub> adsorption, then, amorphous silica is the major component of rice-husk ash and their color varies from grey to white, on this bases, the amount of black carbon in the sample decreases. In fact, was also found that this prepared sample (CRH-700) showed the lowest values of BET surface area (176.22 m<sup>2</sup>/g) and total pore volume (0.215 m<sup>3</sup>/g) as summarized in Table 1. On the other hand, it is important to note that from carbonization temperatures ranging from 400 °C to 700 °C, a decrease in the carbonization yield ranged from 29.28% to 21.63% was observed, which is attributed to the loss of volatile matter and to disintegration of lignocellulosic organic material present in the natural rice-husk, resulting in the evolution of gaseous products leading to decreased carbon yield. Therefore, carbonization temperature was found to have significant effect on carbonization yield. Also it was observed that from carbonization temperatures ranging from 600 °C to 700 °C, the carbonization yields remains constants, this behavior may be due to that when the activation temperature exceeds 600 °C, most of the volatiles present in the sample have been completely released. Therefore, at more calcination temperature, no any significant difference between carbon yields were found. From mean pore diameter analysis of carbonous materials, the results show that when the carbonization temperature increase from 400 °C to 700 °C, an increased mean pore diameter of 2.42 nm to 3.38 nm was reached, according to Sentorun-Shalaby *et al.* (2006), this behavior can be attributed to extensive degassing at more carbonization temperature, which results in widening of the pores and causing a partial collapse of the porous structure, and, hence, decrease the BET surface area for material, as was observed. In this context, it can to deduce that when the carbonization temperature increase, permits to have more mesopores than micropores, which favor the large molecules adsorption contrary to micropores that favor the small molecules adsorption like CO<sub>2</sub> molecules, however, would be expected that a well-microporous structure will be obtained by dehydrating agent action through a KOH-chemical activation process of carbonized material. On the other hand, a fine analysis of results obtained by BJH method about pore size distribution, showed that the pore radii ( $r_p$ ) values of carbonized samples were from 1.21 nm to 1.65 nm, when was increased the carbonization temperature from 400 °C to 700 °C, consequently these values were mainly of mesoporous character, which is a material that contains pores with diameters between 2 and 50 nm, according to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) nomenclature. Therefore, based on the obtained results, the sample (CRH-600) prepared by direct carbonization of lightweight rice-husk of fibrous nature at 600 °C during 1 h, was chosen as the more suitable carbonaceous material, for a performing further KOH-chemical activation process, in terms by obtaining a complete carbonización yield of 21.67%, which guaranteed the production of a stable carbonized material, rich in carbon and that developed an initial porosity, and functionality.

**Table 1.** Main textural properties and carbonization yields (%) of carbonaceous materials obtained under different carbonization temperatures during 1 h.

Samples	Carbonization temperature (°C)	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{Tp}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$d_p$ (nm)	* $r_p$ (nm)	Carbonization yield (%)
CRH-400	400	333.88	0.234	2.42	1.21	29.28
CRH-500	500	278.14	0.224	2.42	1.21	23.30
CRH-600	600	234.67	0.226	3.28	1.64	21.67
CRH-700	700	176.22	0.2150	3.38	1.65	21.63

\*Pore size distribution based on the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method.

As a result, Fig. 1 shows the different main characterizations of all obtained carbonaceous materials from rice-husk under different carbonization temperatures. In this regard, the N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms obtained from carbonaceous materials at relative pressure of  $p/p_o = 0.99$ , were of similar behavior and exhibited for all carbonous materials type IV isotherms (Fig. 1(a)), according to the IUPAC classification, which correspond to mesoporous solids. The hysteresis curve of isotherms depicts the pores type and give an idea about the surface characteristics (Ayinla *et al.*, 2019), as a result, the isotherms obtained reveals H3-type hysteresis that are characteristic of pores with a slit shape of uniform sizes. Fig. 1(b) shows the pore size distribution curves obtained by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method. The trend observed, regardless of the increase in the carbonization temperature ranging from 400 °C to 700 °C among all the prepared carbons, only a peak of homogeneous mesopore size distributions of approximately 90% with pore radius ( $r_p$ ) in the average from 1.21 to 1.65 nm values were observed in all distribution curves. Therefore, this notable homogeneous porous structures developed under direct carbonization treatment, gives a idea about of the suitability to use this natural and fibrous rice-husk as excellent precursor to produce an advantageous low-cost carbon-base adsorbent for CO<sub>2</sub> capture, even without a KOH-chemical activation process.



**Fig. 1.** Main characterization of rice husk carbonized materials obtained under different carbonization temperatures from 400 °C to 700 °C during 1 h, (a) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, (b) pore radius distributions, (c) SEM micrographs and (d) XRD diffraction patterns.

SEM micrograph of carbonized materials at 3000X are shown in Fig. 1(c), in general were observed materials with many homogeneous large holes of diameters about 5 μm, which is clearly visible that were porous materials. Fig. 1(d) shows the X-ray diffractograms of carbonaceous materials prepared under different carbonization temperatures. It was observed in all diffractograms, an unordered crystalline structure, indicative of amorphous nature materials with a degree of non-arrangement in the molecular chain, which is an advantageous property for well-defined adsorbents, this entails the best material for the production of activated carbons (Cheol-Min and Katsumi, 2002). In general, it is interesting to note that the XRD patterns of all carbons are similar in terms of peaks and intensities that appears in 20° of 2θ degree. Therefore, it is highlight notorious that an amorphous carbonaceous material, was prepared with a reasonable surface area, total pore volume, and yielding 21.43% carbon product when was calcined at 600 °C for 1 h. In fact, this microporous-mesoporous carbonous material obtained could be already used as CO<sub>2</sub> adsorbent but with a limited surface area of 234.67 m<sup>2</sup>/g. However, when this carbon material it be KOH-chemically activated, would be expected to undergo noticeable surface and textural changes, which would imply an efficient capture of CO<sub>2</sub>. Therefore, was showed that only the carbonization process, including carbonization temperature and carbonization time, not have a significant effect on the microporosity, surface area, and total pore volume pore of the resulting product, but can have a significant influence on the produced carbon yield, the precursor type used, in this case, the rice husk.

### 3.2. KOH-chemical activation

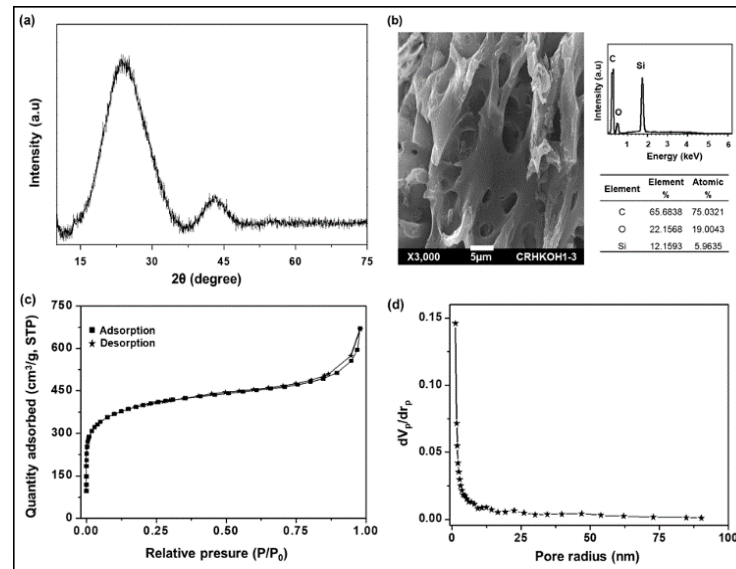
The main textural characteristics of KOH-chemical activation of the optimized carbonized sample (CRH-600) previously prepared under different CRH/KOH impregnation mass ratios at 600 °C during 1 h, are summarized in Table 2. The analysis of these results shown that the sample (CRHKOH1-3), prepared with a mass impregnation ratio of 1:3 during 1h, exhibited a remarkable increase in textural properties; higher BET surface area of 1384.4 m<sup>2</sup>/g and large total pore volume of 1.0854 cm<sup>3</sup>/g compared to others KOH-impregnations studied. In general, was observed that the KOH activation caused the development of microporous and this mass effect becomes more and more noticeable as KOH agent is increased resulting in an enhanced surface area and total pore volume. As an explanation to this behavior, it can be deduced that the excess of KOH agent promotes gasification of char increasing their surface area formation and porosity. According to Wang and Kaskel, (2012), three activation mechanism occurs with the KOH-treatment: 1) redox reaction between potassium compounds generated during activation and carbon generates a network porosity, 2) the formation of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> during the chemical activation acts to gasify the carbon adding on the porosity development, and 3) the metallic K intercalates into the carbon matrix thereby expanding the lattice. Then, a more thorough study about the effective porous properties of this activated carbon, was achieved using a mass impregnation ratio of 1:3 during 1h of activation time, showed that this material has the best micropore properties: micropore radius ( $r_{mp}$ ), micropore area ( $A_p$ ) and micropore volume ( $V_p$ ) based on the pore size distribution by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method.

**Table 2.** Main textural properties of activated carbons KOH-chemically activated under different CRH/KOH impregnation mass ratios at 1h of activation time.

Samples	Mass impregnation ratio	Activation time (h)	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{Tp}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$d_p$ (nm)	* $r_p$ (nm)	* $A_{\mu p}$ (m <sup>2</sup> /g)	* $V_{\mu p}$ (cm <sup>3</sup> /g)
CRHKOH3-1	3:1	1	183.69	0.0980	2.1352	1.22	20.029	0.0228
CRHKOH2-1	2:1	1	474.16	0.3381	2.8521	1.21	121.15	0.1716
CRHKOH1-1	1:1	1	626.92	0.7727	4.9068	1.21	225.58	0.5753
CRHKOH1-2	1:2	1	629.70	0.7600	4.8506	1.21	188.12	0.5492
CRHKOH1-3	1:3	1	1384.4	1.0854	3.1361	1.20	283.10	0.5775

\*Based on the pore size distribution by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method.

According to summarized results showed in Table 1 was observed that through KOH impregnation process, were found substantial differences in the textural characteristic evolutions of KOH-activated carbons, and that the CRHKOH1-3 sample, exhibit to be an optimized KOH-activated carbon for CO<sub>2</sub> capture. According to these results, it is important to note that the increase of KOH during the chemical activation showed that a marked narrower microporous structure was developed which is very significant and ideal for CO<sub>2</sub> capture purposes, characteristic demonstrated by their N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm behavior at 77K (Fig. 2c) and pore radius distribution analysis which showed the predominance of microporous (> 90%) in this prepared activated carbon sample (Fig. 2d). On the other hand, the chemical composition of the optimal activated carbon obtained also showed that this adsorbent is mainly composed of carbon element (Fig. 2b). It is worth noting that the microporosity of solid adsorbents play a selective and crucial role in CO<sub>2</sub> molecules adsorption, due to that a solid adsorbent having well-developed micropores and channels, it facilitates the accessibility of gaseous molecules to the adsorbent interior (Sajjadi *et al.*, 2019). According to the best of our knowledge, CO<sub>2</sub> physisorption in micropores by diffusion, is due to the proximity of the walls inside the micropores exalts the adsorption potential, causing that CO<sub>2</sub> molecules can be strongly retained in this micropores, under practical conditions at 25 °C and 1 atm. Then, taking in consideration this important feature, in the CRHKOH1-3 sample, notably the narrow micropore volume of 0.5775 cm<sup>3</sup>/g with a micropore size of 1.2 nm, can be easily occupied by the small CO<sub>2</sub> molecules with kinetic diameter of 0.33 nm (Wei *et al.*, 2012). In general, more abundant microporous structure to ensure that CO<sub>2</sub> molecules easily come into contact with the active sites that provide their extended specific surface area, improving the interaction between CO<sub>2</sub> gas molecules with the CRHKOH1-3 micropores. In conclusion, it is evident from the above that the adsorbent microporosity plays an essential role in CO<sub>2</sub> capture behavior and that the development of new micropores in the activated carbon structure contributes favorably for gas adsorption. As a consequence, a better understanding of microporosity influence properties of the as-prepared KOH-activated carbon on the CO<sub>2</sub> adsorption behavior was attained.



**Fig. 2.** Features of prepared sample CRHKOH1-3 as a CO<sub>2</sub> adsorbent: (a) XRD Diffraction pattern, (b) SEM and EDS study, (c) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and (d) pore radius distribution.

The conventional chemical activation method used to prepare porous activated carbons from carbon precursors, are commonly carried out by impregnation with an activating agent at high temperatures, under inert gas conditions (Rangabhashiyam, 2013). From an economically rational point of view to prepare activated carbons under these conditions, some disadvantages are identified; involve the use of expensive equipment such as vertical tube furnaces with controlled temperature or horizontal quartz reactors, and use for long times constant flows of inert gases such as nitrogen. It is important to note that when it is desired to produce these materials on a large scale, it turns out to be a technological costly process. As an important highlight of this study, a highly microporous KOH-chemically activated carbon of low-cost with unique CO<sub>2</sub> adsorptive, was achieved in the absence of an inert atmosphere and without the use of any described expensive equipment, then, it should be noted that under these mild chemical activation conditions, the preparation of a potential activated carbon was facilitated and economized.

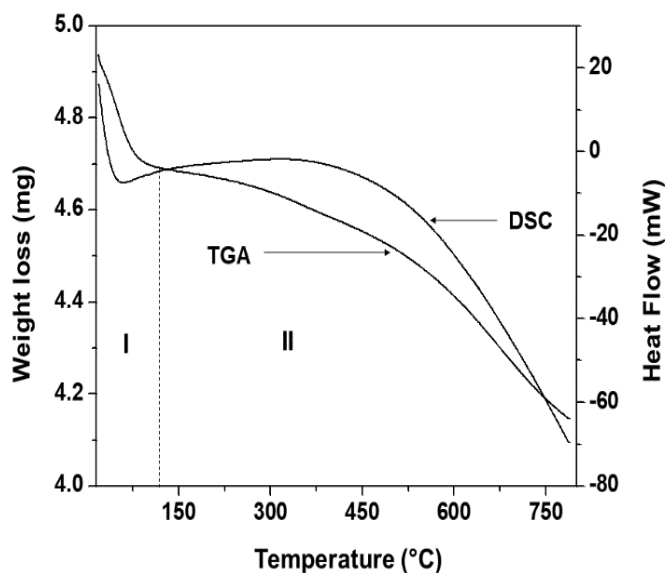
### 3.3. KOH-chemical activation temperature

It's well known that the chemical activation is used as a process for preparing activated carbons with excellent product properties, and that this process is also highly dependent on the activation temperature parameter (Smisek and Cerny, 1970). Therefore, the production of activated carbons at optimal temperatures to achieved high microporosity is very important. As a result of this study, a rice husk-based highly microporous activated carbon was low cost-effectively prepared at 600 °C as optimal chemical activation temperature during 1 h, under not inert gas conditions, thus showing a promising strategy for economic large-scale production because it decreases the treatment cost and has good potential for technological applications. In general,

the obtained results show the optimally and novel preparation of a KOH activated carbon from rice-husk with improved textural and morphological features, which showed mainly to be a solid adsorbent amorphous in structure, highly porous in morphology, highly-microporous material and with a homogeneous micropore size distribution ( $< 2$  nm) according to IUPAC classification, key characteristics of an adsorbent potential for efficient and selective  $\text{CO}_2$  capture.

### 3.4. $\text{CO}_2$ adsorption measurements

$\text{CO}_2$  adsorption measurements were performed in order to evaluate the  $\text{CO}_2$  capture capacity in the optimized KOH-activated rice hulk-derived carbon, which was referred to the final product prepared from carbonized rice-husk directly calcined at  $600$  °C during 1 h and KOH-chemical activated using a mass impregnation ratio of 1:3 during  $600$  °C by 1 h (sample CRHKOH1-3). Fig. 3 shows the thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry (TGA-DSC) thermograms of the  $\text{CO}_2$  adsorption on CRHKOH1-3 at  $25$  °C, 1 atm, and 30 min of equilibrium time. The results shown that two stage occur during the  $\text{CO}_2$  desorption process as was increased the temperature; at stage I, the observed DSC thermogram showed an endothermic peak at  $57.56$  °C, attributed to the loss of physically-adsorbed water and that corresponded to 4.92% of the weight loss. In stage II, an exothermic broad peak was observed, that starts at  $118.64$  °C and is associated with the carbonaceous material ( $\text{CO}_2$ ) desorption. Later, a thermal stability was observed. Thus, a  $\text{CO}_2$  adsorption capacity of  $110.78$  mg/g was obtained for the optimized CRHKOH1-3 sample, and was highly dependent on their morphological and textural features.



**Fig. 3.** Thermal gravimetric analysis and differential scanning calorimetry (TGA-DSC) curves obtained for  $\text{CO}_2$  adsorption on CRHKOH1-3 sample.

In regards,  $\text{CO}_2$  adsorption capacities of low-cost carbon adsorbent prepared here, was found to be comparable and in some cases better than that other activated carbons prepared from agro-





waste under inert gas conditions. For example Huang *et al.* (2019) obtained CO<sub>2</sub> adsorption capacity of 124.9 mg/g from activated carbons by the KOH activation of a garlic peel, on the other hand Singh *et al.* (2019) obtained nitrogen and oxygen enriched carbons that were prepared by the cost-effective synthesis route of carbonization of polyacrylonitrile and subsequent KOH activation and they achieved CO<sub>2</sub> adsorption capacity of 92.39 mg/g, Alhamed *et al.* (2015) reported CO<sub>2</sub> adsorption capacity of 26.39 mg/g of activated carbon from fly ash treated with KOH, Rashidi *et al.* (2013) studied the CO<sub>2</sub> adsorption of on an agro-waste based activated carbon and found an CO<sub>2</sub> adsorption capacity of 80 mg/g at environmental conditions. In this regard, the cost-effective synthesis route compared with other existing activated carbon materials, are advantageous. From the comparison it is confirmed that the CO<sub>2</sub> capture of KOH-activated carbon derived from rice husk that was chemically activated in the absence of an inert atmosphere, is comparable with other CO<sub>2</sub> adsorbents reported in specialized literature. Therefore, this study shows that KOH chemical activation in absence of an inert atmosphere as optimized synthesis route, does seem to be a suitable modification technique for obtaining an effective CO<sub>2</sub> adsorbent with improved morphology and textural properties to be potential used in CO<sub>2</sub> capture technologies.

## Conclusions

A high microporous KOH-chemically activated carbon was optimally prepared by using rice husk as a high available and low-cost precursor. It was found that the optimal conditions for activated carbon preparation were by carbonization of precursor material at 600 °C by 1 h followed by chemical activation using a CRH/KOH mass impregnation ratio of 1:3 at 600 °C during 1 h, in the absence of atmosphere inert, resulting in KOH-activated rice husk-derived carbon with a high surface area of 1384.4 m<sup>2</sup>/g, high total pore volume of 1.0854 cm<sup>3</sup>/g and highly microporous and that these significantly improved physicochemical properties were correlated with their CO<sub>2</sub> adsorption performance. The results showed a CO<sub>2</sub> adsorption capacity of 50.85 mg/g at 25 °C and 1 atmosphere in the only carbonized material. In contrast, this adsorption capacity performance was improved evidently after KOH-impregnation until 110.78 mg/g under environmental conditions, attributed to its particular high microporosity, large surface area, and high pore volume. Therefore, this study shows that the optimized synthesis route studied, offered to prepare with economic feasibility, a valuable activated carbon using rice husk as the abundantly available and low-cost source and show that KOH chemical activation in absence of an inert atmosphere as does seem to be a suitable modification technique for obtaining an effective CO<sub>2</sub> adsorbent to be potential used in CO<sub>2</sub> capture technologies.

## Acknowledgements

This work was supported by the National Institute of Nuclear Research (ININ) through Project CB-006, and CONACyT for the research grant of the postgraduate program for Gutiérrez-Bonilla Elvira.

## Nomenclature

RH natural rice-husk



CRH charred natural rice husk

CRH-400 natural rice-husk burned at 400 °C

CRH-500 natural rice-husk burned at 500 °C

CRH-600 natural rice-husk burned at 600 °C

CRH-700 natural rice-husk burned at 700 °C

RHKOH-31 impregnation mass ratio of CRH/KOH, 3:1

RHKOH-21 impregnation mass ratio of CRH/KOH, 2:1

RHKOH-11 impregnation mass ratio of CRH/KOH, 1:1

RHKOH-12 impregnation mass ratio of CRH/KOH, 1:2

RHKOH-13 impregnation mass ratio of CRH/KOH, 1:3

CRHKOH1-3 impregnation mass ratio of CRH/KOH, 1:3

$A_{BET}$  surface area

$V_{Tp}$  total pore volume

$d_p$  mean pore diameter

$r_p$  pore radius

$r_{mp}$  micropore radius

$A_p$  micropore area

$V_p$  micropore volume

## References

- Alhamed, Y.A., Rather, S.U., El-Shazly, A.H., Zaman, S.F., Daous, M.A. and Al-Zahrani, A.A. (2015). Preparation of activated carbon from fly ash and its application for CO<sub>2</sub> capture. *Korean Journal of Chemical Engineering* 32(4), 723-730. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0273-2>
- Ayinla, R.T., Dennis, J.O., Zaid H.M., Sanusi Y.K., Usman F. and Adebayo L.L. (2019). A review of technical advances of recent palm bio-waste conversion to activated carbon for energy storage. *Journal of Cleaner Production* 229, 1427-1442. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.116>
- Azmi, A.A. and Aziz, M.A.A. (2019). Mesoporous adsorbent for CO<sub>2</sub> capture application under mild condition: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 103022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103022>
- Boujibar, O., Souikny, A., Ghamouss, F., Achak, O., Dahbi, M. and Chafik, T. (2018). CO<sub>2</sub> capture using N-containing nanoporous activated carbon obtained from argan fruit shells.



- Journal of Environmental Chemical Engineering* 6(2), 1995-2002. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.005>
- Budinova, T., Ekinci, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbohm, E., Minkova, V. and Goranova, M. (2006). Characterization and application of activated carbon produced by  $H_3PO_4$  and water vapor activation. *Fuel Processing Technology* 87, 899-905. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.06.005>
- Cheol-Min, Y. and Katsumi, K. (2002). Adsorption properties of iodine-doped activated carbon fiber. *Journal of Colloid and Interface Science* 246, 34-39. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8012>
- Danish, M. and Ahmad, T. (2018). A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 87, 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.003>
- De Andrade, R.C., De Almeida, C.F., Suegama, P.H., De Arruda, E.J., Arroyo, P.A. and De Carvalho, C.T. (2015). Buriti palm stem as a potential renewable source for activated carbon production. *Environmental Technology & Innovation* 3, 28-34. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.002.002>
- Garcés-Polo, S.I., Villarroel-Rocha, J., Sapag, K., Korili, S.A. and Gil, A. (2018). Adsorption of  $CO_2$  on mixed oxides derived from hydrotalcites at several temperatures and high pressures. *Chemical Engineering Journal* 332, 24-32. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.056>
- Granados-Correa, F., Bonifacio-Martínez, J., Hernández-Mendoza, H. and Bulbulian, S. (2016). Capture of  $CO_2$  on  $\gamma-Al_2O_3$  materials by solution-combustion and ball-milling processes. *Journal of the Air and Waste Management Association* 66(7), 643-654. <https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1161673>
- Guo, A., Ban, Y., Yang, K. and Yang, W. (2018). Metal-organic framework-based mixed matrix membranes: Synergetic effect of adsorption and diffusion for  $CO_2/CH_4$  separation. *Journal of Membrane Science* 562, 76-84. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.05.032>
- Gutierrez-Bonilla, E., Granados-Correa F., Sánchez-Mendieta V. and Alberto, M.L.R. (2017). MgO-based adsorbents for  $CO_2$  adsorption: Influence of structural and textural properties on the  $CO_2$  adsorption performance. *Journal of Environmental Sciences* 57, 418-428. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.11.016>
- Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K. and Watkinson, A.P. (2000). Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon* 38, 1873-1878. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00027-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00027-0)
- Huang, G., Liu, Y., Wu, X. and Cai, J. (2019). Activated carbons prepared by the KOH activation of a hydrochar from garlic peel and their  $CO_2$  adsorption performance. *New Carbon Materials* 34, 247-257. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(19\)60014-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(19)60014-4)
- Kopac, T. and Toprak, A. (2007). Preparation of activated carbons from Zonguldak region coals by physical and chemical activations for hydrogen sorption. *International Journal of Hydrogen Energy* 32(18), 5005-5014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.08.002>
- Lee, M.S., Park, M., Kim, H.Y. and Park, S.J. (2016). Effects of microporosity and surface chemistry on separation performances of N-containing pitch-based activated carbons for  $CO_2/N_2$  binary mixture. *Scientific Reports* 6(1), 23224. <https://doi.org/10.1038/srep23224>
- Leung, D.Y., Caramanna, G. and Moroto-Valer, M.M. (2014). An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39, 426-443. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>
- Li, L. and Li, F. (2020). Preparation of carbonaceous adsorbent from straw and its adsorption



- performance for H<sub>2</sub>S removal. *Journal of the Air & Waste Management Association*. <https://doi.org/10.1080/10962247.2020.1754306>
- Lillia, S., Bonalumi, D., Grande, C. and Manzolini, G. (2018). A comprehensive modeling of the hybrid temperature electric swing adsorption process for CO<sub>2</sub> capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 74, 155-173. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.04.012>
- Mansha, M., Javed S.H., Kazmi M. and Feroze. N. (2011). Study of rice husk ash as potential source of acid resistance calcium silicate. *Advances in Chemical Engineering and Science* 1, 147-153. <https://doi.org/10.4236/aces.2011.13022>
- Mochizuki, T., Kubota, M., Matsuda, H. and D'Elia Camacho, L.F. (2016). Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation. *Fuel Processing Technology* 144, 164-169. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.12.012>
- Ogungbenro, A.E., Quang, D.V., Al-Ali, K.A., Vega, L.F. and Abu-Zahra, M.R.M. (2018). Physical synthesis and characterization of activated carbon from date seeds for CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6(4), 4245-4252. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.030>
- Rangabhashiyam, S., Anu, N. and Selvaraju, N. (2013). Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1, 629-641. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.07.014>
- Rashidi, N.A., Yusup, S. and Loong, L.H. (2013). Kinetic studies on Carbon dioxide capture using activated carbon. *Chemical Engineering Transactions* 35, 361-365. <https://doi.org/10.3303/CET1335060>
- Romero, F.M. and Gatica-Arias, A. (2019). CRISPR/Cas9: Development and application in rice breeding. *Rice Science* 26(5), 265-281. <https://doi.org/10.1016/j.rsci.2019.08.001>
- Sagarpa-Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. (2017). Planeación agrícola nacional 2017-2030. Available at: <https://www.gob.mx/agricultura/acciones-y-programas/planeacion-agricola-nacional-2017-2030-126813>. Accessed: November 16, 2020.
- Sajjadi, S., Meknati A., Lima, E.C., Dotto, G.L., Mendoza-Castillo, D.I., Anastopoulos, I., Alakhras, F., Unuabonah, E.I., Singh, P. and Hosseini-Bandegharai. (2019). A novel route for prepatration of chemically activated carbon from pistachio wood for highly efficient Pb(II) sorption. *Journal of Environmental Management* 236, 34-44. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.087>
- Salazar-Pinto, B., Zea-Linares, V., Villanueva-Salas, J. and Gonzales-Condori, E. (2021). Cd (II) and Pb (II) biosorption in aqueous solutions using agricultural residues of *Phaseolus vulgaris* L.: Optimization, kinetics, isotherms and desorption. *Revista Mexicana De Ingeniería Química*, 20(1), 305-322. <https://doi.org/10.24275/rmiq/IA1864>
- Sentorun-Shalaby, C., Ukak-Astarhologlu, M.G., Artok, I. and Sanci, C. (2006). Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. *Microporous Mesoporous Materials* 88, 126-134. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.09.003>
- Serrano, T., Borrachero, M.V., Monzó, J.M. and Payà, J. (2012). Lightweight mortars with rice husk: Mix design and properties evaluation. *DYNA (Colombia)* 79(175), 128-136. Available at: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0012-73532012000500015&lng=en&tlng=es](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0012-73532012000500015&lng=en&tlng=es). Accessed: December 4, 2020.



- Singh, J., Bhunia, H. and Basu, S. (2019). Adsorption of CO<sub>2</sub> on KOH activated carbon adsorbents: Effect of different mass ratios. *Journal of Environmental Management* 250, 109457. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109457>
- Singto, S., Supap, T., Idem, R., Tontiwachwuthikul, P. and Tantayanon, S. (2017). The effect of chemical structure of newly synthesized tertiary amines used for the post combustion capture process on carbon dioxide (CO<sub>2</sub>): Kinetics of CO<sub>2</sub> absorption using the stopped-flow apparatus and regeneration, and heat input of CO<sub>2</sub> regeneration. *Energy Procedia* 114, 852-859. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1227>
- Smisek, M. and Cerny S. (1970). New books- Active carbon: Manufacture, properties, and applications. *Analytical Chemistry* 42(14), 81A-81A. <https://doi.org/10.1021/ac50160a026>
- Smisek, M. and Cerny, S. (1970). New books-Active carbon: Manufacture, properties and applications. *Analytical Chemistry* 42(14), 81A. <https://doi.org/10.1021/ac50160a026>
- Ullah, R., Ali H Salah Saad, M., Aparicio, S. and Atilhan, M. (2018). Adsorption equilibrium studies of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> on various modified zeolites at high pressures up to 200 bars. *Microporous and Mesoporous Materials* 262, 49-58. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.022>
- Wang, J. and Kaskel, S. (2012). KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *Journal of Materials Chemistry* 22, 23710-23725. <https://doi.org/10.1039/C2JM34066F>
- Weber, W.J. and Smith, E.H. (1987). Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental Science and Technology* 21, 1040-1050. <https://doi.org/10.1021/es00164a002>
- Wei, H., Deng, S., Hu, B., Chen, Z., Wang, B., Huang, J. and Yu, G. (2012). Granular bamboo-derived activated carbon for high CO<sub>2</sub> adsorption: The dominant role of narrow micropores. *ChemSusChem* 5(12), 2354-2360. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200570>
- Yan, M., Li, Y., Chen, G., Zhang, L., Mao, Y. and Ma, C. (2017). A novel flue gas pre-treatment system of post-combustion CO<sub>2</sub> capture in coal-fired power plant. *Chemical Engineering Research and Design* 128, 331-341. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.10.005>
- Yousef, A.M., El-Maghlany, W.M., Eldrainy, Y.A. and Attia, A. (2018). New approach for biogas purification using cryogenic separation and distillation process for CO<sub>2</sub> capture. *Energy* 156, 328-351. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.05.106>



#### 4.1.3. Artículo 2 pendiente por enviar

### Kinetic study of CO<sub>2</sub> Adsorption on a KOH-chemically Activated Carbon Obtained from Rice Husk

*Elvira Gutiérrez-Bonilla<sup>a,b</sup>, Francisco Granados-Correa<sup>a,\*</sup>, Gabriela Roa-Morales<sup>b</sup>, and Patricia Balderas-Hernández<sup>b</sup>*

*<sup>a</sup>National Institute of Nuclear Research, Department of Chemistry, A.P. 18-1027, Col. Escandón, Miguel Hidalgo Delegation, Zip Code 11801, México city, México.*

*<sup>b</sup>Autonomous University of México State, Faculty of Chemistry, Colón avenue, intersection with ride Tollocan s/n, Zip Code 50000, Toluca, México, México.*

\*[francisco.granados@inin.gob.mx](mailto:francisco.granados@inin.gob.mx) (E-mail address of corresponding author)

ORCID ID of corresponding author: 0000-0002-3261-5793

#### Abstract

In this work, the CO<sub>2</sub> adsorption kinetics on a KOH-chemically activated carbon obtained from rice husk were evaluated using different kinetic models: pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion. Kinetic results showed that equilibrium was reached 30 minutes after the solid-gas phases were contacted and was well-described by the non-linear pseudo-first order model and that this adsorbent reached a maximum CO<sub>2</sub> adsorption capacity of 2.5382 mmol g<sup>-1</sup> at 25 °C and 1 atmosphere. The obtained results demonstrate the important role of prepared KOH-activated carbon as a low-cost material for efficient CO<sub>2</sub> adsorption and which could be used favorably as a valuable solid adsorbent in CO<sub>2</sub> capture applications, in order to abate climate change.

**Keywords:** Rice husk, KOH-activated carbon, kinetics CO<sub>2</sub> adsorption analysis



## Introduction

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is a greenhouse gas that is mainly generated in the production of energy resources, from the burning of fossil fuels (gas, oil and coal); this leads to the increase of CO<sub>2</sub> concentrations in the atmosphere, which induce global warming, causing many natural phenomena such as desertification, the melting of glaciers and the increase in the level of seawater, which threatens the lives of human beings and other species on Earth.<sup>1</sup> Thus, there is currently a great need and concern, around the world, to develop new, technically-viable technologies to reduce CO<sub>2</sub> emissions into the atmosphere on a large scale directly on its fixed emission sources, considering that energy generation will still continue to be provided by the burning of different fossil fuels for a long time, and that technologies used to generate energy from alternative sources such as non-fossil fuels, are limited, very expensive and are not yet fully developed.<sup>2</sup> Currently, various technologies are used for CO<sub>2</sub> capture, such as the selective absorption of CO<sub>2</sub> from industrial gases in amines,<sup>3</sup> photocatalytic reduction methods,<sup>4</sup> the use of cryogenic methods,<sup>5</sup> electro-catalysis,<sup>6</sup> adsorption processes over solid adsorbents<sup>7</sup> and separation with porous membranes.<sup>8</sup> Unfortunately, some of the aforementioned conventional technologies have several important drawbacks in their use and application, such as strong corrosion of the equipment, low absorption capacity, solvent volatility and high energy consumption, among others.<sup>9</sup> However, adsorption processes on solid adsorbents have had several advantages among these previously-mentioned technologies, due to the fact that they are processes that have low energy consumption, there is no production of liquid waste and they are generally low-cost operating processes,<sup>10</sup> so it has more possibilities of technological application because of its wide variety of possible solid CO<sub>2</sub> adsorbents such as zeolites,<sup>11</sup> hydrotalcites,<sup>12</sup> metal oxides,<sup>13</sup> organometallic networks,<sup>14</sup> silicas,<sup>15</sup> amine-based solid<sup>16</sup> and activated carbon.<sup>17</sup> However, much attention has been paid to the generation of carbon-based



porous adsorbents that have improved textural and morphological properties, since it has been observed that they present a high adsorption capacity and selectivity towards CO<sub>2</sub> under ambient conditions, and they have good stability during gas adsorption-desorption, as well as being economical, they have high capture capacity making them very promising adsorbent materials for efficient and selective CO<sub>2</sub> capture on a large scale for order to meet the requirements for the development of new technologies.<sup>18</sup> Recently, various biomass materials and agro-industrial wastes have been widely used as carbon sources or precursors, such as coconut peel,<sup>19</sup> wood,<sup>20</sup> bamboo,<sup>21</sup> and rice husk,<sup>22</sup> among others, due to high availability, low cost and activated carbons with better physicochemical properties can be obtained.<sup>23</sup> It is well-known that CO<sub>2</sub> is a weak Lewis acid and that, in order to improve the adsorption capacity of CO<sub>2</sub>, on carbon materials texture parameters can be improved and increased the alkaline sites by chemical activation.<sup>24</sup> Several studied have used chemical agents that are added to the precursor and then subjected to heating in order to chemically activate carbon-based materials; the chemical activating agents that are mainly used are: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,<sup>25</sup> ZnCl<sub>2</sub>,<sup>26</sup> K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,<sup>27</sup> HNO<sub>3</sub>,<sup>28</sup> and KOH.<sup>29</sup> Among the aforementioned chemical reagents, the chemical activation with KOH is one of the most viable options to obtain a well-developed porosity.<sup>30</sup> In addition, active functional groups are produced on the surface of activated carbon.<sup>31</sup> Many studies have shown the benefits of chemical activation of carbon-based materials with KOH. For instance, Ding and Liu,<sup>32</sup> prepared a KOH-activated carbon adsorbent using marine biomass for CO<sub>2</sub> capture, exhibiting a maximum CO<sub>2</sub> adsorption capacity of 0.52 mmol g<sup>-1</sup> at 25 °C. In another study, by Chomiak *et al.*<sup>33</sup> a microporous activated carbon was prepared via KOH activation, from walnut shell, obtaining a surface area of 2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and pore volume of 0.82 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, which showed a CO<sub>2</sub> adsorption capacity of 7.2 mmol g<sup>-1</sup> at 0 °C and 1 bar. These results indicate that, in addition to high surface area and pore volume, microporosity is one of the main factors for efficient CO<sub>2</sub> capture. In this





regard, after obtaining the carbon-based adsorbent materials with improved physicochemical characteristics, is important studied the kinetic CO<sub>2</sub> adsorption behavior for the design of the adsorption system.

Therefore, the main objective of the present study was to determine the kinetics parameters of the CO<sub>2</sub> adsorption behaviour in a new microporous adsorbent that was prepared, by chemical activation with KOH, from the natural rice husk. All the experimental data were analyzed taking into account some models reported in the specialized literature.

## Experimental

### Materials

Natural rice husk was used as a precursor material, which was collected in Cuernavaca, Morelos, México. The analytical-grade reagents used were potassium hydroxide (Merck ACS  $\geq 86\%$  purity, Darmstadt, Germany) and hydrochloric acid (J.T. Baker ACS  $\geq 37\%$  purity, Mexico City, Mexico) without further purification. Also, distilled water was utilized throughout the experimental processes. All gases used in this study were supplied by Infra Mexico, with the following specifications: ultra-dry carbon dioxide ( $\geq 99.98\%$  purity), helium ( $\geq 99.9\%$  purity) and nitrogen ( $\geq 99.9\%$  purity).

### Activated carbon preparation

Activated carbon was prepared from natural rice husk, by carbonization. First, the rice husk was washed with abundant distilled water and dried on a stove at 100 °C for 2 h. Afterwards, it was crushed and sieved with 60 mesh. Subsequently, the carbonized material was obtained. A significant amount of the washed and sieved rice husk was placed in a 50-ml porcelain crucible



and calcined at 600 °C in a muffle furnace for 1 h under atmospheric conditions. The carbonized material derived from rice husk was identified as *CRH-600* and was stored. The *CRH-600* was impregnated with KOH at a mass ratio of 1:3 and stirred for 2 h at room temperature. After impregnation, the mixture was evaporated and then dried at 110 °C for 18 h with the purpose of removing excessive moisture supplied by the solution. The chemical activation process was carried out at 600 °C in a muffle furnace for 1 h. The resulting material was washed with HCl 10% (v v<sup>-1</sup>) and an abundant amount of distilled water several times until a pH of 6.0-7.0 was reached in order to achieve the complete removal of impurities. Finally, the resulting carbon material was dried at 110 °C for 18 h and was identified as *CRHKOH1-3*.

#### Adsorbent characterization

The solid adsorbent used in this study was systematically characterized by using different analytical methods. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area, mean pore diameter, total pore volume and the adsorption-desorption isotherm of the prepared *CRHKOH1-3* sample was determined by N<sub>2</sub>-physisoption measurements at 77 K on a BELSORP-max volumetric adsorption analyzer from BEL Japan, Inc. Additionally, the distribution of pore size was determined via the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method. For these determinations, the sample was previously outgassed under N<sub>2</sub> gas flux at 573 K for 2 h before the measurements were carried out. The morphology study of the *CRHKOH1-3* particle sample was carried out via scanning electron microscopy (SEM) using the JEOL JSM-5900LV model. For this analysis, the sample was first sprinkled on metallic supports and covered with gold for 120 s, using the cation-sputtering AJA ATC 1500 model and a Denton Vacuum Desk II platter. The semi-quantitative chemical composition of the material was determined using the energy dispersive X-Ray spectrum analysis (EDS) and an Oxford 7279 microprocessor coupled to the scanning



electron microscope. For this purpose, the sample was mounted on adhesive aluminum tape and the analysis was performed in three zones of the respective sample with a 500X magnification. The carbon structure was measured by using a D8 Discover Bruker X-ray (XRD) diffractometer employing  $CuK_{\alpha}$  radiation with a wavelength of 1.5406 nm, operated at 35 kV, a sweep rate of  $0.04^{\circ} s^{-1}$  for its lattice parameter and with an angular sweep interval of  $10-80^{\circ}$  and a  $2\theta$  scale.

### CO<sub>2</sub> adsorption performance

CO<sub>2</sub> adsorption performance evaluation of the prepared CRHKOH1-3 was studied through adsorption experiments of CO<sub>2</sub> using a 50 mL-capacity Parr 4592 stainless-steel pressure reactor coupled to a temperature-controlled system. Approximately, 6 mg of the microporous CRHKOH1-3 adsorbent was exposed to a high-purity (99.98%) dry CO<sub>2</sub> flow for different adsorption times, different adsorption temperatures and different adsorption pressures. Prior to the CO<sub>2</sub> adsorption tests, each porous CRHKOH1-3 sample was degassed at 400 °C for 20 min to remove the impurities adsorbed from the environment. To measure the CO<sub>2</sub> adsorption capacity, thermogravimetric analysis was performed using a TGA calorimeter analyzer (TA Instruments SDT Q600), coupled with a mass spectrum analyzer (TA Instruments, LLC). In this analysis, a ~5 mg CRHKOH1-3 sample was charged in a ceramic cell and heated from 25 °C to 800 °C at a heating rate of 25 °C min<sup>-1</sup> in an inert helium atmosphere (100 mL min<sup>-1</sup>). The number of millimoles of CO<sub>2</sub> captured per gram of adsorbent (mmol g<sup>-1</sup>) was calculated from the TGA calcination profile, based on the weight loss of CO<sub>2</sub> in the material.

### CO<sub>2</sub> adsorption kinetic models

The adsorption kinetics describe the adsorption rate of the adsorbate, which governs the residence time of the adsorption reaction. The rate at which adsorption occurs is therefore of paramount importance in the design of an appropriate adsorption system, and thus,



understanding the kinetics of adsorption is vital in capturing CO<sub>2</sub> because it provides essential information on possible speed control steps (e.g., chemical reaction, diffusion control and mass transfer). Therefore, one of the main characteristics that define the adsorption efficiency are kinetics. According to the specialized literature, several kinetic models can be used to express the kinetics of the adsorption processes. Among these kinetic models, the pseudo-first order Lagergren model,<sup>34</sup> pseudo-second order model<sup>35</sup> and Elovich model<sup>36</sup> are the most-used because they can easily describe the adsorption.

The pseudo-first order kinetic model is able to represent the reversible interactions between a gas and solid surfaces, predicting the CO<sub>2</sub> physisorption on physical adsorbents such as activated carbons. This model assumes that the rate of gas adsorption is proportional to the number of available free active sites on the adsorbent surface. The Lagergren pseudo-first order rate non-linear equation for the boundary conditions  $q_t = 0$  at  $t = 0$  and  $q_t = q_e$  at  $t = t_\infty$  is expressed as equation 1.<sup>37</sup>

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (1)$$

where  $q_e$  (mmol g<sup>-1</sup>) and  $q_t$  (mmol g<sup>-1</sup>) are the CO<sub>2</sub> adsorption capacities at equilibrium and at a given time (min), respectively, and  $k_1$  (1 min<sup>-1</sup>) is the pseudo-first order rate constant.

The pseudo-second order model assumes that the interactions between the gas and the surface of the adsorbent is caused by the strong binding of gas to the surface of the adsorbent (chemical interactions), so it is favorable to predict the CO<sub>2</sub> chemisorption on the adsorbents. This model assumes the linear relationship between the CO<sub>2</sub> adsorption rate and the square of the number



of unoccupied adsorption sites.<sup>38</sup> The pseudo-second order rate non-linear equation for the boundary conditions of  $q_t = 0$  at  $t = 0$ , and  $q_t = q_e$  at  $t = t_\infty$  is expressed as equation 2.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2)$$

where  $q_e$  (mmol g<sup>-1</sup>) and  $q_t$  (mmol g<sup>-1</sup>) are the CO<sub>2</sub> adsorption capacities at equilibrium and at a given time (min), respectively, and  $k_2$  (g mmol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) is the pseudo-second order rate constant.

The Elovich model describes the kinetics of a highly-heterogeneous chemisorption of gases on solid surfaces. The Elovich non-linear equation is expressed as equation 3.<sup>39</sup>

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3)$$

where  $q_t$  (mmol g<sup>-1</sup>) is the CO<sub>2</sub> adsorption capacity at a given time (min), the parameter  $\alpha$  (mmol g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) is the initial adsorption rate and  $\beta$  (mmol g<sup>-1</sup>) is the adsorption constant.

The intraparticle diffusion model is also used to gain insight into the adsorption process mechanism and was described by Weber and Morris,<sup>40</sup> considering that the as-prepared adsorbent is highly porous or composed of narrow pores. The adsorption of the adsorbate by the adsorbent varies almost proportionally with the square root of the contact time. The intraparticle diffusion model non-linear equation is expressed as equation 4.

$$q_t = k_{ip} t^{0.5} + C \quad (4)$$

where  $q_t$  (mmol g<sup>-1</sup>) is the CO<sub>2</sub> adsorption capacity CO<sub>2</sub> at a given time (min),  $k_{ip}$  (mmol g<sup>-1</sup> min<sup>0.5-1</sup>) is the intraparticle rate constant and  $C$  is the intercept which is associated with the boundary layer thickness. The intraparticle diffusion rate constant is calculated by linear plotting of ( $q_t$ ) vs ( $t^{0.5}$ ), in which  $k_{ip}$  and  $C$  are the slope and intercept, respectively.<sup>41</sup>



In the present research, these four kinetic models were used to describe the CO<sub>2</sub> adsorption kinetic rates behavior of microporous CRHKOH1-3 adsorbent prepared via chemical activation with KOH. The kinetic model parameters were evaluated via the non-linear curve fit method of the adsorption equilibrium data, using the OriginPro 8.0 software. Each kinetic model's conformity to the experimental data was determined via the correlation coefficients ( $R^2$ ). These coefficients were obtained fitting the non-linear models and by the error percent (Error %), which is based on the normal standard deviation that was calculated by equation 5.<sup>42</sup>

$$Error(\%) = \sqrt{\frac{\sum[(q_{t(exp)} - q_{t(cal)})/q_{t(exp)}]^2}{N-1}} \times 100 \quad (5)$$

where  $q_{t(ex)}$  and  $q_{t(cal)}$  (mmol g<sup>-1</sup>) are the experimental and calculated CO<sub>2</sub> adsorption capacities at a given time (min), respectively, and  $N$  is the experimental data point.

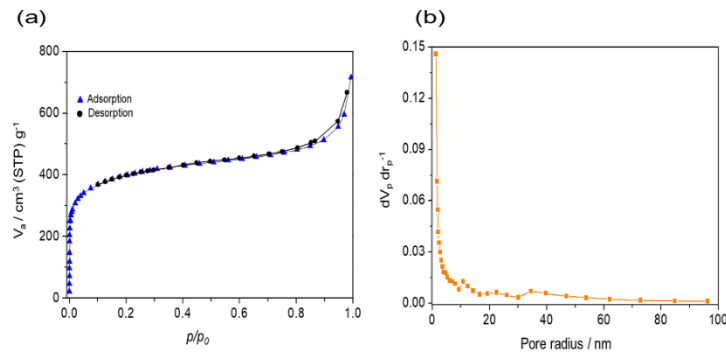
## Results and discussion

### Adsorbent characterization

#### Textural analysis

Figure 1 shows the N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherm and the corresponding pore size distribution of the studied adsorbent. Based on Figure 1a, the isotherm shape corresponds to type IV, due to the H<sub>3</sub>-type hysteresis loop, as is classified by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), which indicates the presence of mesopores in CRHKOH1-3. This result is consistent with the average pore size of 2.42 nm, obtained from the distribution curve that is shown in Figure 1b, which was determined by the BJH method and complies with what is established by the IUPAC, with a pore size within the range of 2-50 nm for mesoporous materials. Moreover, a large BET-specific surface area was obtained for CRHKOH1-3, of 1384.40 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, and total pore volume of 1.0854 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, which implies the formation of well-

developed porosity via the KOH chemical activation.<sup>43</sup> These improved textural properties would be expected to play a significant role in the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the CRHKOH1-3 sample.

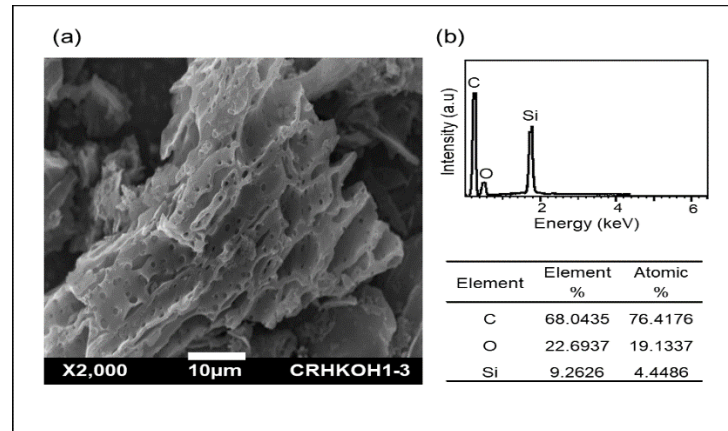


**Figure 1.** (a) Nitrogen sorption isotherm at 77 K and (b) pore size distribution curve by the BJH method of the CRHKOH1-3 adsorbent.

#### Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

The SEM micrograph of the prepared CRHKOH1-3 powders and elemental composition (EDS) are shown in Figure 2. It shows a micrograph at 2000X magnification, in which it can be seen that this adsorbent is characterized by the presence of bulky, rough and irregular particles of different sizes, smaller than 50  $\mu\text{m}$ . It also exhibits a structure with abundant pores (Figure 2a). According to Singh *et al.*,<sup>44</sup> the well-developed porosity in an activated carbon may be due to a large volume of gases escaping from the surface of carbonaceous material during the KOH activation process, just as it happened in our prepared adsorbent. Therefore, this porous structure should benefit the adsorption capacity of CO<sub>2</sub>, due to the facilitation of the transport process of CO<sub>2</sub> molecules towards active sites. The EDS analysis result only confirmed the presence of carbon, oxygen and silicon elements in this sample (Figure 2b). This result indicates that the adsorbent is rich in carbon content, which enhances the CO<sub>2</sub> adsorption capacity due to Van der

Waals forces.<sup>45</sup> On the other hand, the oxygen content may be attributed to gasification reactions and the formation of oxygeneous structures during the activation process with KOH.<sup>46</sup>

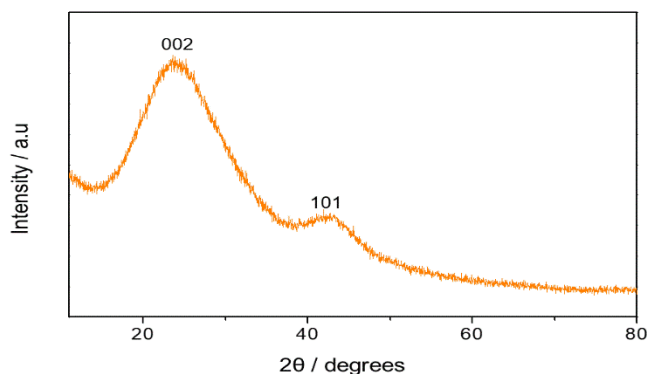


**Figure 2.** (a) SEM micrograph and (b) EDS study of the CRHKOH1-3 adsorbent.

#### XRD analysis

Figure 3 shows the X-ray diffraction (XRD) pattern of the CRHKOH1-3 sample. Two broad diffraction peaks can be observed, with the  $2\theta$  values at  $24.12^\circ$  and  $43.04^\circ$ , that correspond to the (002) and (101) planes, respectively, and are attributed to the characteristic structure of activated carbons.<sup>47</sup> According to Okamura *et al.*,<sup>48</sup> the intense peak in the  $10^\circ$ - $30^\circ$  range is assigned to an amorphous nature and the weaker diffraction peak in the  $35^\circ$ - $50^\circ$  range shows the presence of graphitic carbon in the chemically-activated adsorbent.

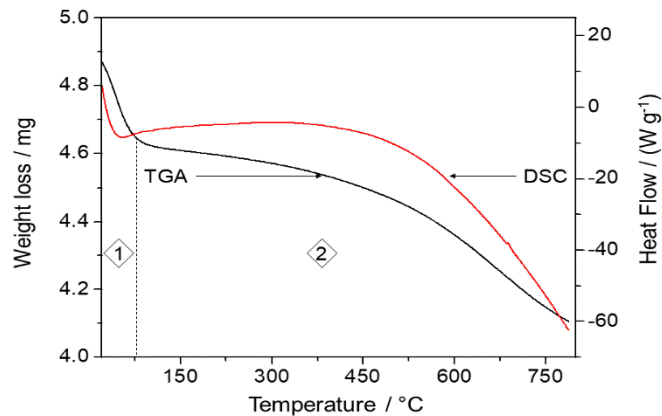




**Figure 3.** XRD pattern of the CRHKOH1-3 adsorbent.

### CO<sub>2</sub> adsorption performance

The thermal gravimetric analysis (TGA) allowed the determination of the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the adsorbent prepared, which was measured by the weight loss in the CRHKOH1-3 sample. Figure 4 shows the thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry (TGA-DSC) thermograms of the CO<sub>2</sub> adsorption on CRHKOH1-3 at 25 °C, 1 atm, and 30 min of equilibrium time. At the first stage, the observed DSC thermogram showed an endothermic peak at 53.53 °C, attributed to the loss of physically-adsorbed water<sup>49</sup> and that corresponded to 5.10% of the weight loss. In stage 2, an exothermic broad peak was observed, that starts at 67.19 °C and is associated with the carbonaceous material (CO<sub>2</sub>) desorption.<sup>50</sup> Later, a thermal stability was observed. Thus, a maximum CO<sub>2</sub> adsorption capacity of 2.5382 mmol g<sup>-1</sup> was obtained for CRHKOH1-3.

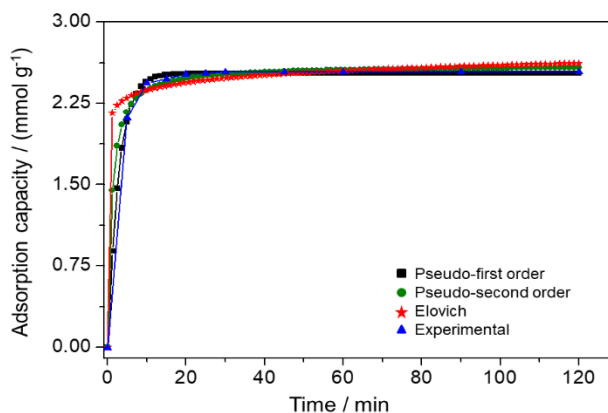


**Figure 4.** Thermal gravimetric analysis and differential scanning calorimetry (TGA-DSC) curves.

#### CO<sub>2</sub> adsorption kinetic models

The kinetic models that were used to carry out the adsorption kinetic studies of the experimental data were described in the experimental section. Figure 5 shows the effect of CO<sub>2</sub> adsorption contact time on the CRHKOH1-3 adsorbent and the corresponding profiles of the non-linear fits of pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich models at 25 °C and atmospheric pressure. As revealed in Figure 5, there is rapid adsorption in the first 15 min. After 15 min, the capacity of the adsorbent experiences a minimal increase, because most of the active sites were initially occupied and mesopores began to saturate, generating resistance to the diffusion of CO<sub>2</sub> molecules in the adsorbent,<sup>51</sup> so the equilibrium was reached at 30 min, presenting an adsorption capacity of 2.5382 mmol g<sup>-1</sup>. The obtained kinetic parameters for the studied models at 25 °C and their correlation coefficients ( $R^2$ ) and associated error% values are shown in Table 1. Figure 5 shows that the pseudo-first order kinetic model exhibited a good correlation throughout with the experimental data in the entire adsorption range studied, thus representing the most accurate model for describing the CO<sub>2</sub> adsorption kinetics of the CRHKOH1-3 adsorbent. This result

was corroborated with the obtained value of  $R^2$  (0.9995) and error percentage (6.3114) for the pseudo-first order model, in comparison with the values obtained for the others models, which respect the following order: pseudo-first order > pseudo-second order > Elovich > intraparticle diffusion. Also,  $\text{CO}_2$  adsorption capacity, calculated by the pseudo-first order model ( $2.5273 \text{ mmol g}^{-1}$ ), has a better agreement with the  $\text{CO}_2$  adsorption capacity obtained experimentally. Although the pseudo-second order and Elovich models have high correlation, it is observed that both models overestimate the  $\text{CO}_2$  adsorption capacity for about the first 7 min, then underestimate until about 45 min, so there are values of  $\text{CO}_2$  adsorption capacity in the equilibrium lower than the experimental one, and finally an overestimation occurs up to 120 min. Therefore, as the pseudo-first order equation fits the entire  $\text{CO}_2$  adsorption range of CRHKOH1-3, it follows simple first order kinetics that describe the  $\text{CO}_2$  adsorption behavior better on physical adsorbents. According to Goel *et al.*,<sup>52</sup> the adsorption rate in the entire range is controlled by physisorption; that is to say, the rate of diffusion of  $\text{CO}_2$  into the CRHKOH1-3 surface is faster than the occurrence of a chemical reaction.



**Figure 5.** Experimental data fitting by non-linear method for  $\text{CO}_2$  adsorption of the 3 kinetic models at  $25^\circ\text{C}$ .

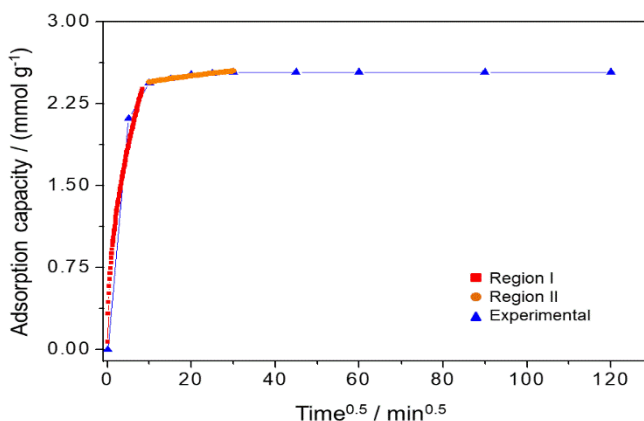
**Table 1.** Kinetic model parameters at 25 °C for CO<sub>2</sub> adsorption on CRHKOH1-3

Model	Parameter	Value
Pseudo-first order	$k_1 / \text{min}^{-1}$	0.3581
	$q_e / (\text{mmol g}^{-1})$	2.5273
	$R^2$	0.9995
	$Error\%$	6.3114
Pseudo-second order	$k_2 / (\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1})$	0.3975
	$q_e / (\text{mmol g}^{-1})$	2.6020
	$R^2$	0.9969
	$Error\%$	8.0722
Elovich	$\alpha / (\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1})$	2.0821E8
	$\beta / (\text{mmol g}^{-1})$	10.0130
	$R^2$	0.9869
	$Error\%$	6.0261
Intraparticle diffusion		
Region I ( $0 > t < 10 \text{ min}$ )	$q_e / (\text{mmol g}^{-1})$	2.6126
	$k_{ip1} / (\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{0.5-1})$	0.8034
	$R^2$	0.9451
	$Error\%$	17.3856
Region II ( $10 > t < 30 \text{ min}$ )	$q_e / (\text{mmol g}^{-1})$	2.5474
	$k_{ip2} / (\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{0.5-1})$	0.0440
	$R^2$	0.9278
	$Error\%$	2.7281

In order to investigate the global mechanism of CO<sub>2</sub> adsorption on the CRHKOH1-3 adsorbent, a kinetic model of intraparticle diffusion was considered, with the aim of understanding the transport of CO<sub>2</sub> molecules from the exterior surface to the pores of CRHKOH1-3. According to specialized literature, there are five main mechanisms of mass transport in porous solids: CO<sub>2</sub>



external diffusion, film diffusion, pore diffusion, intraparticle diffusion and surface adhesion.<sup>53</sup> If the intraparticle diffusion plotting is a straight line that passes through the origin, the intraparticle diffusion solely controls the CO<sub>2</sub> adsorption process, and if the plotting is multilinear, it indicates that other processes also have the important role in the CO<sub>2</sub> adsorption process. The linear portion, with a higher slope, indicates the rate of CO<sub>2</sub> adsorption and a linear portion, with a low slope, corresponds to the rate-limiting step. Figure 6 shows the Weber-Morris linear plot for CO<sub>2</sub> adsorption on CRHKOH1-3 at 25 °C and 1 atm pressure, and it is observed that the plot is not linear over the CO<sub>2</sub> adsorption range, exhibiting multilinearity, revealing the existence of three successive steps for CO<sub>2</sub> adsorption on CRHKOH1-3. According to Loganathan *et al.*,<sup>54</sup> this multilinearity can occur mainly in three regions: the initial region describes to the diffusion of CO<sub>2</sub> through the bulk gas phase to the external surface of the adsorbent and is correlated to the boundary layer diffusion of CO<sub>2</sub>; the second region is attributed the gradual adsorption stage, where the intraparticle diffusion takes place; the third region is attributed to the final equilibrium stage, at which the intraparticle diffusion starts to slow down, due to saturation of active sites of the adsorbent. According to the obtained results, in no region did the straight-line pass through the origin, indicating that the intraparticle diffusion it is not the only step of rate control of the CO<sub>2</sub> adsorption on CRHKOH1-3. It was also observed that the adsorption rate was initially fast in the first 10 min and was controlled by boundary layer diffusion of CO<sub>2</sub>. After, in the second linear portion, the intraparticle diffusion took place until equilibrium was reached at 30 min and finally, the rate was controlled by the surface reaction.



**Figure 6.** Plot of the intraparticle diffusion model for CO<sub>2</sub> capture at 25 °C.

## Conclusions

The CO<sub>2</sub> adsorption behavior on a microporous KOH-activated carbon adsorbent was studied, obtaining a maximum CO<sub>2</sub> adsorption capacity of 2.5382 mmol g<sup>-1</sup> at 25 °C and ambient pressure. The results showed that the experimental adsorption data was well-fitted with the pseudo-first order kinetic model, which indicated the presence of physical CO<sub>2</sub> adsorption on the CRHKOH1-3 adsorbent. Therefore, this potential carbon-based adsorbent can be used for the efficient capture of CO<sub>2</sub>.

## Acknowledgments

The authors are grateful to the National Institute of Nuclear Research (ININ), México, for financial support through project [CB-006]. Likewise, thanks to National Council for Science and Technology (CONACyT) for the research grants of the postgraduate program.

## References

1. Zheng, W. T.; Huang, K.; Dai, S.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *290*, 109653.



2. Bozzano, G.; Manenti, F.; *Prog. Energy Combust. Sci.* **2016**, *56*, 105.
3. Chen, C.; Zhang, S.; Row, K. H.; Ahn, W. S.; *J. Energy Chem.* **2017**, *26*, 880.
4. Billo, T.; Shown, I.; Anbalagan, A. K.; Effendi, T. A.; Sabbah, A.; Fu, F. Y.; Chu, C. M.; Woon, W. Y.; Chen, R. S.; Lee, C. H.; Chen K. H.; Chen, L. C.; *Nano Energy* **2020**, *72*, 104717.
5. Song, C.; Liu, Q.; Deng, S.; Li, H.; Kitamura, Y.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**, *101*, 278.
6. Castelo-Quibén, J.; Abdelwahab, A.; Pérez-Cadenas, M.; Morales-Torres, S.; Maldonado-Hódar, F. J.; Carrasco-Marín, F.; Pérez-Cadenas, A. F.; *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2018**, *24*, 249.
7. Gouveia, L. G. T.; Agustini, C. B.; Perez-Lopez, O. W.; Gutterres, M.; *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 103823.
8. Huang, C. L.; Wang, P. Y.; Li, Y. Y.; *Chem. Eng. J.* **2020**, *395*, 125031.
9. Garip, M.; Gizli, N.; *J. Mol. Liq.* **2020**, *310*, 113227.
10. Chen, S. J.; Zhu, M.; Fu, Y.; Huang, Y. X.; Tao, Z. C.; Li, W. L.; *Appl. Energy* **2017**, *191*, 98.
11. Saisuwanisiri, P.; Worathanakul, P.; *Mater. Today: Proc.* **2019**, *17*, 1465.
12. Muriithi, G. N.; Petrik, L. F.; Doucet, F. J.; *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2020**, *36*, 230.
13. Chang, C. W.; Kao, Y. H.; Shen, P. H.; Kang, P. C.; Wang, C. Y.; *J. Hazard. Mater.* **2020**, *400*, 122974.
14. Bavykina, A. V.; Rozhko, E.; Goesten, M. G.; Wezendonk, T.; Seoane, B.; Kapteijn, F.; Makkee, M.; Gascon, J.; *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2173.
15. Xue, C.; Feng, L.; Zhu, H.; Huang, R.; Wang, E.; Du, X.; Du, X.; Liu, G.; Hao, X.; Li, K.; *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2019**, *34*, 292.
16. Ge, K.; Yu, Q.; Chen, S.; Shi, X.; Wang, J.; *Chem. Eng. J.* **2019**, *364*, 339.
17. Guo, Y.; Tan, C.; Sun, J.; Li, W.; Zhang, J.; Zhao, C.; *Chem. Eng. J.* **2019**, *381*, 122736.
18. Djeridi, W.; Ouederni, A.; Mansour, N. B.; Llewellyn, P. L.; Alyamani, A.; El Mir, L.; *Mater. Res. Bull.* **2016**, *73*, 139.
19. Ello, A. S.; de Souza, L. K. C.; Trokourey, A.; Jaroniec, M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *180*, 283.
20. Heidari, A.; Younesi, H.; Rashidi, A.; Ghoreyshi, A.; *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2014**, *45*, 588.



21. Wei, H.; Deng, S.; Hu, B.; Chen, Z.; Wang, B.; Huang, J.; Yu, G.; *ChemSusChem* **2012**, *5*, 2360.
22. Li, M.; Xiao, R.; *Fuel Process. Technol.* **2019**, *186*, 39.
23. Correia, L. B.; Fiuza, R. A.; de Andrade, R. C.; Andrade, H. M. C.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *131*, 586.
24. Elmouwahidi, A.; Zapata-Benabithé, Z.; Carrasco-Marín, F.; Moreno-Castilla, C.; *Bioresour. Technol.* **2012**, *111*, 190.
25. Oginni, O.; Singh, K.; Oporto, G.; Dawson-Andoh, B.; McDonald, L.; Sabolsky, E.; *Bioresource Technol. Reports* **2019**, *8*, 100307.
26. Kumar, A.; Jena, H. M.; *Process Saf. Environ. Prot.* **2017**, *109*, 71.
27. Kim, M. J.; Choi, S. W.; Kim, H.; Mun, S.; Lee, K. B., *Chem. Eng. J.* **2020**, *397*, 125404.
28. Ternero-Hidalgo, J. J.; Rosas, J. M.; Palomo, J.; Valero-Romero, M. J.; Rodríguez-Mirasol, J.; Cordero, T.; *Carbon* **2016**, *101*, 419.
29. Mistar, E. M.; Alfatah, T.; Supardan, M. D.; *J. Mater. Res. Technol.* **2020**, *9*, 6286.
30. Deng, S.; Hu, B.; Chen, T.; Wang, B.; Huang, J., Wang, Y.; Yu, G.; *Adsorption* **2015**, *21*, 133.
31. Li, S.; Han, K.; Li, J.; Li, M.; Lu, C.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *243*, 300.
32. Ding, S.; Liu, Y.; *Fuel* **2020**, *260*, 116382.
33. Chomiak, K.; Gryglewicz, S.; Kierzek, K.; Machnikowski, J.; *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2017**, *21*, 443.
34. Lagergren, S.; *Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handl.* **1898**, *24*, 39.
35. Ho, Y. S.; McKay G.; *Process Biochem.* **1999**, *34*, 65.
36. Low, M. J. D.; *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 312.
37. Ammendola, P.; Raganati, F.; Chirone, R.; *Chem. Eng. J.* **2017**, *322*, 313.
38. Singh, J.; Bhunia, H.; Basu, S.; *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2018**, *89*, 150.
39. Acevedo, B.; Barriocanal, C.; Lupul, I.; Gryglewicz, G. *Fuel* **2015**, *151*, 83.
40. Weber, W. J.; Morris, J. C.; *J. Sanit. Eng. Div.* **1963**, *89*, 60.
41. Sharma, P.; Das, M. R.; *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *58*, 158.
42. Bedin, K. C.; Martins, A. C.; Cazetta, A. L.; Pezoti, O.; Almeida, V. C.; *Chem. Eng. J.* **2016**, *286*, 479.
43. Yuan, B.; Wang, J.; Chen, Y.; Wu, X.; Luo, H.; Deng, S.; *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 2276.
44. Singh, G.; Kim, I. Y.; Lakhi, K. S.; Srivastava, P.; Naidu, R.; Vinu, A.; *Carbon* **2017**, *116*,





455.

45. Singh, V. K.; Kumar, E. A.; *Appl. Therm. Eng.* **2016**, *97*, 86.
46. Correa, C. R.; Otto, T.; Kruse, A.; *Biomass Bioenerg.* **2017**, *97*, 64.
47. Li, Z. J.; Zhang, W. Y.; Li, Y. C.; *Chem. Eng. J.* **2017**, *334*, 854.
48. Okamura, M.; Takagaki, A.; Toda, M.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Tatsumi, T.; Hara, M.; Hayashi, S.; *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3045.
49. **Ahmed**, M. B.; Johir, M. A. H.; Zhou, J. L.; Ngo, H. H.; Nghiem, L. D.; Richardson, C.; Moni, M. A.; Bryant, M. R.; *J. Clean. Prod.* **2019**, *225*, 413.
50. Gutiérrez-Bonilla, E.; Granados-Correa, F.; Sánchez-Mendianta, V.; Morales-Luckie, R.A.; *J. Environ. Sci.* **2017**, *57*, 428.
51. Tiwari, D.; Goel, C.; Bhunia, H.; Bajpai, P. K.; *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *181*, 122.
52. Goel, C.; Kaur, H.; Bhunia, H.; Bajpai, P. K.; *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2016**, *16*, 63.
53. Kudahi, S. N.; Noorpoor, A. R.; Mahmoodi, N. M.; *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2017**, *21*, 29.
54. Loganathan, S.; Tikmani, M.; Edubilli, S.; Mishra, A.; Ghoshal, A. K.; *Chem. Eng. J.* **2014**, *256*, 8.

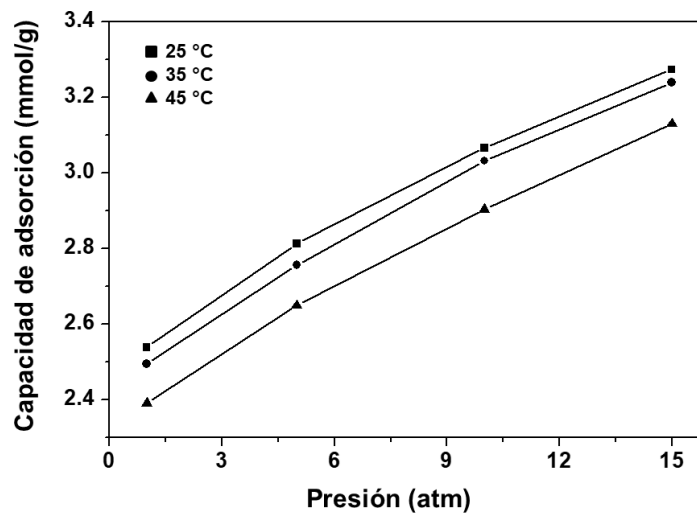


## 4.2. RESULTADOS NO PUBLICADOS

A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos que no se han considerado para publicación, los cuales corresponden al estudio de equilibrio, termodinámico y a la reactivación química empleando soluciones de nitrato de magnesio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) o urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), del carbón activado químicamente con KOH preparado con las condiciones óptimas de activación (CRHKOH1-3).

### 4.2.1. Estudio de equilibrio de adsorción de $\text{CO}_2$

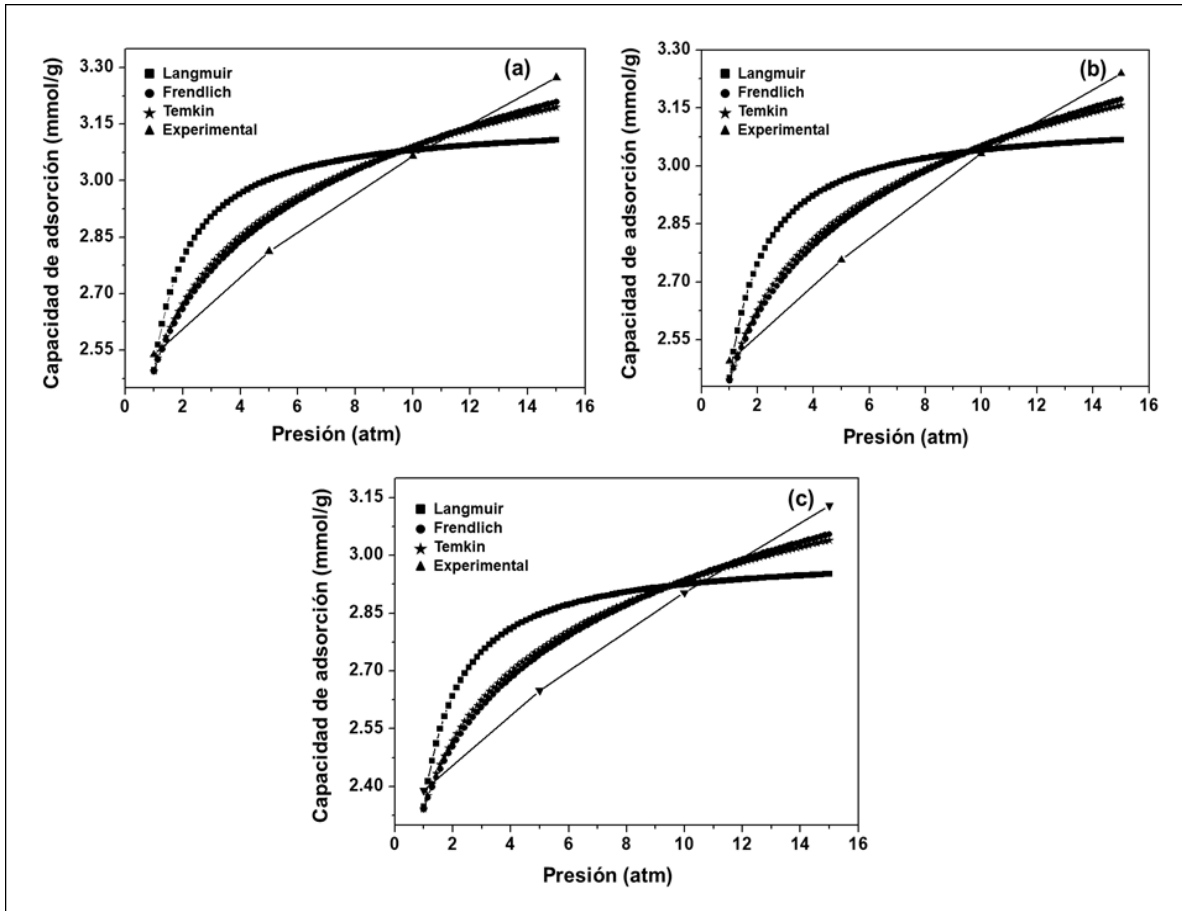
Las isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  obtenidas a 25 °C, 35 °C y 45 °C para CRHKOH1-3 se muestran en la Figura 20. Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  incrementa con el aumento de la  $P_{\text{CO}_2}$ , debido a que la  $P_{\text{CO}_2}$  es la fuerza impulsora termodinámica del proceso de adsorción (Ammendola *et al.*, 2017). Por el contrario, se observó una reducción de la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  cuando se aumentó la temperatura. En particular, la capacidad de adsorción obtenida a 45 °C y 1 atm (2.3903 mmol/g) disminuyó aproximadamente un 6%, en comparación con la capacidad de adsorción obtenida a 25 °C y 1 atm. Por lo tanto, estos resultados indican la naturaleza exotérmica del proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$ , ya que al incrementar la temperatura el  $\text{CO}_2$  adsorbido en CRHKOH1-3 tiene suficiente energía para superar las fuerzas de atracción de van der Waals ejercidas por la superficie de CRHKOH1-3 y migrar de nuevo a la fase gaseosa (Zhou *et al.*, 2012).



**Figura 20.** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 25 °C, 35 °C y 45 °C y presiones de hasta 15 atm.

Por otra parte, los datos de equilibrio de la adsorción de CO<sub>2</sub> en CRHKOH1-3 se ajustaron mediante regresión no lineal utilizando los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin (Figura 21). Los resultados de los parámetros de los modelos,  $R^2$  y % de error se muestran en la Tabla 4. La ecuación de Freundlich se ajusta mejor a los datos, mostrando una buena concordancia con las isotermas experimentales de adsorción de CO<sub>2</sub>. Estos resultados se confirmaron con  $R^2 = 0.9315, 0.9195$  y  $0.9128$  a 25 °C, 35 °C y 45 °C, respectivamente, y el menor porcentaje de error (Tabla 4). El modelo de isoterma de Freundlich sugiere que la superficie CRHKOH1-3 exhibe una distribución no uniforme de la energía de adsorción, es decir que es heterogénea. Además, los valores de  $K_F$  (Tabla 4) disminuyen con el incremento de la temperatura, lo cual implica que el proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> es favorable a bajas temperaturas, confirmándose que la adsorción de CO<sub>2</sub> en CRHKOH1-3 es un proceso exotérmico con  $n > 1$ , lo que indica que la adsorción de CO<sub>2</sub> en CRHKOH1-3 es mediante fisisorción y es favorable. Estos resultados concuerdan con diferentes trabajos reportados en la literatura sobre adsorción de CO<sub>2</sub> con carbones activados (Adelodun *et al.*, 2016).

**Figura 21.** Ajuste de datos experimentales para la adsorción de CO<sub>2</sub> de los 3 modelos a (a) 25 °C; (b) 35 °C y (c) 45 °C.



**Tabla 4.** Parámetros del modelo de isoterma a diferentes temperaturas para la adsorción de CO<sub>2</sub> en CRHKOH1-3

Modelo	Parámetros	Temperatura (°C)		
		25	35	45
Langmuir	$q_m / (\text{mmol/g})$	3.1623	3.1237	3.0068
	$K_L / (1/\text{atm})$	3.7612	3.6483	3.5613
	$R^2$	0.6757	0.6512	0.6410
	Error%	4.9738	5.3678	5.5670
Freundlich	$K_F / (\text{mmol/g atm}^{1/n})$	2.4940	2.4451	2.3404
	$n$	10.7501	10.4075	10.1715
	$1/n$	0.0930	0.0961	0.0983
	$R^2$	0.9315	0.9195	0.9128
Temkin	Error%	2.3501	2.6615	2.8044
	$K_T / (1/\text{atm})$	1.55E4	1.12E4	8.95E3
	$b_T / (\text{kJ/mol})$	9.5869	9.7626	10.2720
	$R^2$	0.9094	0.8950	0.8869
	Error%	2.6796	3.0115	3.1653

El modelo de Temkin tuvo buenos valores de  $R^2$  y % de error, corroborando una superficie de CRHKOH1-3 energéticamente heterogénea. Además, la constante  $b_T$  mostró la energía de enlace de 10.2720 kJ/mol a 45 °C, implicando que las interacciones adsorbato-adsorbente son por adsorción física (Goel *et al.*, 2016). Por otro lado, el modelo de isoterma de Langmuir no es apropiado para la descripción de la adsorción de CO<sub>2</sub> en CRHKOH1-3 en este rango de presiones, ya que se obtuvo un valor de  $R^2$  bajo (0.6757) y un valor de % de error alto (4.9738%) a 25 °C. Asimismo, los parámetros de Langmuir  $q_m$  y  $K_L$  disminuyeron con el aumento de temperatura, corroborando un proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> de naturaleza exotérmica.



#### 4.2.2. Estudio termodinámico de adsorción de CO<sub>2</sub>

Los parámetros termodinámicos calculados a diferentes temperaturas, para la adsorción de CO<sub>2</sub> en CRHKOH1-3, se presentan en la Tabla 5. El valor de  $\Delta H^\circ$  (-2.1533 kJ/mol) indica adsorción física (< 20-40 kJ/mol) y su signo negativo confirma la naturaleza exotérmica del proceso de adsorción de CO<sub>2</sub>, debido a que la energía, en forma de calor, se libera al entorno durante el proceso de adsorción debido a que se forman nuevos enlaces (Singh y Kumar, 2016). El valor positivo de  $\Delta S^\circ$  (0.0037 kJ/mol K) confirma una mayor afinidad del CRHKOH1-3 para el CO<sub>2</sub> y una mejor aleatoriedad en la interfase sólido/gas. Zhou *et al.*, 2012, sugieren que esto se debe a que las moléculas de CO<sub>2</sub> pasan de una etapa aleatoria a una etapa ordenada en la superficie del adsorbente CRHKOH1-3, y el valor pequeño de  $\Delta S^\circ$  indicó que no hubo un cambio significativo en la entropía. El signo negativo de  $\Delta G^\circ$  (-3.2804 kJ/mol, -3.3182 kJ/mol y -3.3560 kJ/mol) a varias temperaturas indica espontaneidad, junto con la naturaleza favorable del proceso de adsorción, y se puede ver que el valor de  $\Delta G^\circ$  aumenta al aumentar la temperatura, lo que indica que la adsorción de CO<sub>2</sub> en el CRHKOH1-3 es preferible a una temperatura más baja (Tiwari *et al.*, 2018).

**Tabla 5.** Parámetros termodinámicos para la adsorción de CO<sub>2</sub> en CRHKOH1-3

Temperatura (K)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
298	-2.1533	0.0037	-3.2804
308			-3.3182
318			-3.3560

#### 4.2.3. Caracterización de los carbones reactivados químicamente

En la Tabla 6, se muestran las propiedades texturales de los materiales reactivados químicamente con urea (ACKOH-U) y nitrato de magnesio (ACKOH-MO), obtenidas mediante análisis de fisisorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

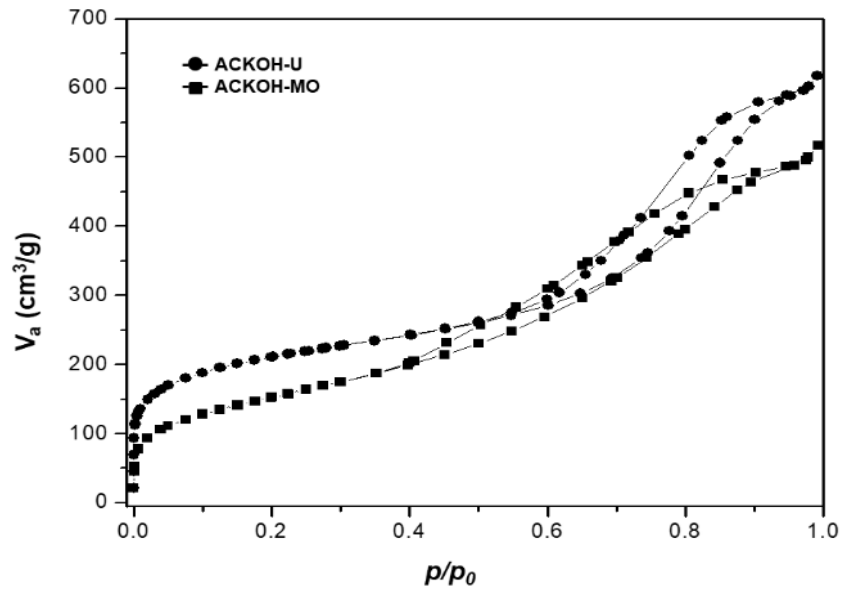
**Tabla 6.** Propiedades texturales obtenidas mediante mediciones de fisisorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los carbones reactivados químicamente con urea y nitrato de magnesio.

Muestras	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{Tp}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$*r_p$ (nm)
ACKOH-U	723.72	0.953	4.02
ACKOH-MO	548.40	0.796	1.64

\*Distribución de tamaño de poro por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

Se observó que el material reactivado químicamente con urea, es el que presenta una mayor área superficial y un volumen total de poro en comparación con la muestra reactivada químicamente con nitrato de magnesio. Los materiales reactivados químicamente presentaron propiedades texturales menores que las obtenidas con el carbón activado químicamente con KOH y de acuerdo con Boujibar *et al.*, 2018 esto se puede atribuir a la destrucción de paredes entre poros o al bloqueo de poros por las abundantes especies de nitrógeno introducidas en la modificación de la urea, así como a la obstrucción de poros con el MgO resultante de la reactivación química. Además, con el tamaño del diámetro de poro se observa una naturaleza mesoporosa de los materiales con tamaños de poro en el rango de 2 nm a 50 nm.

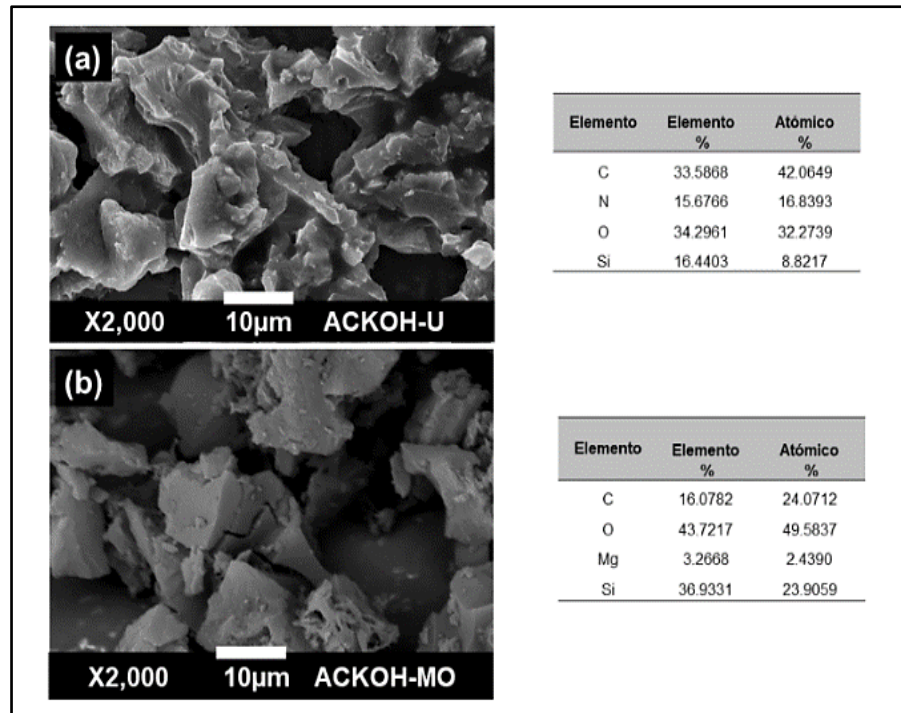
Por otra parte, en la Figura 22 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los carbones reactivados químicamente con urea y nitrato de magnesio (ACKOH-U y ACKOH-MO). De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, ambos materiales presentan isotermas tipo IV, indicando la presencia significativa de mesoporos a presiones relativas cercanas a 1. Además, se observa en ambos materiales un bucle de histéresis que de acuerdo con la clasificación de la IUPAC es de tipo H3, indicando la presencia de aglomerados de poros con una mesoporosidad bien desarrollada y poros en forma de hendidura.



**Figura 22.** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K de los carbones reactivados químicamente con urea (ACKOH-U) y nitrato de magnesio (ACKOH-MO).

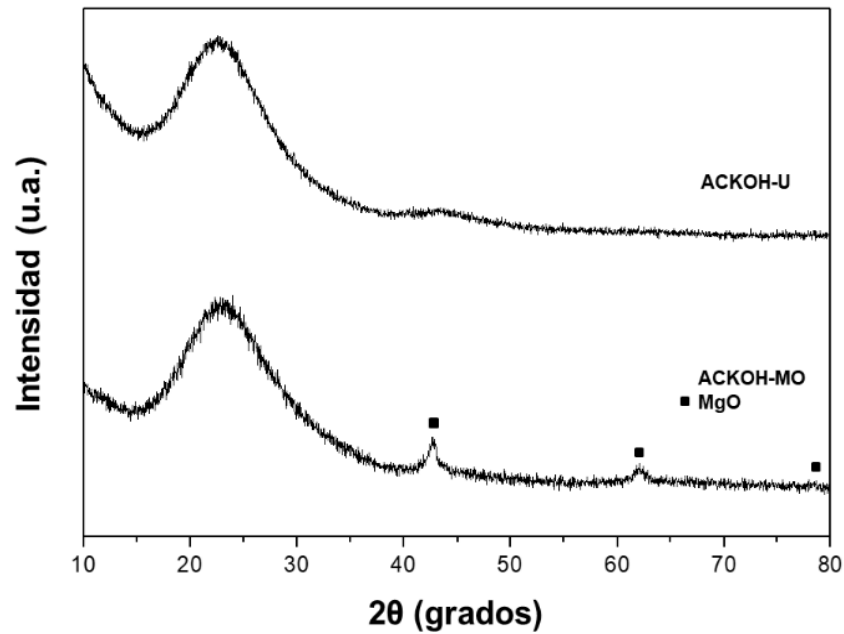
En cuanto a la morfología obtenida en la Figura 23 se muestran las micrografías de las muestras reactivadas químicamente (ACKOH-U y ACKOH-MO) obtenidas por MEB a 2000X y su análisis semicuantitativo elemental (EDS). Se observan partículas voluminosas lisas e irregulares de diferentes tamaños y menores a 30  $\mu m$ , en ambos materiales se observa una presencia insignificante de poros. Por otra parte, con el análisis EDS se detectaron en ambos materiales reactivados los elementos (%) de C, O y Si, además se observó la presencia de N y Mg para ACKOH-U y ACKOH-MO, respectivamente.





**Figura 23.** Micrografías a 2000X obtenidas por microscopía electrónica barrido (MEB) y análisis semicuantitativo elemental (EDS) de los carbones reactivados químicamente con: (a) urea y (b) nitrato de magnesio.

En la Figura 24 se muestran los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los materiales ACKOH-U y ACKOH-MO, en ambos materiales se observa la presencia de 2 reflexiones anchas, indicando una estructura amorfa característica de los carbones activados.



**Figura 24.** Difractogramas de rayos-X de los carbones reactivados químicamente con urea (ACKOH-U) y nitrato de magnesio (ACKOH-MO).

Sin embargo, en el material ACKOH-MO se detectaron adicionalmente tres picos de reflexión en los valores de  $2\theta$  a  $42.64^\circ$ ,  $62.11^\circ$  y  $78.68^\circ$  que al indexar fueron asignados a MgO confirmando la presencia de una estructura cubica de periclusa de acuerdo con las tarjetas encontradas en los archivos (JCPDS No 04-0829).



## DISCUSIÓN GENERAL

Es de gran importancia realizar acciones que permitan mitigar los efectos negativos provocados al ambiente y seres vivos derivados de diferentes factores; sin embargo, actualmente las emisiones atmosféricas de  $\text{CO}_2$  crecen de manera acelerada y descontrolada trayendo como consecuencia el aumento de los efectos adversos provocados por el calentamiento global.

En este contexto, se realizó un estudio para la adsorción de  $\text{CO}_2$  utilizando carbón activado con KOH derivado de la cascarilla de arroz, la cual es un residuo agroindustrial muy abundante en México y es de bajo costo.

La preparación del material carbonizado fue óptima a una temperatura de carbonización de la cascarilla de arroz natural de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , obteniéndose un rendimiento de carbonización del 21.43% y presentó los valores óptimos de área superficial, volumen total de poro y diámetro de poro en comparación con las otras muestras estudiadas. Además, conforme se incrementó la temperatura de carbonización de  $400$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , hubo una disminución del 6% rendimiento de carbonización, lo que fue atribuido a la desintegración del material orgánico lignocelulósico presente en la cascarilla de arroz natural; sin embargo, a partir de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  se mantiene casi constante el rendimiento de carbonización y de acuerdo a la bibliografía consultada, se refiere que a partir de los  $500\text{ }^\circ\text{C}$  se presenta la volatilización de alquitranes. Por otra parte, las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  obtenidas de los materiales estudiados, mostraron isothermas tipo IV y que, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, corresponden a sólidos mesoporosos. Además, estas isothermas presentaron histéresis tipo H3 que son características de poros con forma de hendidura y con tamaños uniformes, en lo que corresponde a las distribuciones del tamaño de poro obtenidas mediante el método Barrett-Joiner-Halenda (BJH) de los residuos carbonosos a partir de la cascarilla de arroz en función de diversas temperaturas de carbonización. Se observó que, independientemente del incremento de la temperatura de carbonización, hay una distribución homogénea del tamaño de los poros de aproximadamente el 90



%, en el rango de mesoporos ( $d_p=2.42$  nm) con una tendencia mayor a la microporosidad.

Los resultados de la activación química con KOH de los residuos carbonosos obtenidos, a partir de la cascarilla de arroz natural a 600 °C, mostraron que la relación de impregnación en masa del residuo carbonoso:KOH que posee las mejores propiedades superficiales es de 1:3 durante 60 minutos a 600 °C , ya que indica un área superficial de 1384.4 m<sup>2</sup>/g, un mayor volumen total de poro de 1.0854 cm<sup>3</sup>/g con diámetro de poro de 2.42 nm en comparación con las otras impregnaciones, tiempo y temperatura de activación obtenidas. Estos resultados muestran que estas propiedades superficiales mejoran la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en este material carbonoso activado químicamente con KOH. Puesto que, de acuerdo con la literatura especializada, el incremento de la temperatura de activación dentro de un rango apropiado puede beneficiar la formación de grandes cantidades de microporos, favoreciendo a las propiedades superficiales y texturales. Sin embargo, empleando temperaturas altas y tiempos prolongados de activación, el comportamiento corrosivo del KOH destruye los microporos y mesoporos causando un colapso en la estructura del carbón activado. Por otra parte, en la micrografía de la muestra obtenida por MEB se observaron partículas irregulares de tamaños menores a 50 μm, porosas debido a que durante la activación química con KOH ocurre una gasificación In Situ por la descomposición del K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> provocando la formación de los poros; además del análisis semicuantitativo elemental se detectó la presencia de C, O y Si, y la ausencia de impurezas en el material activado químicamente. Finalmente, en el patrón de DRX se observó la presencia de 2 reflexiones anchas, indicando una estructura amorfa característica de los carbones activados.

Los resultados de la cinética realizada con el carbón activado químicamente con KOH indicaron el equilibrio de adsorción se alcanzó a los 30 min obteniendo una capacidad máxima de adsorción de 2.53 mmoles de CO<sub>2</sub> por gramo de adsorbente. Los datos se trataron mediante ajustes no lineales con los modelos cinéticos de pseudo-primer, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula; los modelos de pseudo-



segundo orden sobreestimaron la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  durante aproximadamente los primeros 7 min, luego la subestimaron hasta aproximadamente los 45 min, Por lo que, el modelo de pseudo-primer orden se correlacionó adecuadamente con los datos experimentales en todo el intervalo de adsorción estudiado, presentando un menor % de error en comparación con los otros modelos estudiados y el modelo de difusión intrapartícula mostró una multilinealidad, lo cual revela que hubo diferentes etapas en el mecanismo de adsorción de  $\text{CO}_2$  en el carbón activado químicamente con KOH, la primera etapa fue rápida y se completó en los primeros 10 min, la segunda etapa se alcanzó a los 30 min y la tercera etapa correspondió al equilibrio de adsorción.

Los resultados de las isothermas de adsorción se ajustaron no linealmente a los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin. Los datos experimentales se ajustaron al modelo de Freundlich; puesto que, a las temperaturas estudiadas de 25, 35, y 45 °C se obtuvieron valores de  $R^2 = 0.9315, 0.9195$  y  $0.9128$ , respectivamente, y se obtuvo el menor porcentaje de error. El modelo de isoterma de Freundlich sugiere que la superficie del carbón activado químicamente con KOH exhibe una distribución heterogénea de la energía de adsorción; además, los valores de  $q_t$  y  $K_F$  disminuyeron al incrementar la temperatura, indicando que el proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  es favorable a bajas temperaturas.

Se determinaron los parámetros termodinámicos de la adsorción de  $\text{CO}_2$  en el carbón activado químicamente con KOH, obtenidos bajo diferentes temperaturas. Los resultados indicaron que el valor del  $\Delta H^\circ$  ( $-2.1533$  kJ/mol) sugiere una adsorción física ( $<40$  kJ/mol) y su signo negativo confirmó la naturaleza exotérmica del proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  debido a que la energía en forma de calor se libera al entorno durante el proceso de adsorción por las interacciones adsorbato-adsorbente. El valor positivo del  $\Delta S^\circ$  ( $0.0037$  kJ/mol K) confirma una mayor afinidad del carbón activado con el  $\text{CO}_2$ . Los signos negativos de  $\Delta G^\circ$  ( $-3.2804, -3.3182$  y  $-3.3560$  kJ/mol) obtenidos a varias temperaturas, indican la naturaleza espontánea y favorable del proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre la superficie del carbón activado químicamente.



Con la finalidad de realizar un estudio comparativo se reactivó químicamente el carbón activado con KOH preparado con las condiciones óptimas de activación química empleando soluciones de nitrato de magnesio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) o urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ). Para la reactivación química con  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  se empleó una relación de impregnación en masa de 7:3 y 1:2, respectivamente. El material reactivado químicamente con  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , es el que presentó mayores propiedades texturales en comparación con la muestra reactivada químicamente con  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Se observó que estos materiales reactivados presentaron propiedades texturales menores en comparación con las obtenidas del carbón activado químicamente con KOH, esto se puede atribuir a la disminución del área superficial debido a destrucción de las paredes entre poros y/o al bloqueo de poros por las especies de nitrógeno introducidas con la reactivación con  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , y la obstrucción de poros con el MgO resultante de la reactivación química con  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



# **CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS**



## CONCLUSIONES

Se preparó satisfactoriamente un residuo carbonoso que presentó una alta área superficial, un alto volumen total de poro y altamente poroso, con un alto rendimiento de carbonización de 21.43% al ser calcinado a 600 °C durante 1 h; además, presentó una capacidad máxima de adsorción de 1.1557 mmol/g de CO<sub>2</sub> con 30 min de saturación y condiciones ambientales.

Cuando el residuo carbonoso obtenido de la cascarilla de arroz natural como precursor se activó químicamente con KOH, se encontró que las condiciones óptimas de activación fueron utilizando una relación de impregnación en masa CRH/KOH de 1:3, a 600 °C y 60 minutos. Se obtuvo un carbón activado con KOH con una alta área superficial de 1384.4 m<sup>2</sup>/g, un alto volumen total de poro de 1.0854 cm<sup>3</sup>/g y una distribución de tamaño de poro (BJH) de 2.42 nm con microporosidad homogénea. Por otra parte, los resultados de MEB mostraron un incremento significativo de porosidad del carbón después de ser activado químicamente con KOH. Por lo tanto, las óptimas propiedades superficiales obtenidas que presentó el material benefician la eficiente captura de CO<sub>2</sub> sobre este material adsorbente, ya que obtuvo un 119% más de capacidad de adsorción con respecto al residuo carbonoso inactivo.

El estudio cinético adsorción de CO<sub>2</sub> sobre el carbon activado químicamente con KOH, se ajustó al modelo de pseudo primer orden ( $R^2=0.9995$  con un % de error del 6.6528), lo que implica que la adsorción de CO<sub>2</sub> en el carbón activado químicamente con KOH ocurre predominantemente por fisisorción con interacciones reversibles entre la superficie de este material y el CO<sub>2</sub>.

Las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> exhibieron el mejor ajuste para el modelo de Freundlich en todas las temperaturas estudiadas, lo que indica una unión superficial heterogénea entre el carbón activado químicamente y el CO<sub>2</sub>.





En lo correspondiente al estudio termodinámico, los valores negativos de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  sugieren una naturaleza exotérmica y la factibilidad del proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  en el carbon activado químicamente con KOH, respectivamente. Por otra parte, el valor encontrado de  $\Delta S^\circ$  confirma que existe una buena afinidad del carbón activado con las moléculas del  $\text{CO}_2$ . Finalmente, el calor isostérico de adsorción de  $\text{CO}_2$  en el carbón activado químicamente con KOH es del orden de 45.87 kJ/mol lo cual sugiere que el proceso de adsorción tipo fisisorción.

Se prepararon satisfactoriamente carbones reactivados químicamente con nitrato de magnesio y urea utilizando carbón activado químicamente con KOH. Los resultados de la caracterización mostraron que los materiales obtenidos tienen un área superficial de 723.72 y 548.40  $\text{m}^2/\text{g}$ , un volumen total de poro de 0.953 y 0.796  $\text{cm}^3/\text{g}$  y un diámetro de poro (BJH) de 8.04 y 3.328 nm, respectivamente.

## SUGERENCIAS

Realizar un estudio de la regeneración o estabilidad del adsorbente, con la finalidad de conocer su rendimiento y viabilidad después de varios ciclos de uso.

Realizar el estudio cinético de los materiales reactivados químicamente con nitrato de magnesio y urea para conocer el mecanismo de adsorción de  $\text{CO}_2$ .



# **REFERENCIAS**



## REFERENCIAS

- Adelodun, A.A., Ngila, J.C., Kim, D.G., Jo, Y.M., Isotherm, thermodynamic and kinetic studies of selective CO<sub>2</sub> adsorption on chemically modified carbon surfaces, *Aerosol and Air Quality Research*, 16 (2016) 3312-3329.
- Aharoni, C., Tompkins, F.C., Kinetics of adsorption and desorption and the Elovich equation. *Advances in Catalysis*, (1970) 1-49.
- Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W., Chen, M., Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater, *Bioresource Technology*, 214 (2016) 836-851.
- Ajwa, H., Ntow, W.J., Qin, R., Gao, S., Properties of soil fumigants and their fate in the environment, *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology*, (2010) 315-330.
- Al Bahri, M., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: application to the adsorption of diuron from water, *Chemical Engineering Journal*, 203 (2012) 348-356.
- Albella, J.M., Cintas, A.M., Miranda, T., Serratos, J.M., Introducción a la Ciencia de Materiales, Técnicas de preparación y caracterización, 1<sup>ra</sup> Edición, Editorial Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España, 1993.
- Allahbakhsh, A., Khodabadi, F.N., Hosseini, F.S., Haghghi, A.H., 3-Aminopropyl triethoxysilane-functionalized rice husk and rice husk ash reinforced polyamide 6/graphene oxide sustainable nanocomposites, *European Polymer*, 94 (2017) 417-430.
- Alshehrya, A.S., and Belloumia, M., Study of the environmental Kuznets curve for transport carbon dioxide emissions in Saudi Arabia, *Renewable Sustainable Energy*, 89 (2017) 256-265.
- Ammendola, P., Raganati, F., Chirone, R., CO<sub>2</sub> adsorption on a fine activated carbon in a sound assisted fluidized bed: Thermodynamics and kinetics, *Chemical Engineering Journal*, 322 (2017) 302-313.
- Ammendola, P., Raganati, F., Chirone, R., Miccio, F., Fixed bed adsorption as affected by thermodynamics and kinetics: Yellow tuff for CO<sub>2</sub> capture, *Powder Technology*, 373 (2020) 446-458.
- Arami-Niya, A., Daud, W.M.A.W., Mjalli, F.S., Using granular activated carbon prepared from oil palm shell by ZnCl<sub>2</sub> and physical activation for methane adsorption, *Journal Analytical Applied Pyrolysis*, 89 (2010) 197-203.
- Arias, J.M., Paternina, E., Barragán, D., Adsorción física sobre sólidos: Aspectos termodinámicos, *Química Nova*, 32 (2009) 1350-1355.
- Ashurst, P.R., Carbonated beverages, *Reference Module in Food Science* (2016) 1-5.
- Atkins, P., y de Paula, J., Química Física, 8<sup>va</sup> Edición, Editorial Medica Panamericana, China, 2008.
- Belhamdi, B., Merzougui, Z., Trari, M., Addoun, A., A kinetic, equilibrium and thermodynamic study of l-phenylalanine adsorption using activated carbon based on agricultural waste (date stones), *Revista Mexicana de Trastornos Alimentarios* 14 (2016) 354-366.
- Blaker, C., Pasel, C., Luckas, M., Dreisbach, F., Bathen, D., Investigation of load-dependent heat of adsorption of alkanes and alkenes on zeolites and activated carbon, *Microporous and Mesoporous Materials*, 241 (2017) 1-10.



- Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Research* 18 (1984) 1501-1507.
- Bos, M.J., Kreuger, T., Kersten, S.R.A., Brillman, D.W.F., Study on transport phenomena and intrinsic kinetics for CO<sub>2</sub> adsorption in solid amine sorbent, *Chemical Engineering Journal*, (2018) 1-41.
- Bottani, E.J., Odetti, H.S., Pliego, O.H., Villarreal, E.R., Química General, 2<sup>da</sup> Edición, Editorial UNL, Argentina, 2006.
- Boujibar, O., Souikny, A., Ghamouss, F., Achak, O., Dahbi, M., Chafik, T., CO<sub>2</sub> capture using N-containing nanoporous activated carbon obtained from argan fruit shells, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 1995-2002.
- Bozinovic, F., and Cavieres, L.A., El Cambio Climático y la Biología Funcional de los Organismos, 1<sup>ra</sup> Edición, Editorial Ediciones UC, Chile, 2019.
- Brown, Z.K., Fryer, P.J., Norton, I.T., Bridson, R.H., Drying of agar gels using supercritical carbon dioxide, *Supercritical Fluids*, 54 (2010) 89-95.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E., On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *Journal of The American Chemical Society*, 62 (1940) 1723-1732.
- Buchanan, S., Calentamiento Global, Editorial Teacher Created Materials, California, 2017.
- Cai, Y., Sam, C.Y., Chang, T., Nexus between clean energy consumption, economic growth and CO<sub>2</sub> emissions, *Journal of Cleaner Production*, 182 (2018) 1001-1011.
- Carballo, S.L.M., Introducción a la Catálisis Heterogénea, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, Colombia, 2002.
- Chang, S.J., Solving the problem of carbon dioxide emissions, *Forest Policy Economics*, 35 (2013) 92-97.
- Choi, S.W., Tang, J., Pol, V.G., Lee, K.B., Pollen-derived porous carbon by KOH activation: Effect of physicochemical structure on CO<sub>2</sub> adsorption. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 29 (2019) 146-155.
- CICC, México Quinta Comunicación Nacional ante la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, Comisión Intersecretarial de Cambio Climático, 1<sup>ra</sup> Edición, México, 2012.
- Deng, W., Chen, D., Huang, M., Hu, J., Chen, L., Carbon dioxide deliming in leather production: a literature review, *Cleaner Production*, 63 (2014) 1-13.
- Drweesh, S.A., Fathy, N.A., Wahba, M.A., Hanna, A.A., Akarish, A.I.M., Elzahany, E.A.M., El-Sherif, I.Y., Abou-El-Sherbini, K.S., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Pb(II) adsorption from aqueous solutions on HCl-treated Egyptian kaolin, *Environmental Chemical Engineering*, 4 (2016) 1674-1684.
- Duro, J.A., Giménez-Gómez, J.M., Vilella, C., The allocation of CO<sub>2</sub> emissions as a claims problema, *Energy Economics*, 86 (2020) 104652.
- Dursun, A.Y., Kalayci, C.S., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin, *Hazardous Materials*, 123 (2005) 151-157.
- Eliasson, B., CO<sub>2</sub> Chemistry: ¿An option for CO<sub>2</sub> emission control?, *Carbon Dioxide Chemistry* (1994) 5-15.



- Elsoragaby, S., Yahya, A., Mahadi, M.R., Nawi, N.M., Mairghany, M., M Elhassan, S.M., Kheiralla, A.F., Applying multi-objective genetic algorithm (MOGA) to optimize the energy inputs and greenhouse gas emissions (GHG) in wetland rice production, *Energy Reports*, 6 (2020) 2988-2998.
- Ennil, K.T., Betul, K., Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell, *Chemical Engineering*, 178 (2011) 34-36.
- Eweis, D.S., Abed, F., Stiban, J., Carbon dioxide in carbonated beverages induces ghrelin release and increased food consumption in male rats: Implications on the onset of obesity, *Obesity Research Clinical Practice*, 23 (2017) 142-152.
- Favvas, E.P., Figoli, A., Castro-Muñoz, R., Fíla, V., He, X., Polymeric membrane materials for CO<sub>2</sub> separations, *Current Trends and Future Developments on (Bio) Membranes* (2018) 3-50.
- Fernández, G.J., Gutiérrez, M.F., Del Rio, G.P., San Miguel, A.H., Bahillo, R.A., Sánchez, H.J.M., Ballesteros, P.M., Vázquez, M.J.A., Aracil, M.J., Rodríguez, A.L.M., Tecnologías para el Uso y Transformación de Biomasa Energética, 1<sup>ra</sup> Edición, Editorial Mundi-Prensa, España, 2015.
- Filippín, A.J., Luna, N.S., Pozzi, M.T., Pérez, J.D., Obtención y caracterización de carbón activado a partir de residuos olivícolas y oleícolas por activación física, *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 8 (2017) 59-71.
- Flannery, T., La Amenaza del Cambio Climático, 1<sup>ra</sup> Edición, Editorial Penguin Random House, España, 2011.
- Freundlich, M.F., Over the adsorption in solution, *The Journal of Physical Chemistry*, 57 (1906) 355-471.
- Gimbert, F., Morin-Crini, N., Renault, F., Badot, P.M. Crini, G., Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2008) 34-46.
- Giraldo, L., and Moreno, J.C., Adsorción de CO<sub>2</sub> en carbón activado con diferente grado de activación, *Afinidad-Barcelona-LXVII*, 548 (2010) 301-305.
- Girods, P., Dufour, A., Fierro, V., Rogaume, Y., Rogaumea, C., Zoulalian, A., Celzard, A., Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: characterization and phenol adsorption capacities, *Hazardous Materials*, 166 (2009) 491-501.
- Goel, S., and Agarwal, D., Carbon Dioxide, *Encyclopedia of Toxicology*, (2014) 675-677.
- Goel, C., Kaur, H., Bhunia, H., Bajpai, P.K., Carbon dioxide adsorption on nitrogen enriched carbon adsorbents: Experimental, kinetics, isothermal and thermodynamic studies, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 16 (2016) 50-63.
- Guo, Y., Yang, S., Yu, K., Zhao, J., Wang, Z., Xu, H., The preparation and mechanism studies of rice husk based porous carbon, *Materials Chemical Physics*, 74 (2002) 320-323.
- Gutiérrez-Bonilla, E., Granados-Correa, F., Sánchez-Mendieta, V., Morales-Luckie, R. A., MgO-based adsorbents for CO<sub>2</sub> adsorption: Influence of structural and textural properties on the CO<sub>2</sub> adsorption performance, *Environmental Sciences*, 57 (2017) 418-428.



- Hameed, B.H., Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 144 (2008) 235-244.
- Hasebe, S., Aoyama, S., Tanaka, M., Kawakami, H., CO<sub>2</sub> Separation of polymer membranes containing silica nanoparticles with gas permeable nano-space, *Membrane Science*, 38 (2017) 235-2346.
- Hayward, D.O., and Trapnell, B.M.W., Chemisorption, 2<sup>nd</sup> Edition, Editorial Butterworths, Londres, 1964.
- He, J., Hong, S., Zhang, L., Gan, F., Ho, Y., Equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of methylene blue onto rectorite, *Fresenius Environmental Bulletin*, 19 (2010) 2651-2656.
- Ho, Y.S., McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34 (1999) 451-465.
- Hougen, O.A., Watson, K.M., Ragatz, R.A., Principios de los Procesos Químicos, 1<sup>ra</sup> Edición, Editorial Reverté, España, 2006.
- Hu, J., and Deng, W., Application of supercritical carbon dioxide for leather processing. *Cleaner Production*, 45 (2016) 145-157.
- Huang, Y., Ma, X., Liang, G., Yan, H., Adsorption of phenol with modified rectorite from aqueous solution, *Chemical Engineering*, 141 (2008)1-8.
- Hubbe, M.A., Azizian, S., Douven, S., Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review, *BioResource*, 14 (2019) 7582-7626.
- Hussaro, K., Preparation of activated carbon from palm oil shell by chemical activation with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub> as impregnated agents for H<sub>2</sub>S adsorption, *American Environmental Sciences*, 10 (2014) 336-346.
- IEA, Energy Policies of IEA Countries: Review., International Energy Agency, Paris, 2019 (citado el 09 de enero de 2020). <https://www.iea.org/reports/energy-policies-of-iea-countries-united-states-2019-review>.
- IEA, Energy Technology Perspectives 2016, International Energy Agency, Paris, 2016 (citado el 02 de abril de 2020) <https://www.iea.org/reports/energy-technology-perspectives-2016>.
- IEA, Global CO<sub>2</sub> emissions in 2019., International Energy Agency, Paris, 2020 (citado el 18 de febrero de 2020). <https://www.iea.org/articles/global-co2-emissions-in-2019>.
- INECC, Estudios e Investigaciones 2020-2013 en materia de mitigación del cambio climático, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, México, 2018 (citado el 29 de enero de 2020). <https://www.gob.mx/inecc>.
- INECC, Inventario Estatal de Gases de Efecto Invernadero, Estado de México, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, México, 2013 (citado el 11 de diciembre de 2019) <https://www.gob.mx/inecc>.
- INECC, México ante el cambio climático, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático México, 2020 (citado el 17 de marzo de 2020). <https://cambioclimatico.gob.mx/>.



- INEGYCEI, México Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero 1990-2015, Comisión Intersecretarial de Cambio Climático, 1<sup>ra</sup> Edición, México, 2018.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change: Synthesis report. R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.). Geneva, Switzerland, 2014.
- Izquierdo, J.F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., Fité, C., *Cinética de las Reacciones Químicas*, 1<sup>ra</sup> Edición, Editorial Universitat de Barcelona, España, 2004.
- Juang, R.S., Chen, M.L., Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins, *Industrial Engineering Chemistry*, 36 (1997) 813-820.
- Kajtar, L., and Herczeg, L., Influence of carbon-dioxide concentration on human well-being and intensity of mental work, *Hungarian Meteorological Service*, 116 (2012) 145-169.
- Lagergren, S.Y., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kunngliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (1898) 1-39.
- Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *Journal of the American Chemical Society*, 38 (1916) 2221-2295.
- Lau, L.S, Choong, C.K, Eng, Y.K., Investigation of the environmental Kuznets curve for carbon emissions in Malaysia: do foreign direct investment and trade matter? *Energy Policy*, 68 (2014) 490-497.
- Lee, C., Yoo, J., Lee, J., Park, H., Jeong, S., Experimental investigation of CO<sub>2</sub> condensation process using cryogen, *AIP Conference Proceedings*, 1573 (2014) 1115-1121.
- Lee, S.Y., and Park, S.J., A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture, *Industrial Engineering Chemistry*, 23 (2015) 1-11.
- Li, G., Harrison, S.P., Prentice, I.C., A model analysis of climate and CO<sub>2</sub> controls on tree growth and carbon allocation in a semi-arid Woodland, *Ecological Modelling*, 342 (2016) 175-185.
- Li, G., Zakari, A., Tawiah, V., Energy resource melioration and CO<sub>2</sub> emissions in China and Nigeria: Efficiency and trade perspectives, *Resources Policy*, 68 (2020) 101769.
- Liu, Y-H., Calvert, G., Hare, C., Ghadiri, M., Matsusaka, S., Size measurement of dry ice particles produced from liquid carbon dioxide, *Aerosol Science*, 48 (2012) 1-9.
- Loganathan, S., Tikmani, M., Edubilli, S., Mishra, A., Ghoshal, A.K., CO<sub>2</sub> adsorption kinetics on mesoporous silica under wide range of pressure and temperatura, *Chemical Engineering Journal*, 256 (2014) 1-8.
- Low, M.J.D., Kinetics of chemisorption of gases on solids, *Chemical Reviews*, 60 (1960) 267-312.
- Malhotra, M., Suresh, S., Garg, A., Tea waste derived activated carbon for the adsorption of sodium diclofenac from wastewater: adsorbent characteristics, adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamics, *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (2018) 32210-32220.
- Manahan, S.E., *Introducción a la Química Ambiental*, 1<sup>ra</sup> Edición, Editorial Reverté, México, 2007.



- Martín-Martínez, J.M., Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones, 1<sup>ra</sup> Edición, Editorial Universidad de Alicante, España, 1990.
- Mehrpooya, M., Esfilar, R., Ali-Moosavian, S.M., Introducing a novel air separation process based on cold energy recovery of LNG integrated with coal gasification, transcritical carbon dioxide power cycle and cryogenic CO<sub>2</sub> capture, *Cleaner Production*, 56 (2016) 123-132.
- Menéndez, J.A., y Moreno, A.H., Aplicaciones Industriales del Calentamiento con Energía Microondas, 1<sup>ra</sup> Edición, Editorial Universidad Técnica de Cotopaxi, Ecuador, 2017.
- Monazam, E.R., Shadle, L.J., Miller, D.C., Pennline, H.W., Fauth, D.J., Hoffman, J.S., Gray, M.L., Equilibrium and kinetics analysis of carbon dioxide capture using immobilized amine on a mesoporous silica. *AIChE Journal*, 59 (2012) 923-935.
- Munir, K, Yusuf, M, Noreen, Z, Hameed, A, Yusuf Hafeez, F, Faryal, R., Isothermal studies for determination of removal of bi-metal (Ni and Cr) ions by *Aspergillus niger*, *Pakistan Journal of Botany*, 42 (2010) 593-604.
- Nashine, A.L., Tembhurkar, A.R., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for adsorption of as (III) on coconut (*Cocos nucifera L.*) fiber, *Environmental Chemical Engineering*, 4 (2016) 3267-3273.
- Nassar, H., Zyoud, A., El-Hamouz, A., Tanbour, R., Halayqa, N., Hilal, H.S., Aqueous nitrate ion adsorption/desorption by olive solid waste-based carbon activated using ZnCl<sub>2</sub>, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 18 (2020) 100335.
- Ndi, J.N., Ketcha, J.M., Anagho, S.G., Ghogomu, J.N., Bilibi, E.P.D., Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated cola nut (*cola acuminata*) shells wastes and its ability to adsorb organics, *International Journal of Advanced Chemical Technology*, 3 (2014) 1-13.
- Nethaji, S., Sivasamy, A., Mandal, A.B., Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10 (2012) 231-242.
- NOAA, Monthly Average Mauna Loa CO<sub>2</sub> record, National Oceanic and Atmospheric Administration, Hawaii, 2020. (citado el 10 de noviembre de 2020). <https://www.esrl.noaa.gov>.
- Norouzi, S., Heidari, M., Alipour, V., Rahmanian, O., Fazlzadeh, M., Mohammadimoghadam, F., Nourmoradi, H., Goudarzi, B., Dindarloo, K., Preparation, characterization and Cr(VI) adsorption evaluation of NaOH-activated carbon produced from date press cake; an agro-industrial waste, *Bioresource Technology*, 258 (2018) 48-56.
- Oginni, O., Singh, K., Oporto, G., Dawson-Andoh, B., McDonald, L., Sabolsky, E., Effect of one-step and two-step H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation on activated carbon characteristics, *Bioresource Technology Reports*, 8 (2019) 100307.
- Ogungbenro, A.E., Quang, D.V., Al-Ali, K.A., Vega, L.F., Abu-Zahra, M.R.M., Synthesis and characterization of activated carbon from biomass date seeds for carbon dioxide adsorption, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (2020) 104257.





- Otterbach, D.H., *Energía y Calentamiento Global: ¿Cómo asegurar la supervivencia de la humanidad?*, 1<sup>ra</sup> Edición, Editorial Grupo Patria, México, 2014.
- Pastor-Villegas, J., Pastor-Valle, J.F., Meneses, R.J.M., Garcia, G.M., Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents, *Analytical Applied Pyrolysis*, 76 (2006) 103-108.
- Pérez, S.J., Aguillón, M.J.E., Mazur, C.Z., Zavala, G.A.M., Huante, P.L., Flores, Z.J.A., Díaz, G.M.R., Techno-economic analysis of solar-assisted post-combustion carbon capture to a pilot cogeneration system in Mexico, *Energy* (2018).
- Pérez-Marín, A.B., Meseguer, Z.V., Ortuño, J.F., Aguilar, M., Sáez, J., Llórens, M., Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste, *Journal of Hazardous Material B139*, (2007) 122-131.
- Pohlmann, J., Bramb, M., Wilkner, K., Brinkmann, T., Gas control pilot scale separation of CO<sub>2</sub> from power plant flue gases by membrane technology, *Greenhouse*, 53 (2016) 56-64.
- Promdee, K., Chanvidhwatanakit, J., Satitkune, S., Boonmee, C., Kawichai, T., Jarernprasert, S., Vitidsant, T., Characterization of carbon materials and differences from activated carbon particle (ACP) and coal briquettes product (CBP) derived from coconut shell via rotary kiln, *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 75 (2017) 1175-1186.
- Rashidi, N.A., and Yusup, S., An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture, *CO<sub>2</sub> Utilization*, 13 (2016) 1-16.
- Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemons, J.E., *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, 2<sup>nd</sup> Edition, Editorial Elsevier Academic Press, London, UK, 2004, Page: 171-180.
- Renukadevi, C., Santhi, T., Comparative study of the adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions from aqueous solution using raw annona squamosa, *Science Research*, 3 (2012) 2319-7064.
- Riahi, K., Chaabane, S., Thayer, B.B., A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto Phoenix dactylifera L. date palm fibers in batch mode, *Journal of Saudi Chemical Society*, 21 (2017) S143-S152.
- Romeo, L.M., Díez, L.I., Lisbona, P., González, A., Guedea, I., Lupiáñez, C., Martínez, A., Lara, Y., Bolea, I., *Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub>*, 1<sup>ra</sup> Edición, Editorial Prensas Universitarias de Zaragoza, España, 2010.
- Russo, F., Galiano, F., Iulianelli, A., Basile, A., Figoli, A., Biopolymers for sustainable membranes in CO<sub>2</sub> separation: A review, *Fuel Processing Technology*, (2020) 106643.
- Ruthven, D.M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Editorial Wiley, New York, 1984.
- Sadeghalvad, B., Azadmehr, A., Hezarkhani, A., Enhancing adsorptive removal of sulfate by metal layered double hydroxide functionalized quartz-albitophire iron ore waste: Preparation, characterization and properties, *RSC Advances*, 6 (2016) 67630-67642.
- Sánchez, L.F., *Emisión de Gases de Efecto Invernadero*, 1<sup>ra</sup> Edición, Editorial Elearning, S.L., España, 2020.



- Sánchez-Cohen, I., and Díaz-Padilla, G., Variabilidad climática en México: algunos impactos hidrológicos, sociales y económicos, *Ingeniería hidráulica en México*, 23 (2008) 5-24.
- Sari, A., Tuzen, M., Citak, D., Soylak, M., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, *Hazardous Materials*, 149 (2007) 283-291.
- Sarker, A.I., Aroonwilas, A., Veawab, A., Equilibrium and kinetic behaviour of CO<sub>2</sub> adsorption onto zeolites, carbon molecular sieve and activated carbons, *Energy Procedia*, 114 (2017) 2450-2459.
- SEMARNAT, Cambio climático: una reflexión desde México, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México, 2012.
- SENER, CONACYT, Convocatoria-Conacyt-Secretaría de Energía-Hidrocarburos-2017-02, Centro Mexicano de Captura, Uso Y Almacenamiento de CO<sub>2</sub>, 2017 (citado el 25 de marzo de 2020). <https://www.conacyt.gob.mx>.
- Serna-Guerrero, R., Sayari, A., Modeling adsorption of CO<sub>2</sub> on amine-functionalized mesoporous silica 2: Kinetics and breakthrough curves, *Chemical Engineering Journal*, 161 (2010) 182-190.
- Sevilla, M., Valle-Vigón, P., Fuertes, A.B., N-Doped polypyrrole-Based porous carbons for CO<sub>2</sub> capture, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 2781-2787.
- SINACC, Último informe del IPCC, Sistema Nacional de Cambio Climático, México, 2018 (citado el 13 de marzo de 2020). <https://cambioclimatico.gob.mx/ultimo-informe-del-ipcc/>.
- Sinan, M., Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis, *Hazardous Materials*, 1 (2006) 157-164.
- Singh, A.K., Nanoparticle ecotoxicology, *Engineered Nanoparticles*, 8 (2016) 343-450.
- Singh, V.K., and Kumar, E.A., Measurement and analysis of adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> on activated carbon, *Applied Thermal Engineering*, 97 (2016) 77-86.
- Singh, A.K., Rai, A., Kushwaha, M., Chauhan, P.S., Pandey, V., Singh, N., Tree growth rate regulate the influence of elevated CO<sub>2</sub> on soil biochemical responses under tropical condition, *Journal of Environmental Management*, 231 (2019) 1211-1221.
- Soltani, N., Bahrami, A., Pech-Canul, M.I., González, L.A., Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials, *Chemical Engineering*, 264 (2015) 899-935.
- Song, G., Zhu, X., Chen, R., Liao, Q., Ding, Y.-D., Chen, L., An investigation of CO<sub>2</sub> adsorption kinetics on porous magnesium oxide, *Chemical Engineering Journal*, 283 (2016) 175-183.
- Spedding, D.J., Contaminación Atmosférica, 1<sup>ra</sup> Edición, Editorial Reverté, Barcelona, 2002.
- Suarez, J., and Martin, G.J., Agroenergy production from biomass in integrated agroforestry systems: An alternative to achieve food security and environmental protection, *Pastures Forages*, 33 (2010) 1-19.



- Tan, Y.L., Islam, A., Asif, M., Hameed, B.H., Adsorption of carbon dioxide by sodium hydroxide-modified granular coconut shell activated carbon in a fixed bed, *Energy*, 77 (2014) 926-931.
- Temkin, M.J., Pyzhev, V., Recent modifications to Langmuir isotherms, *Acta Physicochim URSS*, 12 (1940) 217-222.
- Tiwari, D., Bhunia, H., Bajpai, P.K., Development of chemically activated N-enriched carbon adsorbents from urea-formaldehyde resin for CO<sub>2</sub> adsorption: Kinetics, isotherm, and thermodynamics, *Journal of Environmental Management*, 218 (2018) 579-592.
- TNYT, China Looks to Capitalize on Clean Energy as U.S. Retreats, The New York Times, United States, 2017. (citado el 20 de febrero de 2020) <https://www.nytimes.com/2017/06/05/business/energy-environment/china-clean-energy-coal-pollution.html>.
- UNCC, ¿Qué es el Acuerdo de París?, United Nations Climate Change, Alemania, 2020. (citado el 23 de marzo de 2020) <https://unfccc.int/es/process-and-meetings/the-paris-agreement/que-es-el-acuerdo-de-paris>.
- UNFCCC, Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, los diez primeros años, Alemania, 2004.
- Wang, X., Guo, Q., Kong, T., Tetraethylenepentamine-modified MCM-41/silica gel with hierarchical mesoporous structure for CO<sub>2</sub> capture, *Chemical Engineering*, 273 (2015) 472-480.
- Wang, Z., Yang, Y., Li, J., Zhang, C., Chen, Y., Wang, K., Odeh, I., Qi, J., Simulation of terrestrial carbon equilibrium state by using a detachable carbon cycle scheme, *Ecological Indicators*, 75 (2017) 82-94.
- Wan-Ngah, W.S., Hanafiah, M.A.K.M., Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Biochemistry Engineering*, 39 (2008) 521-30.
- Weber, W.J. Morris, J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solutions, *Journal of the Sanitary Engineering Division-American Society of Civil Engineers*, 89 (1963) 31-60.
- Wu, F.-C., Tseng, R.-L., Juang, R.-S., Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, *Chemical Engineering Journal*, 150 (2009) 366-373.
- Wu, Y, Liu, W, Yang, Y., Optimization of an existing coal-fired power plant with CO<sub>2</sub> capture, *Energy and Power Engineering*, 5 (2013) 157-61.
- Xu, J., and Lin, W., A CO<sub>2</sub> cryogenic capture system for flue gas of an LNG-fired power plant, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 18674-18680.
- Yaumi, A.L., Abu, Bakar, M.Z., Hameed, B.H., Reusable nitrogen-doped mesoporous carbon adsorbent for carbon dioxide adsorption in fixed-bed, *Energy*, 321 (2017) 125-136.
- Yizhao, C., Jianyang, X., Zhengguo, S., Jianlong, L., Yiqi, L., Chengcheng, G., Zhaoqi, W., The role of residence time in diagnostic models of global carbon storage capacity: model decomposition based on a traceable scheme, *Scientific Reports*, 5 (2015) 16155.



- Zhang, N., Yu, K., Chen, Z., How does urbanization affect carbon dioxide emissions? A cross-country panel data analysis, *Energy Policy*, 56 (2017) 248-256.
- Zhang, Y., Xing, W., Liu, S., Liu, Y., Yang, M., Zhao, J., Pure methane, carbon dioxide, and nitrogen adsorption on anthracite from China over a wide range of pressure and temperature: experiments and modeling, *RSC Advances*, 5 (2015) 52612-52623.
- Zhao, R., Zhao, L., Deng, S., Song, C., He, J., Shao, Y., A comparative study on CO<sub>2</sub> capture performance of vacuum-pressure swing adsorption and pressure-temperature swing adsorption based on carbon pump cycle, *Energy*, (2017) 1-15.
- Zhou, X., Yi, H., Tang, X., Deng, H., Liu, H., Thermodynamics for the adsorption of SO<sub>2</sub>, NO and CO<sub>2</sub> from flue gas on activated carbon fiber, *Chemical Engineering Journal*, 200-202 (2012) 399-404.