

FILTROS HONEYCOMB DE CARBÓN PARA ELIMINACIÓN DE O-XILENO EN FASE GASEOSA

CARBON HONEYCOMB FILTERS FOR O-XILENE REMOVAL IN GASEOUS PHASE

Jose M. Gatica, Sanae Harti e Hilario Vidal*

Universidad de Cádiz, Facultad de Ciencias, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. 11510 Puerto Real - España

*autor de contacto (e-mail: hilario.vidal@uca.es)

Recibido: 21/02/2011 - Evaluado: 09/04/2011 - Aceptado: 20/05/2011

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la influencia del pretratamiento químico-térmico de monolitos de carbón en su comportamiento como filtros para retener compuestos orgánicos volátiles del tipo o-xileno en fase gas. Se han preparado monolitos integrales de carbón con forma de panal de abeja mediante técnicas de extrusión convencionalmente usadas con materiales cerámicos. Los filtros activados presentan una buena capacidad de adsorción, alta estabilidad térmica y posibilidad de reciclado en condiciones moderadas. Además, un tratamiento de preoxidación previo a las etapas de carbonización y activación del carbón multiplica por 2.5 la capacidad adsorbente. Una detallada caracterización mediante técnicas instrumentales como fisisorción de N₂, porosimetría de mercurio, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía infrarroja ha permitido relacionar la observación anterior con las propiedades texturales de los monolitos, especialmente a nivel de microporos, más que con cambios en la naturaleza química de la superficie del carbón.

ABSTRACT

In this work we have studied the influence of the chemical-thermal pretreatment of carbon monoliths on their behaviour as filters to remove o-xilene like volatile organic compounds in gaseous phase. Integral carbon honeycomb monoliths have been prepared by means of extrusion methods conventionally used for ceramic materials. The activated filters show a good adsorption capacity, high thermal stability and possibility of regeneration at moderate conditions. In addition, a preoxidation treatment before carbonizing and activating the carbon multiplies the adsorbed amount by a factor of 2.5. A detailed characterization by using instrumental techniques such as N₂ physisorption, mercury porosimetry, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy has allowed relating the above finding with the textural properties of the monoliths, especially their microporosity, rather than with changes in the chemical nature of the carbon surface.

Palabras clave: carbón; monolitos-*honeycomb*; adsorción; o-xileno

Keywords: carbon; honeycomb monoliths; adsorption; o-xylene

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), compuestos con presiones de vapor mayores de 1 torr a temperatura ambiente, es uno de los factores de contaminación atmosférica más preocupantes debido a sus múltiples efectos nocivos para la salud y el medioambiente (Heck et al., 2002). Las tecnologías basadas en la adsorción, en relación con el cociente eficacia/coste son una de las mejores alternativas disponibles para el control de este tipo de contaminantes (EPA, 1999). En cuanto al material, es bien conocida la eficiencia del carbón activo en los procesos de adsorción por su elevada área específica y volumen de microporos (Shepherd, 2001; Urano et al., 1982). Adicionalmente, y de acuerdo con su naturaleza, el carbón activo exhibe una adsorción selectiva hacia los vapores orgánicos frente al agua (Barton et al., 1984).

Los monolitos de tipo *honeycomb* pueden definirse como estructuras unitarias continuas atravesadas longitudinalmente por canales paralelos separados por paredes delgadas. Estos materiales estructurados se denominaron de "panal de abeja" (*honeycomb*) por la similitud de su corte transversal. Este diseño ofrece numerosas ventajas respecto a otras formas tradicionales de lecho empaquetado de polvo o granos cuando se trata de preparar filtros o catalizadores para aplicaciones medioambientales. Las principales características de estos monolitos son su elevada fracción hueca y alta área superficial geométrica que permiten una pérdida de carga baja incluso para altas velocidades de flujo a tratar. Adicionalmente exhiben un eficiente contacto entre la superficie del catalizador y los reactantes, una elevada tolerancia a las partículas que pueden acompañar los efluentes a purificar, y suma facilidad en su manipulación (Avila et al., 2005; Heck et al., 2001; Tomašić y Jović, 2006).

A pesar de sus ventajas evidentes, el número de trabajos de investigación disponibles que aplican el diseño monolito *honeycomb* al carbón no es numeroso. Los materiales estructurados en forma monolítica basados en carbón son un tópico "raro" en la literatura científica. Por el contrario, sí hay un elevado número de patentes que protegen diferentes procedimientos de preparación y aplicación de estos materiales que, de hecho, están disponibles comercialmente.

La revisión de la literatura permite, no obstante, distinguir dos tipos de monolitos basados en carbón: aquellos en los que el carbón es el material que recubre un monolito *honeycomb* cerámico o metálico (*coated type*), y otros denominados "integrales" obtenidos mediante extrusión de una pasta con carbón, o precursor, aditivos y agua (Vergunst et al., 2001). En trabajos previos se ha mostrado la forma de preparar fácilmente monolitos tipo *honeycomb* integrales de carbón a escala de laboratorio. El procedimiento utilizado desarrolla una metodología originariamente aplicada a cerámicas consistente en predecir la extrusibilidad de pastas donde el carbón se mezcla con diferentes aditivos y agua. La predicción se basa en la medida de parámetros reológicos de las pastas mediante procedimientos normalizados. De esta forma, el proceso de optimización de la composición de la pasta que permite su extrusión se realiza de acuerdo con una metodología bien establecida (Gatica et al., 2004; Rodríguez-Izquierdo et al., 2005).

En este trabajo se muestran los resultados correspondientes a la aplicación de estos monolitos en la adsorción de o-xileno, uno de los VOCs utilizado como modelo junto con el benceno y el tolueno (BTX). El objetivo principal de la investigación se ha centrado en evaluar el efecto de diferentes tratamientos térmicos realizados sobre los monolitos integrales de carbón sobre su capacidad de adsorción, y la posible correlación con las propiedades texturales de los mismos. En este sentido, se han aplicado métodos físicos, no químicos, para la activación de los monolitos en un intento de minimizar la influencia sobre la naturaleza química de la superficie del carbón.

METODOLOGÍA

Los monolitos *honeycomb* estudiados en nuestro laboratorio se prepararon a partir de carbón mineral de tipo bituminoso medio, proporcionado por el Instituto Nacional del Carbón de España (INCAR). Su composición fue de un 30 % p/p en volátiles y menos del 6 % p/p de cenizas, y un 75 % vol. de vitrinita en cuanto a su

composición maceral. La extrusión de este material se consiguió siguiendo la metodología previamente referida (Gatica et al., 2004), utilizando los siguientes aditivos: 9,5% de arcilla silíceas (ARGI-2000 de VICAR, S.A.); 2,5% glicerina; 1,9% metilcelulosa; y 0,3% de fosfato de aluminio disuelto en ácido o-fosfórico (porcentajes de peso que se refieren a la pasta excluyendo el agua). Las propiedades reológicas de la pasta extruible fueron: límite líquido, 47% e índice de plasticidad, 24%; parámetros definidos y medidos de acuerdo con la referencia (Gippini, 1979).

Tras la extrusión y posterior secado a 80 °C, los monolitos resultantes fueron sometidos a tres tipos de tratamientos: a) simple carbonización en flujo de Ar (60 ml min⁻¹) a 840 °C durante 1 h (*monolitos C*), necesaria para la eliminación de los aditivos empleados en la extrusión según análisis térmico; b) carbonización (como antes) seguida de activación a 860 °C usando un flujo de Ar (120 ml min⁻¹) saturado de vapor de agua (205 torr) hasta pérdida de peso del 15 % (*monolitos CA*); y c) preoxidación en flujo de aire a 250 °C durante 24 h seguida de carbonización y activación como en el tratamiento b (*monolitos PCA*). En este último caso, la preoxidación como variable preparativa se consideró teniendo en cuenta referencias previas relativas a materiales carbonosos (Parra et al., 1996) que le atribuyen un efecto beneficioso sobre el desarrollo de la porosidad en la etapa de activación.

Las características geométricas de los monolitos resultantes fueron: sección cuadrada con configuración 3×3; 13,7 celdas/cm²; y espesor de pared de 0,08 cm. El área superficial geométrica resultó ser 10,4 cm²/cm³ con un 49% de área frontal abierta. Las dimensiones externas fueron 1 cm × 1 cm de sección, y 5 cm de longitud.

Tras la extrusión se midió la resistencia de los monolitos a la fractura axial empleando una máquina universal de ensayos mecánicos Shimadzu AG-IS capaz de trabajar a una presión máxima de 100 kN, y siguiendo el procedimiento estandarizado UNE-EN ISO 604.

La caracterización textural de los monolitos de carbón resultantes de los tres pretratamientos anteriormente descritos se realizó mediante fisisorción de N₂ a -196 °C en un Micromeritics ASAP 2020. Las medidas se realizaron utilizando piezas pequeñas de monolito inicialmente pretratadas *in situ* bajo alto vacío a 350 °C durante 1 hora. Las isothermas obtenidas se utilizaron para calcular el área superficial específica BET y para obtener información relativa a la micro- y meso-porosidad de las muestras.

Se realizó un estudio complementario mediante porosimetría de intrusión de mercurio para investigar específicamente la macroporosidad de los monolitos. En este último caso, las medidas se realizaron sobre muestras de en torno a 1 cm³ utilizando un porosímetro Pascal de Fisons Instruments en el que la presión se varió entre 0,7 kPa y 400 MPa permitiendo la caracterización de un amplio intervalo de dimensiones de poro desde 1000 μm hasta 1,9 nm.

El efecto de los diferentes pretratamientos sobre la textura del carbón también se ha investigado utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes de las paredes del monolito se han obtenido en un microscopio QUANTA-200 de Phillips, con una resolución nominal de 3,5 nm, operando a 30 kV.

Finalmente, la espectroscopía FTIR se ha utilizado para la caracterización de la superficie de las muestras. Se ha empleado un instrumento Bruker (Vertex 70) en modo transmisión utilizando pastillas con KBr (100 mg de KBr con 5 mg de monolito de carbón sometido a molienda). Los espectros se registraron con una resolución de 4 cm⁻¹ y promedio de 100 barridos.

El comportamiento de los monolitos frente a la adsorción/desorción de VOCs (o-xileno) se ha investigado en condiciones dinámicas empleando un dispositivo experimental con un espectrómetro de masas (Pfeiffer, ThermoStar QMS200) como equipo analítico. La mezcla o-xileno(5500 ppm)/He se obtuvo circulando un flujo de He por un sistema con control termostático del VOC compuesto por un evaporador (35 °C) y condensador (17,5 °C) dispuestos en serie. Se registraron ciclos sucesivos consistentes en: 1º) la curva de *breakthrough*

correspondiente a la adsorción de o-xileno en régimen isoterma a 28 °C; 2º) su desorción a 28 °C; y 3º) la desorción térmica programada, DTP, del o-xileno más fuertemente retenido calentando desde 28 °C hasta 400 °C (1 hora) a razón de 5 °C/min. El flujo total de la mezcla o-xileno/He fue de 60 cm³/min y la masa del monolito, en torno a 2,2 g. Inicialmente, la muestra fue sometida a una evacuación en flujo de He, 60 cm³/min, a 350 °C (1 hora). Los resultados cuantitativos se obtuvieron mediante la integración de las áreas de los diagramas obtenidos y a partir de las señales correspondientes a gases de calibrado del VOC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 y la Tabla 1 resumen los resultados correspondientes al estudio de la adsorción/desorción de o-xileno sobre los tres tipos de monolitos integrales de carbón. Nuestros resultados de cantidades adsorbidas son del mismo orden que los obtenidos para experiencias análogas en dinámico sobre lechos empaquetados de carbón activo (Huang et al., 2009) y para monolitos de carbón pero medidos en condiciones estáticas (Yates et al., 2003). La capacidad de adsorción de los monolitos sigue la tendencia PCA>CA>C, siendo particularmente atractiva la ventana de operatividad de los primeros ya que, mientras los monolitos C se saturan rápidamente y los CA sólo son verdaderamente eficientes durante algo más de 30 minutos, los PCA retienen completamente al o-xileno durante casi una hora y no se saturan hasta transcurridos 150 minutos desde que comienza a fluir el contaminante. La mayor parte de la fracción adsorbida además sólo se desorbe mediante DTP (no mostrado), aunque conviene destacar que la máxima velocidad de desorción del VOC se alcanza a temperaturas inferiores a 200 °C. Ambos datos son importantes ya que indicarían que el grado de retención del o-xileno es suficiente para evitar una desorción incontrolada pero que a la vez los filtros pueden regenerarse con relativa facilidad una vez alcanzada su saturación. Es también reseñable que el comportamiento de los monolitos permanece prácticamente constante en cada caso durante un segundo ciclo de adsorción/desorción, lo que denota un cierto grado de estabilidad de los mismos.

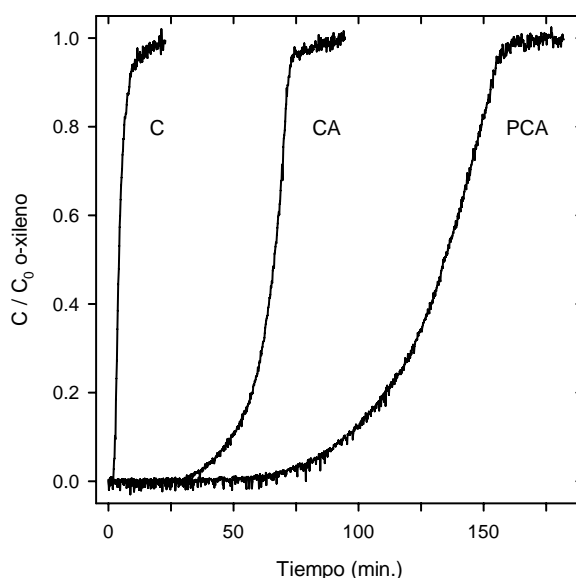


Fig. 1: Curvas de *breakthrough* correspondientes a la adsorción de o-xileno a 28 °C de los monolitos integrales de carbón.

Las propiedades texturales, el área específica y el volumen y superficie de poros de los materiales carbonosos son factores clave que deben ser investigados en relación a su capacidad como adsorbente (Chiang et al., 2001). En este sentido, la Figura 2 muestra las isotermas de fisisorción de N₂ obtenidas para los tres tipos de monolitos obtenidos en este estudio.

Tabla 1: Cantidades de o-xileno (mmol STP /g) adsorbidas y desorbidas en régimen isoterma a 28 °C y desorbidas durante DTP. Los valores entre paréntesis corresponden a un segundo ciclo.

Muestra	Q_{ads}	$t_{0,95}-t_{0,05}^*$	Q_{des}	Q_{des} DTP
C	0,03 (0,03)	8,4 (8,7)	0,03 (0,03)	0,00 (0,00)
CA	0,40 (0,34)	32,1 (36,9)	0,07 (0,07)	0,37 (0,29)
PCA	1,03 (1,02)	75,5 (81,1)	0,15 (0,16)	0,85 (0,78)

*anchura (min.) de la curva de *breakthrough*.

De acuerdo con la literatura (Sing et al., 1985), las isotermas correspondientes a los monolitos CA y PCA son de tipo I características de sólidos microporosos con superficie externa relativamente baja y donde el volumen adsorbido se relaciona con el volumen de microporos accesibles, más que por el área superficial interna. Por el contrario, en el caso de los monolitos tipo C se observa una isoterma que puede catalogarse como de tipo II, característica de adsorbentes macroporosos, incluyendo un ciclo de histéresis (tipo H3) asociado con la condensación capilar en la estructura de mesoporos observada en muestras conformadas por un agregado de partículas con forma plana.

La Tabla 2 y las Figuras 3 y 4 resumen los resultados del procesado de los datos de las isotermas de N₂. Como puede observarse, las tres muestras estudiadas tienen muy diferentes propiedades texturales. Mientras que el área específica BET sigue la tendencia PCA>CA>>C, en buen acuerdo con la cantidad de N₂ adsorbido, los datos de volumen de poro ponen de manifiesto la diferente textura que inducen los distintos pretratamientos sobre los monolitos. Es evidente que la preoxidación favorece el desarrollo de ambas, la micro- y meso-porosidad, que prácticamente no aparecen en la muestra sólo sometida a carbonización. El monolito sometido a activación, pero no preoxidado, muestra una estructura porosa intermedia.

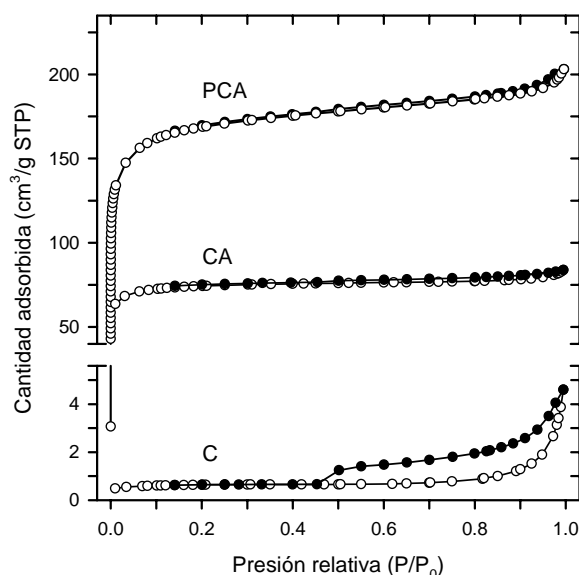


Fig. 2: Isotermas de N₂ correspondientes a las muestras en estudio.

También en el rango de macroporos las muestras exhiben diferencias (Figura 5) más allá de la aparente similitud sugerida por la Tabla 1.

Tabla 2: Propiedades texturales de los monolitos obtenidas mediante fisorción de N₂^a y porosimetría de mercurio^b.

Muestra	Volumen de poro (cm ³ /g)		
	Micro- ^a	Meso- ^a	Macro- ^b
C	0,001	0,003	0,372
CA	0,099	0,018	0,334
PCA	0,195	0,079	0,337

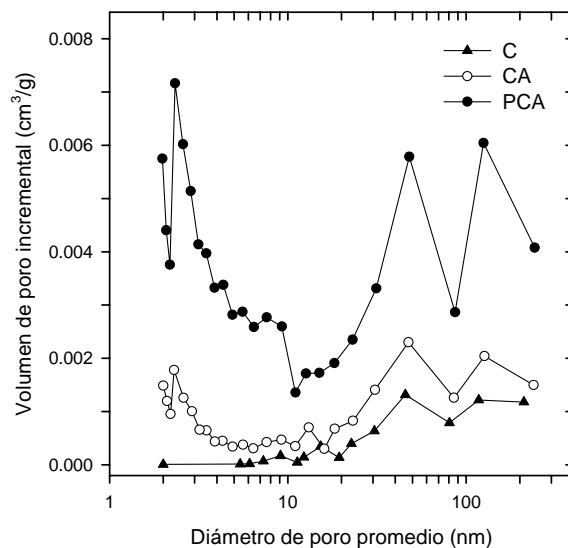


Fig. 3: Distribución de tamaños promedio en la región de los mesoporos correspondientes a los monolitos integrales de carbón.

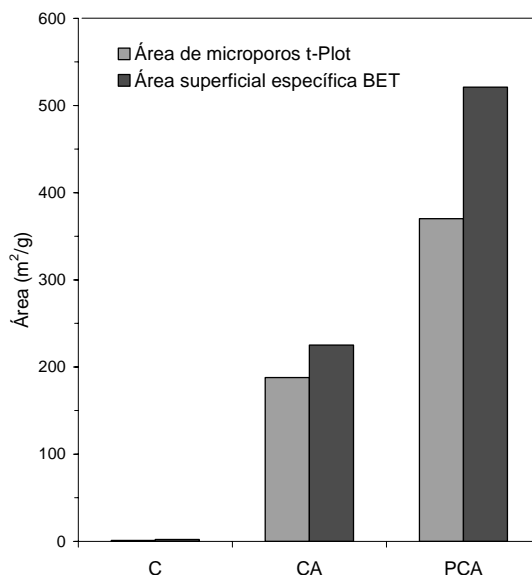


Fig. 4: Área superficial de los monolitos integrales de carbón.

Los datos obtenidos mediante SEM confirman las diferencias texturales entre los diferentes monolitos integrales de carbón. En particular la observación directa de las muestras (Figura 6) permite evidenciar al aspecto más rugoso de los monolitos activados (especialmente el previamente preoxidado) si se compara con el sólo carbonizado. Incluso, es posible detectar macroporos en la muestra C (poros en el intervalo de las 100 μm en la micrografía de baja magnificación) y en la muestra PCA (poros de tamaño menor de 1 μm en la imagen de alta magnificación). Esta observación está de acuerdo con los tipos de macroporos dominantes según la porosimetría de mercurio (Figura 5).

A la vista de los resultados comentados, parece razonable que la cantidad de o-xileno retenida pueda relacionarse directamente con los valores de área superficial BET y volumen de microporo de las muestras en buen acuerdo con la interpretación dada por otros autores (Huang et al., 2009). Por el contrario, los poros en la región de la meso- y macro-porosidad no parecen controlar las cantidades adsorbidas en las condiciones de operación establecidas en este trabajo. Estudios previos en nuestro laboratorio han mostrado que los poros de mayor tamaño tienen en cambio un importante rol en procesos de adsorción en fase líquida (Cifredo et al., 2010).

Los datos de los ensayos mecánicos están de acuerdo con los de caracterización textural. El aumento de porosidad en los monolitos activados se traduce en una reducción de su resistencia mecánica (3,2 MPa y 3,4 MPa para PCA y CA respectivamente, en comparación con los 5,1 MPa de los monolitos tipo C). Estos valores, aunque considerablemente más bajos que los publicados para cordieritas recubiertas de carbón (Valdés-Solís et al., 2001) o materiales compuestos carbón-cerámica (Yates et al., 2000) pueden considerarse aceptables para su aplicación como adsorbentes teniendo en cuenta que en nuestro caso el carbón constituye la matriz del monolito.

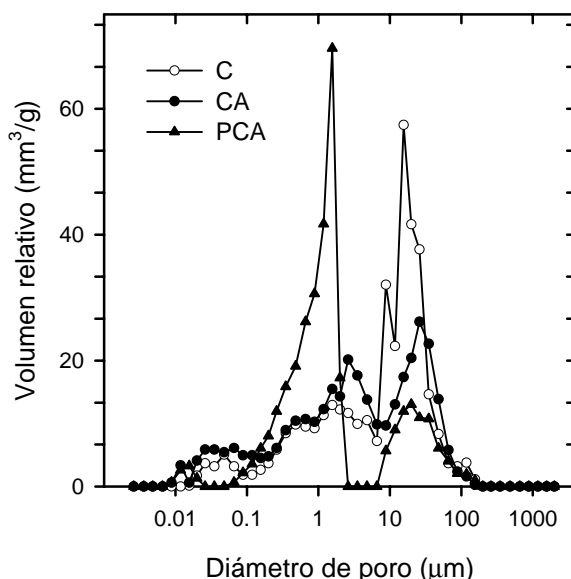


Fig. 5: Distribución de tamaños promedio en la región de los macroporos correspondientes a los monolitos integrales de carbón.

Como resultado de las diferentes condiciones de activación se pueden obtener carbones con muy diferente estructura de poros y química superficial, factores ambos críticos en relación con la capacidad de adsorción. En este sentido se ha realizado un estudio mediante FTIR con el objetivo de investigar la naturaleza química de la superficie, si bien, este factor es a menudo ignorado o sólo investigado cuando los resultados de la caracterización textural no permiten una adecuada interpretación del comportamiento como adsorbente del material.

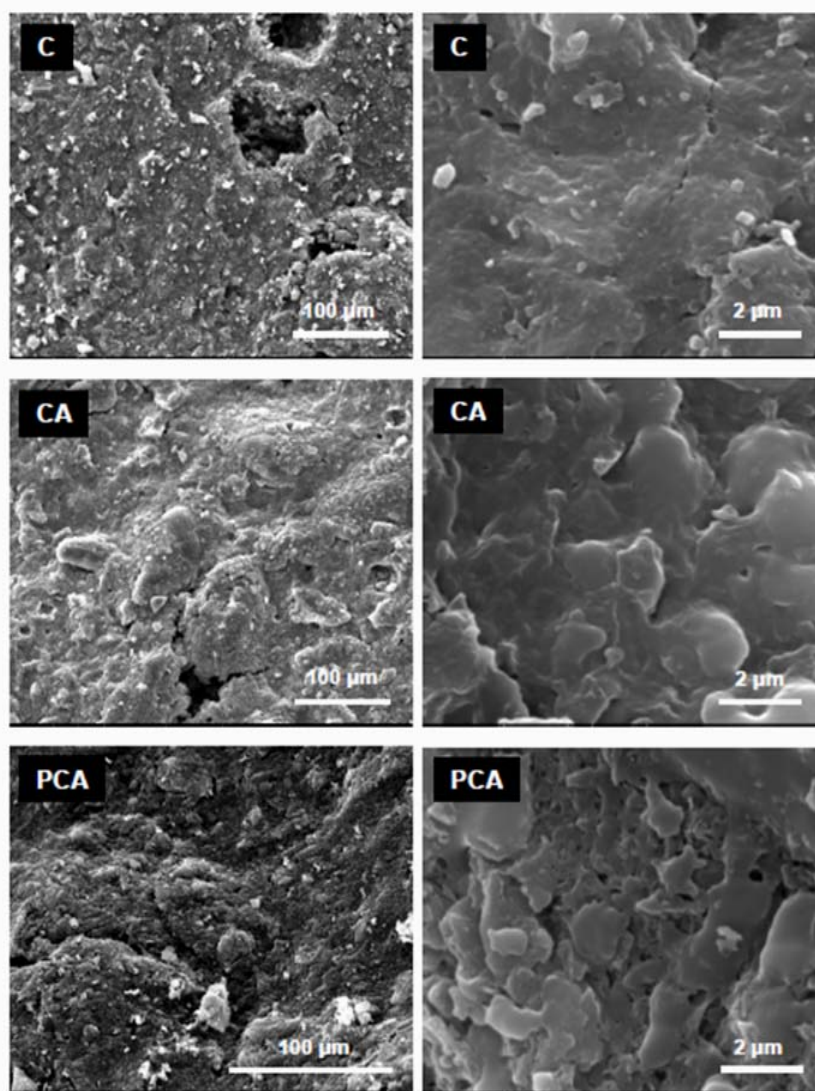


Fig. 6: Imágenes de los monolitos integrales de carbón mediante microscopía electrónica de barrido.

La Figura 7 muestra los espectros FTIR registrados para el conjunto de muestras estudiadas.

Como puede observarse, este estudio no revela diferencias significativas. Las bandas más intensas a 1115 y 473 cm^{-1} , y las que aparecen a números de onda intermedios, corresponden a la arcilla empleada en la extrusión del carbón. En particular, las dos bandas indicadas deben asignarse a la vibración del enlace Si-O-Si y Si-O-M ($M=\text{Al}^{3+}$, Mg^{2+} , $\text{Fe}^{3+,2+}$) en la estructura de la arcilla (Bakandritsos et al., 2005; Harti et al., 2007), como sugiere el espectro registrado para la arcilla sólo (no mostrado). Igualmente, todos los monolitos se caracterizan por una absorción a 1578 cm^{-1} atribuible a vibraciones carbón-carbón en los planos basales aromáticos (Bakandritsos et al., 2005).

Por otra parte, las bandas de baja intensidad localizadas en la región de alto número de ondas (por encima de 3000 cm^{-1}) así como la banda a 1381 cm^{-1} , deben asociarse razonablemente a grupos OH superficiales. En relación con esto último, la similitud del conjunto de espectros registrados sugiere que los diferentes

pretratamientos no inducen diferencias significativas en el desarrollo de grupos fenólicos (Kumar et al., 2007), pobre en cualquier caso.

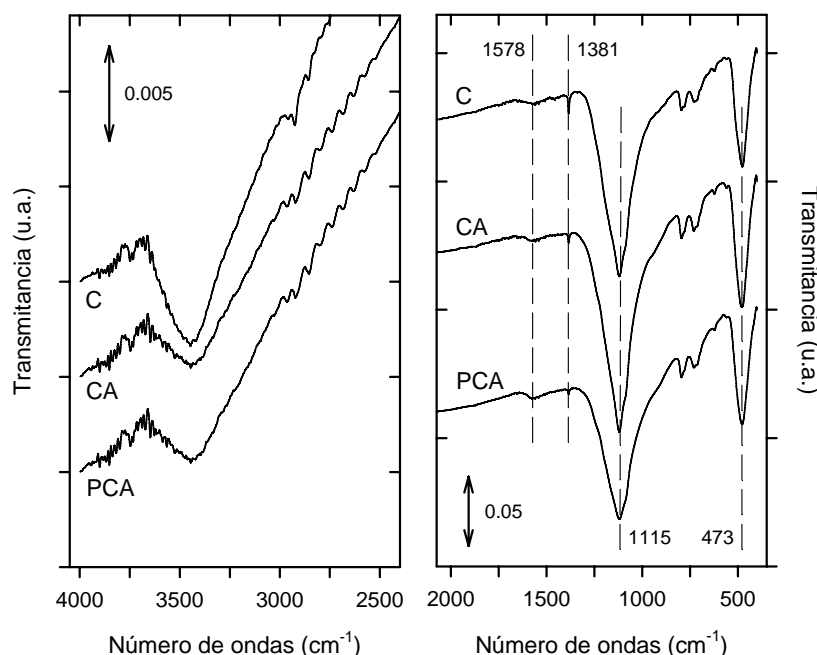


Fig. 7: Espectros FTIR correspondientes a las muestras del estudio.

Asimismo, cabe resaltar la ausencia de bandas de carbonilo (C=O) a 1690 cm^{-1} descritas para otros carbones adsorbentes (Bakandritsos et al., 2005). Este resultado es coherente con el hecho de que el tipo de pretratamiento empleado por nosotros no es el más adecuado para inducir la formación de grupos ácidos superficiales (Schlögl, 1991). En resumen, no hay indicios de que los diferentes monolitos integrales de carbón aquí estudiados tengan diferencias significativas en la naturaleza química de su superficie.

CONCLUSIONES

Los monolitos integrales de carbón preparados a partir de metodologías desarrolladas para materiales cerámicos se han mostrado eficientes para la retención de *o*-xileno en condiciones dinámicas. Los mejores resultados se consiguen para las muestras sometidas a una preoxidación, previa a la carbonización y activación del carbón (muestra PCA), donde se consigue un aumento significativo del volumen de microporos que explica su mayor capacidad de adsorción. Los filtros de carbón preparados son fáciles de regenerar y estables, al no tener que calentarse a alta temperatura. Además son fiables al reproducirse su comportamiento en ciclos de adsorción consecutivos. Asimismo poseen una resistencia mecánica aceptable para este tipo de aplicación. El estudio mediante espectroscopia infrarroja permite concluir que el distinto comportamiento adsorbente de los filtros preparados obedece a diferencias en su textura y no en cambios significativos de los grupos funcionales en superficie.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha recibido financiación del Ministerio de Innovación y Ciencia de España y el Programa FEDER de la UE (Proyecto MAT2008-00889/NAN), así como de la Junta de Andalucía (grupo FQM-110). Los datos de SEM y DRX se han obtenido en los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz.

REFERENCIAS

1. Avila, P.; Montes, M.; Miro, E.E. (2005); *Monolithic reactors for environmental applications*. Chem. Eng. J.: 109, 11-36.
2. Bakandritsos, A.; Kouvelos, E.; Steriotis, T.; Petridis, D. (2005); *Aqueous and gaseous adsorption from montmorillonite-carbon composites and from derived carbons*. Langmuir: 21(6), 2349-2355.
3. Barton, S.S.; Evans, M.J.B.; Holland, J.A.F.; Koresh, J.E. (1984); *Water and cyclohexane vapour adsorption on oxidized porous carbon*. Carbon: 22(3), 265-272.
4. Chiang, Y.; Chiang, P.; Chang, E.-E. (2001); *Effects of Surface Characteristics of Activated Carbons on VOC Adsorption*. J. Environ. Eng.: 127(1), 54-62.
5. Cifredo, G.; Gatica, J.M.; Harti, S.; Vidal, H. (2010); *Easy route to activate clay honeycomb monoliths for environmental applications*. Appl. Clay Sci.: 47, 292-299.
6. EPA, Clean Air Technology Center, EEUU (1999); *Choosing and adsorption system for VOC: carbon, zeolite, or polymers*. Technical Bulletin 456/F-99-004. <http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/fadsorb.pdf> (con acceso en 16/05/2011)
7. Gatica, J.M.; Rodríguez-Izquierdo, J.M.; Sánchez, D.; Ania, C.; Parra, J.B.; Vidal, H. (2004); *Extension of preparation methods employed with ceramic materials to carbon honeycomb monoliths*. Carbon: 42, 3251-3254.
8. Gippini, E. (1979); Pastas Cerámicas. Madrid, Sociedad Española de Cerámica, 259p.
9. Harti, S.; Cifredo, G.; Gatica, J.M.; Vidal, H.; Chafik, T. (2007); *Physicochemical characterization and adsorptive properties of some Moroccan clay minerals extruded as lab-scale monoliths*. Appl. Clay Sci.: 36, 287-296.
10. Heck, R.M.; Gulati, S.; Farrauto, R.J. (2001); *The application of monoliths for gas phase catalytic reactions*. Chem. Eng. J.: 82, 149-156.
11. Heck, R.M.; Farrauto, R.J.; Gulati, S. (2002); *Catalytic Air Pollution Control, Commercial Technology*. New York, Wiley, 391p.
12. Huang, S.; Zhang, C.; He, H. (2009); *In situ adsorption-catalysis system for the removal of o-xylene over an activated carbon supported Pd catalyst*. J. Environ. Sci.: 21(7), 985-990.
13. Kumar, A.; Kumar, Sh.; Kumar, S.; Gupta, D.V. (2007); *Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: equilibrium and kinetics*. J. Hazard. Mater.: 147, 155-166.
14. Parra, J.B.; Pis, J.J.; De Sousa, J.C.; Pajares, J.A.; Bansal, R.C. (1996); *Effect of coal preoxidation on the development of microporosity in activated carbons*. Carbon: 34(6), 783-787.
15. Rodríguez-Izquierdo, J.M.; Vidal, H.; Gatica, J.M.; Sánchez, D.; Cerdón, A. (2005); *Soportes monolíticos de base carbonosa y un procedimiento para su preparación*. Patente Española 2221782 B1. http://www.espatentes.com/pdf/2221782_b1.pdf (con acceso en 16.05.2011)
16. Schlögl, R. (1991); Carbons. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (G. Ertl, H. Knözinger y J. Weitkamp, eds.) Wiley-CCH, Weinheim, Germany, pp. 138-191.

17. Shepherd, A. (2001); Activated carbon adsorption for treatment of VOC emissions. Proceedings of the 13th Annual EnviroExpo, Boston, Massachusetts, p.1.
18. Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquérol, J.; Siemieniowska, T. (1985); *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure & Appl. Chem.: 57(4), 603-619.
19. Tomašić, V.; Jović, F. (2006); *State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors*. Appl. Catal. A: General: 311, 112-121.
20. Urano, K.; Omori, S.; Yamamoto, E. (1982); *Prediction method for adsorption capacities of commercial activated carbons in removal of organic vapors*. Environ. Sci. Technol.: 16, 10-14.
21. Valdés-Solís, T.; Marbán, G.; Fuertes, A.B. (2001); *Preparation of microporous carbon-ceramic cellular monoliths*. Micropor. Mesopor. Mater.: 43(1), 113-126.
22. Vergunst, T.; Linders, M.; Kapteijn, F.; Moulijn, F. (2001); *Carbon-based monolithic structures*. Catal. Rev.: 43(3), 291-314.
23. Yates, M.; Blanco, J.; Avila, P.; Martín, M.P. (2000); *Honeycomb monoliths of activated carbon for effluent gas purification*. Micropor. Mesopor. Mater.: 37, 201-208.
24. Yates, M.; Blanco, J.; Martín-Luengo, M.A.; Martín, M.P. (2003); *Vapour adsorption capacity of controlled porosity honeycomb monoliths*. Micropor. Mesopor. Mater.: 65, 219-231.

