

Obtención de un material carbonáceo activado de antracita para posibles aplicaciones en hidrometalurgia

Hugo Armando Estupiñán^a, Custodio Vásquez Quintero^{a,},
Jorge Enrique Pulido^b*

^aGrupo de Investigaciones en Corrosión, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

^bEscuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

(Recibido el 21 de octubre de 2005. Aceptado el 8 de noviembre de 2005)

Resumen

En este trabajo se obtuvo carbón activado a partir de una antracita proveniente del Páramo del Almorzadero (municipio de Cerrito, Santander), con un 96,6% de carbono fijo; se analizó la antracita y se trató en dos etapas, una de activación química con ácidos para incrementar la reactividad de la superficie externa y facilitar el acceso a la superficie interna del carbón, y otra de activación física a temperaturas de 800, 1.000 y 1.200 °C con CO₂. Se evaluó el efecto de las variables del proceso de activación sobre la actividad del carbón y se hallaron las mejores condiciones para lograr un producto con las mejores características, se obtuvo una superficie específica del carbón activado de 107,4 m²/g. Se analizó su utilización en hidrometalurgia, específicamente en la recuperación de oro donde se obtuvo una capacidad de adsorción de oro de 6,6 kg/toneladas de carbón activado.

----- *Palabras clave:* carbón activado, antracita, activación, adsorción.

Production of a coal-based activated material from anthracite and its potential applications in hydrometallurgy

Abstract

Activated carbon was obtained from an anthracite mineral (96,6 wt % of fixed carbon) from the *Páramo del Almorzadero* (town of *Cerrito, Santander*). The anthracite was activated in two stages: firstly, a chemical activation with acids

* Autor de correspondencia. teléfono: 57+7 6320471, fax: 57+7 6320471, correo electrónico: custodio@uis.edu.co (C. Vásquez Q.)

was used for increasing the reactivity of the external surface and facilitating the access to the internal surface of the coal. Secondly, a physical activation at temperature of 800 °C, 1.000 °C and 1.200 °C with CO₂ was conducted. The effect of the operating conditions during the activation process on the activity of the coal was evaluated, and the optimum conditions to achieve a product with the better characteristics, i.e., a specific surface of 107,4 m²/g, were obtained. The potential of this activated coal in hydrometallurgy (specifically in recovery of gold) was evaluated. A gold adsorption capacity of 6,6 kg/ton of activated coal was obtained.

----- *Key words:* activated coal, anthracite, activation, adsorption.

Introducción

Las tecnologías relacionadas con el control de contaminantes y la recuperación selectiva de metales, requieren materiales adsorbentes específicos entre los cuales los carbones activados son los más versátiles por sus propiedades, determinadas por los métodos de activación y la naturaleza de la materia prima, ya que ningún carbón puede utilizarse universalmente ni es eficaz para todos los fines. Estas aplicaciones van, desde la recuperación de moléculas grandes, conteniéndolas en su interior, hasta la adsorción y almacenamiento de gases.

Los carbones activados son materiales con una estructura porosa bien desarrollada y poseen propiedades adsorptivas altas y selectivas. La capacidad de adsorción de los carbones activados está determinada por su microtextura, principalmente por la distribución de su tamaño de poro y por la funcionalidad de su superficie [1, 2].

Existe amplio rango de materiales indicados para la producción de carbones activados, entre ellos, los carbones de origen vegetal y los carbones de origen mineral, de estos últimos la antracita por su alto contenido de carbono, por poseer en forma natural microporos, mesoporos y macroporos y además por sus excelentes propiedades mecánicas, lo hacen un material adecuado para ser sometido a un proceso de activación [3]. Los macroporos sirven como conductos de transporte de las especies desde la superficie externa de la partícula de carbón hacia las superficies internas de los mesoporos y los microporos, en donde ocurre la mayor parte de la adsorción. En los mesoporos y los microporos es donde prácticamente ocurren los fenómenos de adsorción física y en algunos casos la química [4, 5].

El propósito de este trabajo fue obtener carbón activado a partir de antracita con posibilidad de usarlo en hidrometalurgia. Para alcanzar este fin, se analizó la antracita antes de someterla a los procesos de activación por vía química y física, luego se caracterizó el material obtenido y se determinaron las condiciones para lograr un producto con las mejores características

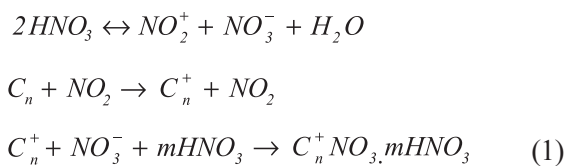
adsorptivas, encontrándose además su superficie específica por el método de adsorción y desorción de nitrógeno y la isoterma de Dubinin. También se determinaron sus propiedades mecánicas. Finalmente se evaluó su aplicación en un proceso de recuperación de oro en un ensayo de laboratorio cuyo propósito fue determinar la velocidad y capacidad de adsorción de oro a partir de una solución artificial de aurocianuro.

Métodos de activación

La activación consiste básicamente en el desarrollo de poros en un material, por medio de reacciones químicas. Muchos métodos de activación se han usado para diferentes tipos de carbones y para diversas aplicaciones, entre ellos el método de activación con gas es el más importante. Este proceso también se conoce como activación termocatalítica. Algunos gases o agentes activadores más utilizados son el CO_2 y el vapor de agua, cuya finalidad es aumentar la porosidad y, a su vez, el área superficial o superficie específica del carbón, por medio de procesos catalíticos sobre la superficie de este a una temperatura lo suficientemente alta para eliminar la mayor parte de los constituyentes volátiles y parte de los átomos de carbono. Estos agentes activadores no son efectivos para todos los tipos de carbones. Se ha demostrado que esta efectividad depende del rango del carbón [6].

Varios métodos se han estudiado para producir carbones activados a partir de antracita, el más común es la activación por CO_2 . Sin embargo, algunos autores han demostrado que la oxidación de la antracita antes de la activación física es una etapa muy importante para obtener un buen material adsorbente. Esta oxidación se puede realizar con ácidos para promover una modificación química que incrementa la reactividad de la superficie externa del carbón y para permitir la facilidad de acceso a su superficie interna. Con la realización de este pretratamiento se logra impartir, hidrofiliidad a la superficie del carbón y gran capacidad selectiva de intercambiar iones. Esta etapa promueve la formación de grupos carboxílicos en la superficie del carbón, pro-

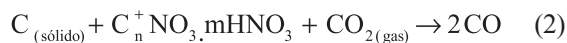
duciendo una superficie catiónica que presenta afinidad aniónica. En otras palabras, la oxidación del carbón con ácidos modifica sus propiedades superficiales, fijando grupos oxigenados que contienen fundamentalmente enlaces dobles C=O y enlaces simples C-O. Lyubchika y colaboradores experimentaron el pretratamiento de la antracita con ácido nítrico y encontraron que se presentan las siguientes reacciones:



Bajo ciertas condiciones, el grafito de la antracita se transforma en el producto que indica la reacción 1 y luego se exfolia térmicamente a alta temperatura [7].

Estos grupos evolucionan como CO_2 en una posterior activación física a temperaturas mayores de 950 °C y largos tiempos de activación, relativamente.

Reacción de gasificación



Los materiales carbonizados en esta activación contienen láminas muy pequeñas semejantes al grafito, llamados planos basales. Cada lámina está compuesta por átomos de carbono de cadenas aromáticas y grupos funcionales. Debido a muchos factores, los planos en el material carbonizado muestran diferentes reactividades hacia las reacciones de gasificación. Como resultado, algunas láminas son removidas o exfoliadas y otras no, cuya consecuencia es la formación de una estructura porosa [8].

Fenómeno de adsorción de cationes

La adsorción ocurre cuando una molécula puede llegar a la superficie interna de la partícula del carbón por difusión dentro de los poros, como re-

sultado, la estructura porosa puede tener una marcada influencia en la cinética de adsorción. Esta capacidad de adsorber está relacionada con el área superficial del carbón, cuyos valores deben estar entre 100 y 1.000 m^2/g . La ubicación dentro de este rango, así como los grupos electroiónicos depositados en la superficie del carbón permiten a éste adsorber moléculas o iones de una forma selectiva. El mecanismo es básicamente, la atracción y fijación de moléculas polares o no polares por medio de enlaces débiles [9]. Algunos investigadores han estudiado y determinado dos tipos de procesos de adsorción: física y química. La adsorción física, generalmente es reversible, incluye fuerzas de Van der Waals, interacciones dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno; la adsorción química emplea fuerzas homopolares, como enlaces iónicos y covalentes y generalmente es irreversible. En la mayoría de los casos la adsorción puede clasificarse como física por naturaleza, fenómeno que se presenta en la adsorción de gases como por ejemplo la adsorción de metano y de hidrógeno (fisisorción).

Generalmente la adsorción de cationes a partir de soluciones cargadas con metales, asociados con elementos orgánicos, depende de la capacidad adsorptiva del carbón activado y esta a su vez, está determinada por condiciones como: pH de la solución, tamaño del catión hidratado, su carga y las propiedades particulares del elemento catiónico [10].

Aplicación del carbón activado en la adsorción de oro

Entre las muchas aplicaciones de los carbones activados, el proceso de recuperación de oro con carbón activado es ideal para el tratamiento de minerales de bajo grado y colas de cianuración mediante el proceso CIP (carbón en pulpa). Algunos investigadores han descrito modelos cinéticos de adsorción de iones de aurocianuro y argentocianuro sobre el carbón activado en medios básicos. En este proceso los iones complejos de cianuro adsorbidos sobre la superficie externa del carbón, difunden reversiblemente hacia la superficie interna a través de los poros y pueden ser desorbidos, regresando a la fase líquida.

Parte experimental

Para este trabajo se contó con muestras de antracita provenientes del Páramo del Almorzadero, municipio de Cerrito, Santander. Generalmente la antracita es un material muy duro, compacto y de alto rango y se caracteriza por su color negro, lustre brillante y a veces semimetálico. Tiene alto contenido de materia volátil y bajo porcentaje de ceniza y de humedad, a alta temperatura no se hincha ni se encoge. Esta antracita se redujo hasta una granulometría entre 500-800 μm . El circuito de conminución consistió en una trituradora de mandíbulas, trituradora de cono y molino de bolas. El análisis granulométrico se realizó por duplicado según la norma ASTM 2862 para 600 g. de antracita. De acuerdo con los resultados, el 91,14% de la antracita corresponde al intervalo de tamaño recomendado para un proceso de fabricación de carbón activado de 0,8-1,6 mm. El

bajo porcentaje de finos es importante para evitar el bloqueamiento de los poros en los procesos de adsorción.

El análisis de la antracita empleada en este estudio se realizó tomando como base, el análisis próximo según normas ASTM para la evaluación de carbones, determinando: humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo. El rango del carbón se determinó calculando el carbono fijo seco en base libre de materia mineral de acuerdo con fórmulas aproximadas, lo mismo que el poder calorífico. La tabla 1 muestra los resultados obtenidos a partir de este análisis. Tomando especificaciones estándar para la clasificación del carbón por rango (ASTM D-388), en las cuales el carbono fijo y el poder calorífico se deben calcular en base libre de materia mineral y en base seca, se corroboró, que efectivamente el carbón de este estudio es una antracita con 96,6% de carbono fijo.

Tabla 1 Análisis de antracita

% humedad	3,535
% cenizas	9,368
% materia volátil	3,928
% carbono fijo	83,169
% azufre	0,643
Poder calorífico BTU/lb	12.767,07
Rango del carbón (%)	96,6
Densidad aparente g/cm^3	0,86

Para la activación de la antracita, se adoptó un método de activación química combinado con un método físico de activación. El método químico consistió en un tratamiento con ácido fluorhídrico al 53% en una proporción de 2 mL/g de antracita durante 24 h a 25 °C, luego con ácido clorhídrico al 37% en una proporción de 3 mL/g de antracita durante 12 horas a 25 °C, el propósito de este procedimiento fue desmineralizar el carbón. Posteriormente, el carbón fue tratado con ácido nítrico analítico en una proporción de 10 ml/g de antracita durante 1 y 1,5 h a 105 °C con el fin de oxidar la superficie del carbón. Luego el carbón fue lavado y secado en una mufia a 120 °C durante 12 h. Para la activación física de

la antracita, se adoptó la técnica llamada, *pirólisis rápida* o pirólisis catalítica con CO_2 . Se utilizó un horno de zonas con un compartimiento para muestras tubular de acero inoxidable y resistente a altas temperaturas, empleándose en su interior un revestimiento refractario. La presión y el flujo del CO_2 se mantuvieron a valores constantes de 25 psi y 150 mL/min respectivamente, el tiempo de activación fue de 1 y 1,5 h y la temperatura del horno fue de 800 y 1.000 °C. Para evaluar la efectividad de los procedimientos aplicados sobre estos carbones, después de la etapa de activación, se realizó un experimento según la norma ASTM para evaluación de carbones activados en siste-

mas líquidos. Para esto se preparó una solución de azul de metileno al 0,002% repartida cada 5 mL, en tubos de ensayo, junto con muestras de 0,5 g de carbón antracítico, activado en la etapa anterior. Estos se agitaron durante una hora en un agitador mecánico y se dejaron en reposo durante 23 h. La misma prueba se realizó en un carbón comercial, preparado a partir de cáscara de coco. Las concentraciones finales se evaluaron en un espectrofotómetro de luz ultravioleta visible a una longitud de onda de 664 nm, utilizando una curva de calibración con patrones de concentraciones desde $6,05 \times 10^{-4}$ M hasta $5,63 \times 10^{-5}$ M de azul de metileno. A partir de las diferencias en concentraciones se determinó el porcentaje de actividad de los productos preparados. En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos en esta prueba. El máximo porcentaje de actividad obtenido fue de 96,75%, que corresponde

al carbón tratado con un tiempo de oxidación de 1,5 h, un tiempo en el horno de una hora y temperatura en el horno de 1.000 °C. El carbón activado comercial presentó una actividad de 81,5%, esto indica que el material preparado con estas condiciones, presentó mejor actividad que el carbón activado comercial para este tipo de soluciones. Según estos resultados y analizando cada variable con respecto a la actividad obtenida, se estimó que las mejores condiciones para obtener un material con mayor capacidad de adsorción, se pueden dar, aumentando el tiempo de oxidación y la temperatura del horno. Por tanto se programó un experimento adicional donde se varió el tiempo de tratamiento con ácido nítrico a 2 h y la temperatura del horno se aumentó a 1.200 °C. Efectivamente, al evaluar la antracita tratada bajo estas condiciones, con la prueba de azul de metileno, se obtuvo una actividad del 97,5%.

Tabla 2 Actividad de las muestras de carbón de antracita después del proceso de activación

<i>Tiempo de oxidación (horas)</i>	<i>Tiempo de residencia en el horno (horas)</i>	<i>Temperatura en el horno (°C)</i>	<i>Concentración (M)</i>	<i>Actividad (%)</i>
1	1	800	$5,7 \times 10^{-4}$	71,5
1,5	1	800	$4,2 \times 10^{-4}$	79
1	1,5	800	5×10^{-4}	75
1,5	1,5	800	6×10^{-4}	70
1	1	1.000	$2,2 \times 10^{-4}$	89
1	1,5	1.000	$3,2 \times 10^{-4}$	84
1,5	1	1.000	$6,5 \times 10^{-5}$	96,75
1,5	1,5	1.000	$2,1 \times 10^{-4}$	89,5
	Carbón comercial		$3,7 \times 10^{-4}$	81,5

Luego, la antracita activada se caracterizó en un equipo de adsorción y desorción de nitrógeno NOVA 1200 versión 3.7, tomando una muestra de 0,1448 g del carbón preparado. El adsorbato utilizado fue nitrógeno a una temperatura de -195,6 °C, el tiempo de adsorción fue de 120 segundos, la presión de vapor saturación del nitrógeno fue de 700 mmHg, variando las presiones de equilibrio entre 0 y 700 mmHg. Para hallar el área superficial se empleó el método de Dubinin. Este método permite el cálculo de la superficie

específica de un carbón con características microporosas. Para esto se emplea la ecuación de Dubinin que está basada en la teoría de adsorción de Polanyi [2].

$$\log V_a = \log V_o - \frac{0,434\beta T^2}{B^2} \left(\log \frac{P}{P_o} \right)^2 \quad (3)$$

V_a = cantidad de gas adsorbido a una presión de equilibrio p_o .

V_o = capacidad del microporo.

β = coeficiente de afinidad del adsorbato nitrógeno.

P = presión de vapor de saturación del adsorbato de nitrógeno.

T = temperatura de adsorción.

En la figura 1 se muestra la isoterma de adsorción Dubinin a partir de los datos obtenidos en la adsorción de nitrógeno sobre el carbón preparado. Por esta técnica se determinó una superficie específica microporosa igual a: $107,4 \text{ m}^2/\text{g}$.

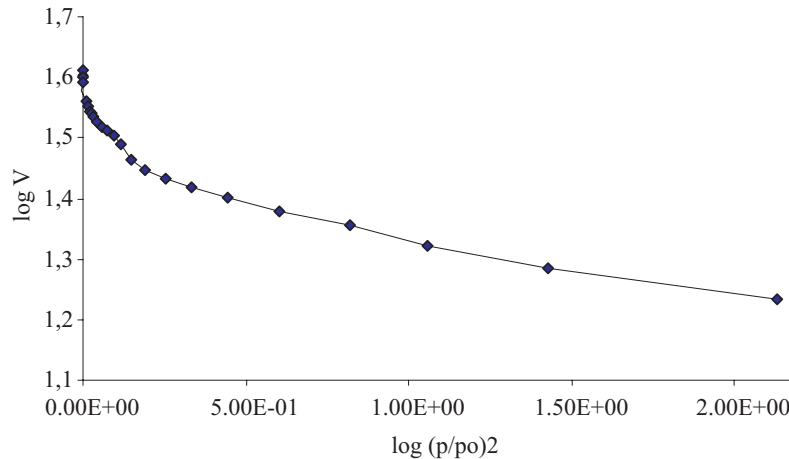


Figura 1 Isoterma de adsorción Dubinin del carbón de antracita

La resistencia mecánica del carbón preparado se determinó por medio de una prueba de atricción, según la norma Mintek (norma diseñada para la recuperación de oro), que consistió en girar en un recipiente hermético, 50 g de muestra de carbón con agua destilada a una velocidad de 40 r. p. m durante 24 h, luego se tamizó el carbón en húmedo a través del tamiz de 1 mm, se secó y se pesó el retenido de carbón como un porcentaje de distribución de masa de la muestra original [11, 12].

El valor del porcentaje de finos obtenido, o constante de atricción fue: 1,96%. Según la norma, un carbón con menos del 2% de finos, cumple con las condiciones necesarias para un proceso de recuperación de oro por la baja cantidad de finos. Los finos podrían provocar la abrasión de partículas de carbón más grandes o el bloqueamiento de los poros del carbón.

La velocidad de adsorción de oro se determinó, adaptando un procedimiento empírico descrito en la norma Mintek para recuperación de oro. Este procedimiento consistió en preparar una

solución sintética que contiene 10 mg/L de aurocianuro de potasio, con 100 mg/L de cloruro de calcio con 100 mg/L de cianuro de potasio junto con 1g de carbón preparado. Luego se tomaron alícuotas de 5 mL, a: 0, 15, 30, 45, 60, 75 y 90 min y se analizó oro en un espectrofotómetro de absorción atómica BUCK SCIENTIFIC 210 VGP con longitud de onda de 242,8 nm. La figura 2 presenta los resultados obtenidos a partir del este análisis.

Según la norma MINTEK, la velocidad de adsorción debe ser mayor del 60% en 60 min. Para el caso de este estudio, se puede ver en la figura 2 que a los 60 min el porcentaje de adsorción fue de 38,49%, sin embargo a partir de este valor se notó aumento en la adsorción hasta 85,55% a los 75 min, valor que permaneció constante hasta la última toma de muestra a los 90 min. Este comportamiento de adsorción positivo a mayor tiempo de contacto del carbón preparado con la solución podría indicar que el fenómeno de adsorción física que sucede sobre la superficie, tiene un componente cinético debido a las reacciones que estarían sucediendo con algún

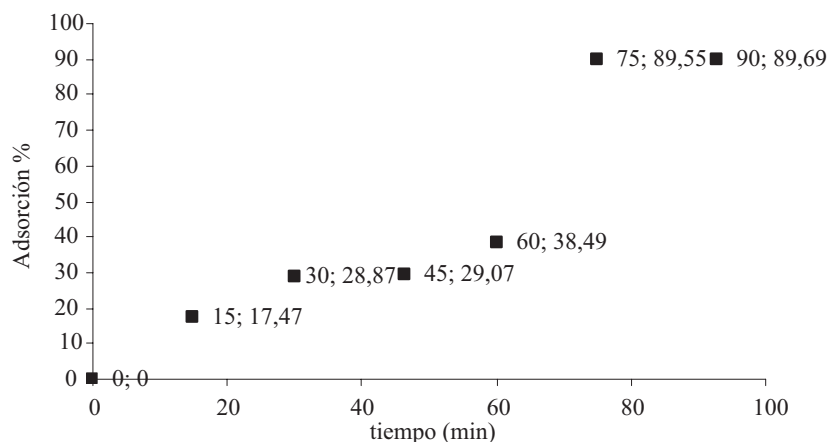


Figura 2 Adsorción de oro sobre el carbón de antracita preparado

producto residual formado durante los procesos de activación [7]. Para medir la capacidad de adsorción de oro del carbón preparado se adaptó un procedimiento de la norma MINTEK para recuperación de oro, tamizando aproximadamente 10 g de antracita activada en el rango de 0,15 a 0,43 mm de diámetro. Este se dividió en 5 porciones de: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 y 0,5 g. Luego cada uno se llevó a un Erlenmeyer con una solución sintética de aurocianuro de potasio, el cual se agitó en un agitador a 25 °C por 20 h a una velocidad de 20 r. p. m. Luego de filtrar cada muestra de carbón, se determinó la concentración de oro en el filtrado por espectrofotometría de absorción atómica sobre la solución restante. La constante de capacidad de adsorción se calculó mediante la isoterma de Freundlich $X/M = KC^{1/n}$, donde X es la masa de oro cargada, M es el peso de la muestra de carbón activado, C es la concentración de oro en el equilibrio, en el filtrado en gramo/litro y K es la constante definida como la carga de carbón en mg de oro/g. de carbón activado, en equilibrio, con una concentración residual de oro en solución de 1 g./t. de carbón activado. De acuerdo con el procedimiento anterior, se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura 3. La constante K se determinó por regresión lineal, cuyo valor fue: 6,03 mg de oro/g. de carbón activado o 6,03 kg de oro/ton. de carbón activado. De acuerdo con la norma MINTEK, el valor recomendado de K para un carbón activado en un proceso de

recuperación de oro debe ser mayor de 25 mg de oro/g. de carbón activado. Esto indica que el carbón, producto de esta investigación, posee una capacidad de adsorción inferior a la indicada por la norma. Sin embargo los carbones de baja K son conocidos por ser mecánicamente más resistentes, tal vez debido a que su estructura porosa no es tan extensa como los carbones de alta K [13].

De esta manera este carbón antracítico puede producir menor cantidad de finos por atrición, como ya se demostró antes, lo que reduciría las pérdidas de oro en un proceso de recuperación con carbón activado. El bajo valor de K se debió posiblemente al valor del área específica disponible en el carbón activado (107,4 m²/g).

Conclusiones

Este estudio se centró en la activación química y física de un carbón de antracita, su caracterización y su posible aplicación a un proceso de recuperación de oro.

Los datos obtenidos muestran que la efectividad del tratamiento químico antes de la pirólisis proveen a la superficie de la antracita, las modificaciones necesarias para que los agentes activantes a alta temperatura puedan penetrar la microestructura del carbón y puedan reaccionar de alguna forma con la superficie del carbón. Por

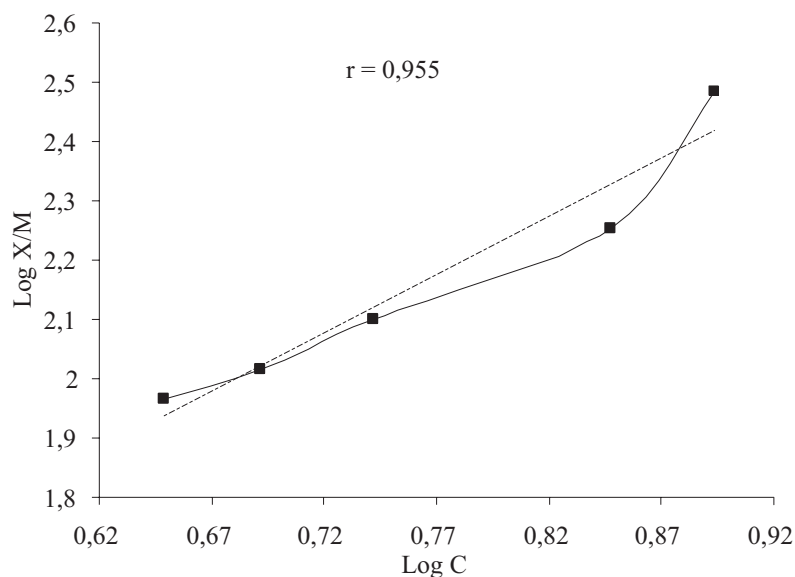


Figura 3 Isoterma de Freundlich para determinar la constante de la capacidad de adsorción de oro del carbón preparado

tanto el aumento de la porosidad de la antracita depende de las propiedades texturales obtenidas en la oxidación.

Se comprobó que el efecto más importante del tratamiento con ácidos es la disminución del tiempo de pirólisis en la activación física. Sin embargo en el experimento adicional se observó que al aumentar la temperatura, se mejoraba la actividad del producto, esto se podría explicar por la presencia de un aumento de la velocidad de descomposición de la superficie del carbón, debido a la presencia de productos provenientes del tratamiento con ácidos, que favorecieron en cierto grado, la exfoliación de carbonos en la etapa de activación física.

Es probable que exista un efecto entre los iones depositados de nitrógeno sobre la superficie del carbón durante la activación química con HNO_3 y el CO_2 a altas temperaturas, el producto de esta reacción podría ser el posible agente oxidante del proceso.

La variación de los parámetros: tiempo de tratamiento químico, temperatura en el horno y tiempo de la pirólisis, han permitido obtener un

carbón activado con un amplio rango de microporosidades y mesoporosidades como lo muestran los datos a partir de los ensayos de adsorción de nitrógeno y de colorimetría. Sin embargo, aunque su área superficial se encuentra en el rango de los carbonos con baja superficie, su uso se ve favorecido por sus buenas propiedades mecánicas.

De acuerdo con el comportamiento del producto en los ensayos realizados de colorimetría, adsorción y desorción de nitrógeno y adsorción de aurocianuro, se podría deducir que al utilizar el método de activación de este trabajo se recomienda emplear este carbón activado en la adsorción de iones en solución.

Referencias

1. C. Daulan. "Influence of anthracite pretreatment in the preparation of activated carbons". *Fuel*. 1998. pp. 495-502.
2. T. Budinova, N. Petrov "Influence of thermooxidate treatment on the surface properties of anthracite". *Fuel*. 1998. pp. 577-580.
3. R. Lyubchik, F. Benoit, F. Beguin. "Influence of chemical modification of anthracite on the porosity". *Carbon*. Vol. 40. 2002. pp. 1287-1294.

4. J. L. Cortina, R. M. Kautzmann, R. Gliese, C. H. Sampaio. "Extraction studies of aurocyanide using Macronet adsorbents: physico-chemical characterization". *Reactive & Functional Polymers*. Vol. 60. 2004. pp. 97-107.
5. C. Andresen, E. Burgess. "New directions for non-fuel uses of anthracites" *Fuel Processing Technology*. Vol. 85. 2004. pp. 1373-1392.
6. A. Aworn, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote. "Recovery of gold from gold slag by wood shaving fly ash". *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 287. 2005. pp. 394-400.
7. O. Lozano, C. Linares. "Preparation of activated carbons from Spanish anthracite" *Carbon* Vol. 39. 2001. pp. 751-759.
8. M. M. Maroto-Valer, Z. Tang, Y. Zhang "CO₂ capture by activated and impregnated anthracites". *Fuel Processing Technology*, en prensa. 2005.
9. S. B. Lyubchik, R. Benoit, F. Béguin. "Influence of chemical modification of anthracite on the porosity of the resulting activated carbons". *Carbon*. Vol. 40. 2002. pp. 1287-1294.
10. S. B. Lyubchik, L. Ya. Galushko, A. M. Rego, Yu. V. Tamarkina, O. L. Galushko, I. M. Fonseca. "Intercalation as an approach to the activated carbon preparation from Ukrainian anthracites". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 65. 2004. pp. 127-132.
11. A. Perrin, A. Celzard, A. Albiniak, M. Jasienko-Halat, J. F. Maréché and G. Furdin "NaOH activation of anthracites: effect of temperature on pore textures and methane storage ability". *Carbon*. Vol. 42. 2004. pp. 2855-2866.
12. Suggate, Dickinson. "Carbon NMR of coals: the effects of coal type and rank". *International Journal of Coal Geology*. Vol. 57. 2004. pp. 1-22.
13. <http://www.MINTEK.ACZA/emd/CIP/cip>; the carbon in pulp process. 2000. Consultada en diciembre, 2004.