

Relación entre entalpías de inmersión de carbones activados modificados en su química superficial en diferentes líquidos y sus características fisicoquímicas

Paola Rodríguez Estupiñán¹, Liliana Giraldo¹, Juan Carlos Moreno-Piraján^{2*}

¹Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá. Bogotá, Colombia. ²Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y calorimetría, Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia.

Relationship between enthalpy of immersion of activated carbons modified at their surface chemistry in different liquids and their physicochemical characteristics

Relació entre entalpies d'immersió de carbons activats modificats en la seva química superficial en diferents líquids i les seves característiques fisicoquímiques

Recibido: 24 de agosto de 2013; aceptado: 24 de mayo de 2014

RESUMEN

Se determinan entalpías de inmersión de carbones activados modificados químicamente en benceno, diclorometano, tetracloruro de carbono y agua; que presentan los valores mayores para la inmersión de los sólidos en diclorometano en un rango de -96 a -155 Jg⁻¹ y para la inmersión en agua valores entre -32 y -66 Jg⁻¹. Los carbones activados presentan valores de área BET y volúmenes de microporos entre 783 y 935 m²g⁻¹ y $0,31$ y $0,37$ cm³g⁻¹ respectivamente.

Se determinaron entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones acuosas de Ni(II) de 500 mgL⁻¹. Para las entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones de Ni(II) el mayor valor se obtiene para el carbón activado oxidado con ácido nítrico, de $-69,2$ Jg⁻¹, que indica la influencia de la química superficial en el proceso de adsorción del ion desde solución acuosa. Se obtiene una relación directa entre la entalpía de inmersión de los sólidos en la solución y la capacidad de adsorción.

Palabras clave: Carbón activado; entalpía de inmersión; benceno; diclorometano; tetracloruro de carbono; agua, solución de Ni(II).

SUMMARY

Immersion enthalpies of chemically modified activated carbon in benzene, dichloromethane, carbon tetrachloride and water were determined which present higher values for the immersion of the solids in dichloromethane at a range of -96 to -155 Jg⁻¹ and for immersion values in water between -32 and -66 Jg⁻¹. Activated carbons have BET area values and micropore volumes between 783 and 935 m²g⁻¹ and 0.31 and 0.37 cm³g⁻¹, respectively.

Immersion enthalpies of activated carbons in Ni(II) aqueous

solutions of 500 mgL⁻¹ were determined. For immersion enthalpies of activated carbons in Ni(II) solutions the highest value was obtained for the oxidized activated carbon with nitric acid, -69.2 Jg⁻¹, indicating the influence of surface chemistry on the ion adsorption process from aqueous solution. Obtain a direct relationship between the immersion enthalpy of solids in the solution and the adsorption capacity.

Keywords: Activated carbon; immersion enthalpy; benzene; dichloromethane; carbon tetrachloride; water; Ni(II) solution.

RESUM

Es determinen entalpies d'immersió de carbons activats modificats químicament en benzè, diclorometà, tetraclorur de carboni i aigua; que presenten els valors més grans per a la immersió dels sòlids en diclorometà en un rang de -96 a -155 Jg⁻¹ i per a la immersió en aigua valors entre -32 i -66 Jg⁻¹. Els carbons activats presenten valors d'àrea BET i volums de microporus entre 783 i 935 m²g⁻¹ i $0,31$ i $0,37$ cm³g⁻¹, respectivament. Es van determinar entalpies d'immersió dels carbons activats en solucions aquoses de Ni(II) de 500 mgL⁻¹. Per a les entalpies d'immersió dels carbons activats en solucions de Ni(II) el major valor s'obté per al carbó activat oxidat amb àcid nítric, de $-69,2$ Jg⁻¹, que indica la influència de la química superficial en el procés d'adsorció de l'ió en solució aquosa. S'obté una relació directa entre l'entalpia d'immersió dels sòlids en la solució i la capacitat d'adsorció.

Paraules clau: Carbó activat; entalpia d'immersió; benzè; diclorometà; tetraclorur de carboni; aigua, solució de Ni(II).

* Autor de correspondència jumoreno@uniandes.edu.co

INTRODUCCION

La entalpía de inmersión, ΔH_{imm} , de un sólido en un líquido es un parámetro de caracterización del sólido que depende del líquido de inmersión, de la temperatura y de la presión, que permite evaluar las interacciones entre el sólido y el líquido^(1,2). Las interacciones pueden ser de tipo específicas o no específicas y la magnitud de la entalpía que se genera dependerá de la intensidad de la interacción⁽¹⁻⁴⁾. Las interacciones entre el sólido y el líquido pueden corresponder a la formación de una capa de moléculas sobre el sólido y por tanto la energía resultante se relaciona con parámetros superficiales, como se muestra en el modelo desarrollado por Dubinin y Stoeckli, en el que para un sólido microporoso, la entalpía de inmersión se relaciona con el calor neto de adsorción y por tanto la mayor contribución a la entalpía se debe a la presencia de microporos⁽⁴⁻⁶⁾. Stoeckli estableció la relación entre la entalpía de inmersión de carbones activados en diversos líquidos orgánicos y los parámetros obtenidos por la adsorción de vapores de los mismos líquidos sobre el sólido. Esta relación es descrita por la ecuación de Stoeckli y Krahenbuehl⁽⁴⁻⁶⁾:

$$-\Delta H_i = \frac{\beta E_0 W_0 \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2 V_m} \quad (1)$$

Donde β es el coeficiente de afinidad del adsorbato, E_0 , es la energía libre característica de la adsorción del vapor de referencia, W_0 , es el volumen total de microporos del sólido, α es el coeficiente de expansión térmica a la temperatura T y V_m es el volumen molar del líquido⁽⁷⁾. Si los sólidos tienen una pequeña superficie externa, la entalpía experimental, ΔH_{exp} , también contiene una contribución debida a la superficie externa (S_{ext}).

Como se pueden utilizar líquidos con diferentes dimensiones moleculares, es posible obtener una distribución de tamaño de poros con una relativa sencillez experimental. También es posible calcular el área superficial del sólido si se utiliza como referencia un material no poroso de la misma naturaleza química que la muestra en estudio⁽⁸⁾.

Las entalpías de inmersión de un sólido en diferentes líquidos son usualmente diferentes, por lo tanto la magnitud de la entalpía de inmersión dependerá de la extensión del área superficial del sólido, así para un sistema sólido-líquido, la energía de inmersión se incrementa con el área superficial del sólido y de la naturaleza química de la superficie y del líquido de inmersión, por consiguiente, si el líquido es polar, la energía de inmersión incrementa con la polaridad de las funciones químicas sobre la superficie del sólido⁽⁹⁾.

La determinación de la entalpía de inmersión de un sólido en un solvente apolar, se usa como referencia el benceno, y en agua permite calcular el factor de hidrofobicidad, f_h , como la relación entre los valores de tales entalpías. Así si el carbón activado presenta pocos grupos de oxígeno en su superficie tendrá mayores valores del factor hidrofóbico y alta afinidad por adsorbatos apolares⁽¹⁰⁾.

La entalpía de inmersión de carbones activados en agua permite evaluar la polaridad de su superficie, bajo el supuesto que las moléculas de agua interactúan principalmente con los grupos superficiales oxigenados localizados en los sitios polares en los bordes de las capas grafénicas^(2,11), incluso se ha encontrado que la entalpía aumenta linealmente con la concentración de los sitios ácidos presentes en la superficie del sólido⁽¹²⁾.

Cuando se desea tener información sobre los efectos térmicos que se presentan entre el sólido y un soluto

disuelto en el solvente, se utilizan soluciones de tales solutos para conocer la interacción energética con los grupos funcionales que se encuentren en la superficie del sólido. Se puede entonces, relacionar la entalpía que se genera por la inmersión del carbón activado en una fase acuosa que contiene el soluto de interés, con la capacidad de adsorción que presente el sólido hacia este⁽¹³⁾.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para las entalpías de inmersión de carbones activados obtenidos por modificación de la química superficial de un carbón activado granular, CAG, preparado a partir de cáscara de coco, en diferentes líquidos: benceno, diclorometano, tetracloruro de carbono, agua y solución de 500 mgL⁻¹ de Ni(II). Las características texturales y químicas de los carbones activados se relacionan con las entalpías de inmersión

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de los carbones activados

Se obtuvo un grupo de carbones activados tomando como sólido de partida un carbón activado granular preparado a partir de cáscara de coco CAG, el cual se oxida con ácido nítrico 6 M y peróxido de hidrógeno 10 M, CAGoxN y CAGoxP, dos porciones de cada muestra fueron tratadas una a 450 °C y otra a 750 °C en atmósfera de nitrógeno, CAGoxN450, CAGoxN750 y CAGoxP450, CAGoxP750, y un último carbón activado se obtiene al calentar el carbón activado de partida a 900 °C, CAG900.

Caracterización Textural

Los parámetros texturales área superficial y volumen de poros, de los carbones activados fueron evaluados por adsorción física de N₂ a -196 °C y CO₂ a 0 °C en un equipo automático Autosorb 3B, Quantachrome., el área superficial aparente y el volumen de microporo se determinaron mediante los modelos de BET y de Dubinin – Radushkevich respectivamente.

Caracterización Química

Acidez y Basicidad Total

Los parámetros de acidez y basicidad total fueron evaluados por el método de Boehm⁽¹⁴⁾, para esto se pesó 1,000 g de cada muestra y se le adicionaron 50 mL de una solución 0,1 M de NaOH para determinar la acidez, o 50 mL de una solución de HCl 0,1 M para determinar la basicidad, considerando que en cada mezcla se neutraliza los grupos ácidos y básicos presentes en la superficie de los carbones activados. Las mezclas se mantuvieron a una temperatura de 298 K y agitación constante durante 5 días, al finalizar este tiempo de equilibrio se toma una alícuota de 10 mL de cada solución sobrenadante y se titula con una solución de NaOH o HCl previamente estandarizada, según corresponda.

Punto de carga Cero

La determinación del pH en el punto de carga cero, pH_{PZC} , se evaluó mediante el método de titulación de masas⁽¹⁵⁾, para lo cual se pesa diferentes cantidades de carbón activado entre 0,010 y 0,600 g, se coloca en frascos de vidrio de 50 mL y se adiciona 10 mL de una solución 0.1 M de NaCl. Las mezclas se mantuvieron a temperatura de 298 K y agitación constante durante 2 días, posteriormente se midió el pH de cada solución con un pHmetro CG 840B Schott.

Determinación de isotermas de adsorción de Ni(II) en solución acuosa.

Se prepararon 5 soluciones de concentración conocida entre 100 a 500 mgL⁻¹. Se colocaron 50 mL de cada una de las soluciones de Ni(II), en frascos de vidrio con tapa

de 100 mL. Luego se agregan 0,500 g de la muestra de carbón activado a la solución. Las mezclas se mantuvieron a temperatura de 298 K y agitación constante durante 100 horas hasta que se alcanza el equilibrio. Al finalizar este tiempo de equilibrio la mezcla se filtra para remover el carbón activado y se determina la concentración de Ni(II) remanente por absorción atómica en un equipo Perkin Elmer, ANALYST 300 ⁽¹⁶⁾.

Determinación de entalpías de inmersión

Las entalpías de inmersión de los carbones activados en los solventes y la solución acuosa de Ni(II) 500 mg L⁻¹ fueron determinadas en un microcalorímetro de conducción calor que cuenta con una celda en acero inoxidable con una capacidad de 15 mL en la que se colocan 10 mL del líquido de inmersión. Se pesan 100 mg de cada carbón activado en un ampollita de vidrio con un pico frágil que se coloca en la celda calorimétrica y se empieza a capturar el potencial eléctrico por aproximadamente 40 minutos hasta obtener una línea base estable, se realiza la inmersión de la muestra, se registra el aumento de potencial producto del mojado del sólido, se espera hasta que se regrese nuevamente la línea base y se procede a realizar la calibración eléctrica ^(17, 18).

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización textural de los carbones activados obtenidos determinados a partir de las isotermas de N₂ y CO₂ a -196 °C y 0 °C respectivamente, que muestran los cambios que se producen en estas características por los tratamientos químicos y térmicos que se realizaron a los sólidos. Se presentan el área superficial, calculada por el modelo BET, el volumen de microporo, Wo, estimado por el modelo DR y la microporosidad estrecha, Vn, de los materiales que se evalúa por la aplicación del modelo DR a los datos experimentales obtenidos de la isoterma de adsorción de CO₂.

En la Tabla 1 también se presentan los resultados obtenidos para la acidez y basicidad total y para el pH en el punto de carga cero, que refleja los cambios que ocurren en la superficie de los carbones activados con los diferentes procesos de oxidación y térmicos.

Tabla 1. Características texturales y química de los carbones activados.

Carbón activado	N ₂		CO ₂	Acidez	Basicidad	pH _{PZC}
	Área BET (m ² g ⁻¹)	Wo (cm ³ g ⁻¹)	Vn (cm ³ g ⁻¹)	Total (Moléculas/nm ²)	Total (Moléculas/nm ²)	
CAG	842	0,34	0,35	0,141	0,065	5,4
CAG 900	876	0,35	0,28	0,032	0,191	8,9
CAGoxN	816	0,32	0,38	0,290	0,036	3,4
CAGoxN 450	903	0,35	0,37	0,179	0,069	7,9
CAGoxN 750	935	0,37	0,35	0,039	0,172	8,2
CAGoxP	873	0,35	0,36	0,204	0,073	6,2
CAGoxP 450	783	0,31	0,32	0,126	0,197	7,2
CAGoxP 750	888	0,35	0,34	0,058	0,201	8,7

Los resultados obtenidos muestran que el carbón activado sometido al tratamiento de oxidación con ácido nítrico, CAGoxN, presentan un decrecimiento en el área superficial

y en el volumen de microporo, Wo, con respecto al carbón activado de partida, este comportamiento se debe a que el tratamiento de oxidación favorece la formación de grupos oxigenados superficiales que se localizan en los bordes de las aperturas de los poros lo cual limita la accesibilidad de la molécula de nitrógeno a las estructuras porosas ⁽¹⁹⁾, de acuerdo con trabajos reportados los grupos desarrollados son de tipo ácido específicamente ácido carboxílico y carbonilo ⁽²⁰⁾, además en la modificación de sólidos con soluciones de HNO₃ se presenta también el colapso de estructuras porosas, este último efecto explica el incremento en el volumen de mesoporosidad.

En el carbón activado oxidado con peróxido de hidrógeno se observa un aumento en el área superficial cercano al 7,0 % con respecto a la muestra CAG, ya que sumado al proceso de formación de grupos superficiales oxigenados también se produce la apertura de estructuras porosas ⁽²⁰⁾. Los tratamientos térmicos a 450 y 750 °C sobre los carbones activados, que producen la descomposición de grupos oxigenados, muestran cambios en los valores del área superficial, un aumento para el carbón CAGoxN y para el CAGoxP una disminución y para la temperatura más alta un aumento.

La oxidación, con las soluciones de HNO₃ y de H₂O₂, produce la formación de grupos funcionales superficiales, en cuanto al proceso de oxidación con el ácido nítrico es más efectivo en la formación de grupos ácidos sobre la superficie del carbón activado ⁽²¹⁾, el aumento de estos grupos es cercano al triple, con respecto a la muestra original. El peróxido de hidrógeno presenta un menor efecto en cuanto a la disminución del carácter básico de la superficie, esto lleva a un aumento en el pH_{PZC}, que para la muestra CAGoxP es de 6,2.

Se determinan las entalpías de inmersión en diferentes líquidos, tres de estos apolares que presentan una interacción no específica con la superficie del sólido y agua y una solución de 500 mgL⁻¹ de Ni(II) los cuales presentan interacciones específicas con los grupos químicos de la superficie de los carbones activados. El benceno es el solvente que se toma como referencia ya que para este el coeficiente de afinidad se define como 1, en este trabajo también se emplean los solventes apolares con diferentes tamaños moleculares con el propósito de observar el cambio en la entalpía de inmersión debido al acceso de cada molécula a la superficie del carbón activado ⁽²²⁾. En la Figura 1 se presentan los termogramas obtenidos para la inmersión de los carbones activados CAG900 y CAGoxN en benceno.

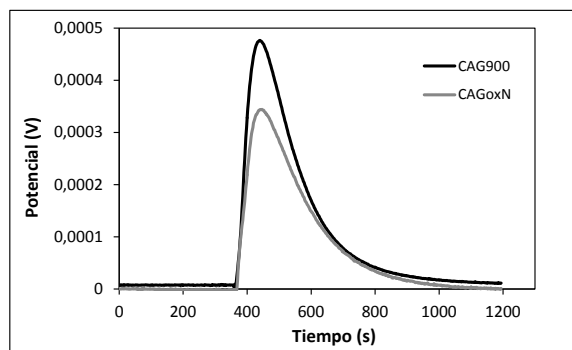


Figura 1. Termogramas de la inmersión de los carbones activados CAG900 y CAGoxN en benceno

Como el área bajo la curva de potencial en función del tiempo es proporcional al calor que se genera en la

inmersión del sólido en el líquido se observa que el carbón activado CAG900 que se ha sometido a un proceso de térmico a 900 °C en el que se eliminan buena parte de los grupos superficiales y que presenta con respecto al carbón activado de partida, CAG, un aumento en el pH_{PZC} , muestra un pico mayor porque se establecen más interacciones con la superficie dado que el valor del área superficial es mayor; en contraste el carbón activado CAGoxN presenta un pico menor.

En la Figura 2 se presentan los termogramas obtenidos cuando se sumergen los carbones activados CAG y CAG900 en agua, como el primero tiene mayor contenido de grupos oxigenados y por tanto establece una mayor interacción específica con el agua, presenta el pico más alto. El valor de la entalpía de inmersión suministra información de la energía que se manifiesta entre la superficie y las moléculas polares del agua ⁽²³⁾.

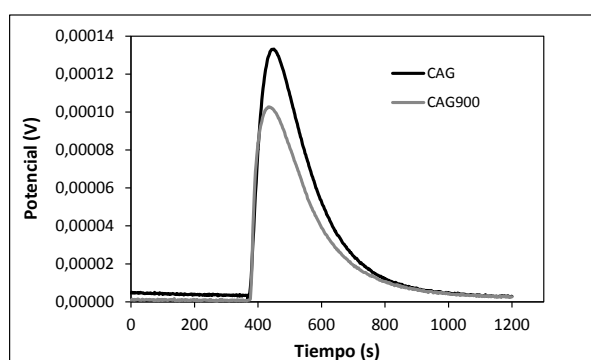


Figura 2. Termogramas de la inmersión de los carbones activados CAG y CAG900 en agua

Una vez se obtienen los termogramas de la inmersión de los sólidos en cada uno de los líquidos, se calculan las entalpías de inmersión y estas se pueden relacionar con las características texturales y químicas de los carbones activados. En la Figura 3 se muestra la relación que se obtiene entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno y el volumen de microporo de estos, que constituye una de las representaciones frecuentes para dichos parámetros de caracterización, y para carbones activados microporosos es directamente proporcional ^(24, 25).

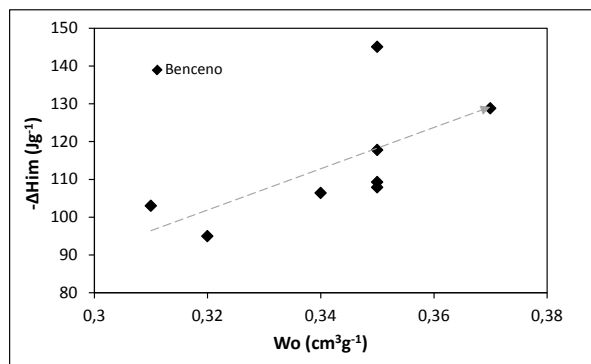


Figura 3. Entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno en función del volumen de microporos.

Se observa, como tendencia general, que al aumentar el volumen de microporos aumenta la entalpía de inmersión pero como la modificación del sólido se realiza sobre la

química de la superficie varios de los carbones activados conservan el volumen de microporos y los valores obtenidos para las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno son consistentes con los cambios químicos que ocurren, es decir para el carbón activado CAG900 con un volumen de microporo de 0,35 cm³g⁻¹ se obtiene el mayor valor de entalpía de inmersión porque al ser el sólido más hidrofóbico tendrá una mayor interacción con el benceno y el carbón activado CAGoxN450, que presenta el mismo valor de volumen de microporo tiene el valor de entalpía de inmersión en benceno más bajo dado que presenta un mayor contenido de grupos oxigenados. En la Figura 4, se presenta la relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en los cuatro solventes y el factor hidrofóbico, obtenido como la relación entre la entalpía de inmersión en benceno y en agua.

Se observa que a medida que aumenta el factor hidrofóbico la entalpía de inmersión en benceno y diclorometano aumenta, con valores mayores para el segundo solvente ya que este presenta un tamaño molecular de 0,33 nm que es menor que el del benceno y por tanto tiene una accesibilidad mayor a la superficie de los carbones activados ⁽²²⁾.

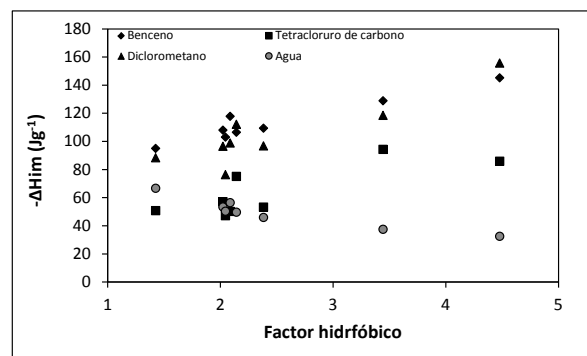


Figura 4. Entalpía de inmersión de los carbones activados en diferentes solventes en función del factor hidrofóbico

La entalpía de inmersión de los carbones activados en agua, en contraste, disminuye al aumentar el factor hidrofóbico, porque el agua al ser un solvente polar presenta una interacción energética menor.

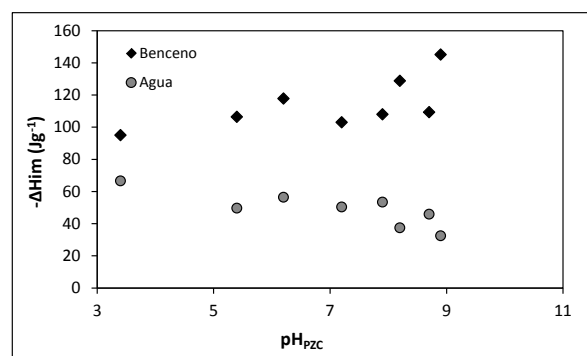


Figura 5. Entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno y agua en función del pH en el punto de carga cero.

En la Figura 5 se relacionan las entalpías de inmersión del conjunto de carbones activados en el solvente apolar, benceno y el solvente polar, agua con el pH de cada sólido en el punto de carga cero. Se observa que al aumentar el pH_{PZC} la entalpía de inmersión en benceno aumenta porque cuando disminuye el contenido de grupos oxigenados la

basicidad de los carbones activados aumenta al igual que su carácter hidrofóbico; en contraste cuando el contenido de grupos de oxígeno aumenta también lo hace la acidez y las interacciones con el agua que se manifiestan en la entalpía de inmersión.

Los carbones activados obtenidos se utilizan para la adsorción de iones Ni(II) desde solución acuosa, la adsorción de los iones sobre la superficie de los carbones activados produce un efecto térmico que puede ser evaluado por calorimetría que mide el calor total que se genera en el proceso, es decir que en el caso de la inmersión del carbón activado en las soluciones acuosas de los iones, el efecto térmico obtenido corresponde a la suma de varias interacciones como el mojado de la superficie del sólido por el solvente, la interacción del solvente con los grupos químicos de la superficie, la interacción de los iones con la superficie y sus grupos entre otros ⁽²⁶⁾. En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos al relacionar la entalpía de inmersión de los carbones activados en una solución de 500 mgL⁻¹ de Ni(II) y la capacidad de adsorción del ion, obtenida a partir de isoterma de adsorción cuyos resultados se ajustan al modelo de Langmuir.

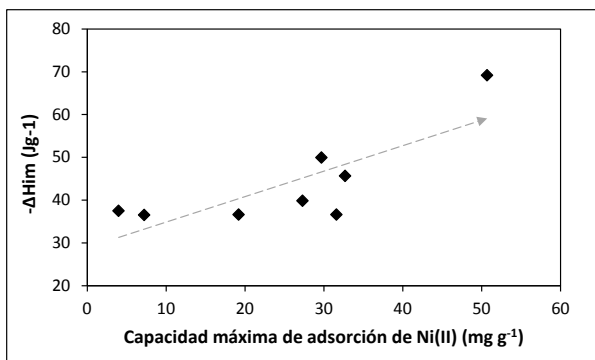


Figura 6. Entalpía de inmersión de los carbones activados en solución acuosa de 500 mgL⁻¹ de Ni(II) en función de la capacidad máxima de adsorción

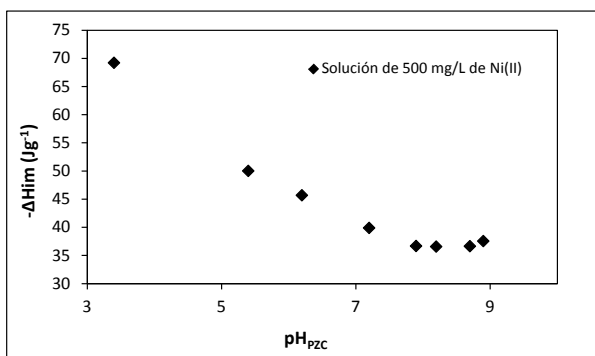


Figura 7. Entalpía de inmersión de los carbones activados en solución acuosa de 500 mgL⁻¹ de Ni(II) en función del pH en el punto de carga cero.

Los resultados anteriores muestran la importancia de los grupos químicos superficiales en la adsorción del ion Ni(II), dado que se establecen interacciones específicas entre el sólido adsorbente y el soluto de la solución. Entonces se puede relacionar la entalpía de inmersión de los carbones activados en la solución de 500 mgL⁻¹ de Ni(II) con el pH_{pzc} como una propiedad del sólido que se relaciona con su naturaleza química, tal relación se muestra en la Figura 7. Se observa que a medida que aumenta el pH_{pzc} la entalpía de inmersión de los carbones activados en la solución de

Ni(II) disminuye hasta llegar a un valor que se mantiene alrededor de -36 Jg⁻¹ y que se observa para los sólidos que ha tenido un tratamiento térmico. Lo anterior indica que la mayor interacción se obtiene para el carbón activado que se oxida con ácido nítrico y que el proceso de adsorción del ion metálico sobre la superficie lo conduce el contenido de grupos oxigenados, dado que para este carbón activado se presenta el menor valor de área superficial del conjunto de carbones activados preparados.

CONCLUSIONES

Se determinan entalpías de inmersión de carbones activados modificados en su superficie química en solventes apolares y agua. Los sólidos presentan áreas superficiales entre 783 y 935 m²g⁻¹, acidez total entre 0,032 y 0,290 moléculas nm⁻² y pH_{pzc} con valores entre 3,4 y 8,9.

A partir de las entalpías de inmersión de los sólidos en benceno y agua se obtienen los valores para el factor hidrofóbico que se encuentran entre 4,48 y 1,43; con valores más altos para los sólidos con menos grupos oxigenados.

Las entalpías de inmersión de los carbones activados en dicloro metano presentan los mayores valores de carácter exotérmico, debido a que dicho solvente dado su tamaño molecular tiene mayor acceso a la superficie de los sólidos. Las entalpías de inmersión en agua y el contenido de grupos superficiales ácidos totales y básicos totales presentan una relación y muestran que estos valores están influenciados por las interacciones de los grupos superficiales oxigenados y grupos básicos libres de oxígeno.

Las entalpías de inmersión de los carbones activados en la solución de Ni(II) presentan una relación proporcional con la capacidad de adsorción obtenida a partir del modelo de Langmuir.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Convenio Marco entre la Universidad de los Andes y la Universidad Nacional de Colombia, y al Acta de Acuerdo entre los departamentos de Química de las dos universidades. Se agradece a la Dirección de Investigación Sede Bogotá DIB de la Universidad Nacional de Colombia, proyecto 16021 y al proyecto Semilla de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes.

BIBLIOGRAFIA

1. Moreno-Pirajan, J.C.; Giraldo, L. Determination of the immersion enthalpy of activated carbon by microcalorimetry of the heat conduction. *Instrumentation Science and Technology*, **28**, 171-178 (2000)
2. Silvestre-Albero, J.; Gómez, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Characterization of microporous solids by Immersion calorimetry. *Colloids and Surfaces A*, **187**, 151-165 (2001)
3. Menéndez, A. On the use of Calorimetric Techniques for the Characterization of Carbons: A Brief Review. *Termochimica Acta*, **312**, 79-86 (1998)
4. Moreno, J.C.; Giraldo, L. Instrumentación calorimétrica aplicada a la determinación de entalpías

- de inmersión de sólidos porosos. En: Sólidos porosos preparación, caracterización y aplicaciones. Ed. Uniandes. Bogotá. (2007) pp 281-297.
- Navarrete, F.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Influencia de la química superficial en la entalpía de inmersión de carbones activados en soluciones acuosas de fenol y 4-nitro fenol. *Revista Colombiana de Química*, **35**, 215-224 (2006)
 - Stoeckli, F.; Centeno, T.A. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon*, **35** 1097-1100 (1997)
 - Bansal, R.C.; Donnet, J.B. ; Stoeckli, F. Active Carbon. Marcel Dekker Inc. New York. (1988)
 - González, M.T.; Sepulveda-Escribano, M.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Correlation between surface areas and micropore volumes of activated carbons obtained from physical adsorption and immersion calorimetry. *Langmuir*, **15**, 2151-2155 (1995)
 - (Denoyel, R.; Rouquerol, F.; Rouquerol, J. Porous texture and surface characterization from liquid-solid interactions: Immersion calorimetry and adsorption from solution. En: Adsorption by Carbons. Elsevier. San Diego. (2008)
 - Giraldo, L.; Moreno J.C. Calorimetric determination of activated carbons in aqueous solutions. *J. Therm. Anal. Cal.*, **89**, 589-594 (2007)
 - Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Lopez-Ramón, M. V. Distribution of surface oxygen complexes on activated carbons from immersion calorimetry, titration and temperature-programmed desorption techniques. *Carbon*, **39**, 2235-2237 (2001)
 - Bandosz, T.; Ania, C. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. En: Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Elsevier. New York. (2006)
 - Betancourt, M.; Giraldo, L.; Moreno, S.; Molina, R; Moreno, J.C. Relation between immersion enthalpy and the acidity of clay pillared minerals. *J. Therm. Anal. Cal.*, **92**, 899-904 (2008)
 - Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, **32**, 759-769 (1994)
 - Mohamed, F.Sh.; Khater, W.A.; Mostafa, M.R. Characterization and phenol sorptive properties of carbons activated by sulfuric acid. *Chem. Eng. J.*, **116**, 47-52 (2006)
 - Rodríguez, P.; Giraldo, L.; Moreno, J. C. Oxidación de la superficie de carbón activado mediante HNO₃ y H₂O₂: efecto sobre la remoción de níquel (II) en solución acuosa. *Rev. Colomb. Quím.*, **40**, 349-364 (2011)
 - Giraldo, L.; Moreno-Pirajan, J.C. Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **81**, 278-284 (2008)
 - Blanco, D.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Immersion enthalpy of carbonaceous samples in aqueous solutions of monohydroxylated phenols. *J. Therm. Anal. Cal.*, **96**, 853-857 (2009)
 - Rodríguez-Reinoso F.; Molina-Sabio M.; Muñecas-Vidal M.A. Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity. *J. Phy. Chem.*, **96**, 2707-2713 (1992)
 - Daud, W.; Houshamnd, A. Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon. *J Nat Gas Chem.*, **19**, 267-279 (2010)
 - Chingombe, P.; Saha, B.; Wakeman, R. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*, **43**, 3132-3143 (2005)
 - Silvestre-Albero, J.; Silvestre-Albero, A.; Rodríguez-Reinoso, F.; Thommes, M. Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4 K), carbon dioxide (273 K) and argon (87.3 K) adsorption in combination with immersion calorimetry. *Carbon*, **50**, 3128-3133 (2012)
 - (Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M.; González, M.T. Effect of Oxygen Surface Groups on the Immersion Enthalpy of Activated Carbons in Liquids of Different Polarity. *Langmuir*, **13**, 2354-2358 (1997)
 - Cortés, J.C.; Giraldo, L.; García, A.; García, C.; Moreno, J.C. Oxidación de un carbón activado comercial y caracterización del contenido de grupos ácidos superficiales. *Rev. Colomb. Quím.*, **37**, 55-65 (2008)
 - (Vargas, J. E.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Enthalpic characterization of activated carbons obtained from *Mucuna Mutisiana* with different burn-off. *J. Therm. Anal. Cal.*, **102**, 1105-1110 (2010)
 - Rodríguez, P.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Nickel(II) Ion Adsorption onto Activated Carbon. Relationship Between Physicochemical Properties and Adsorption Capacity. *Adsorption Science & Technology*, **29**, 541-551 (2011)