

---

# *Síntesis de Monolitos de Carbón activado: análisis comparativo entre las características texturales y energéticas determinadas mediante calorimetría de inmersión*

Diana Paola Vargas<sup>1</sup>, Liliana Giraldo Gutiérrez<sup>1</sup>, Juan Carlos Moreno-Piraján\*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Avenida Carrera 30 No. 45-03, Bogotá (Colombia) <sup>2</sup>Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Carrera 1 No 18 A 10, Bogotá (Colombia)

---

*Synthesis of Activated Carbon Monoliths: A comparative analysis between the textural characteristics and energy determined by immersion calorimetry*

*Síntesi de monòlits de carbó activat: anàlisi comparativa entre les característiques texturals i energètiques determinades mitjançant calorimetria d'immersió*

*Recibido: 13 de abril de 2011; revisado: 22 de julio de 2011; aceptado: 26 de julio de 2011*

## RESUMEN

Los monolitos de carbón activado tipo disco se prepararon mediante la activación química de cáscara de coco con cloruro de zinc y ácido fosfórico, usados por separado, a diferentes concentraciones, sin el uso de ligantes orgánicos. Las estructuras se caracterizaron por adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, y calorimetría de inmersión en benceno. Los resultados experimentales mostraron que la activación con cloruro de zinc y ácido fosfórico produce un amplio desarrollo de porosidad, con volúmenes de microporo entre 0,38 y 0,81 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, área superficial aparente entre 832 y 1546 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y entalpía de inmersión entre 96,4 Jg<sup>-1</sup> y 167,9 Jg<sup>-1</sup>. Se establecieron correlaciones entre los parámetros texturales y las características energéticas de las muestras.

**Palabras clave:** Monolitos de carbón, Activación Química, entalpía de inmersión.

## SUMMARY

Activated carbon monoliths type disc were prepared using chemical activation of coconut shell with zinc chloride and phosphoric acid at different concentrations, without the use of any binder. The structures were characterized by adsorption N<sub>2</sub> to 77 K, and immersion calorimetry into benzene. The experimental results showed that the activation with zinc chloride and phosphoric acid produces a wide development of microporous, micropore volume between 0,38 and 0,81 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, apparent BET surface area between

832 and 1546 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> and immersion enthalpy between 96,4 Jg<sup>-1</sup> and 167,9 Jg<sup>-1</sup>. Comparisons are made between textural parameters and energy characteristics for the type of activating agent used.

**Keywords:** carbon monoliths, chemical activation, immersion enthalpy.

## RESUM

Es van preparar monòlits de carbó activat tipus de disc, mitjançant activació química a partir de closca de coco amb clorur de zinc i l'àcid fosfòric a diferents concentracions, sense l'ús de qualsevol lligant orgànic. Les estructures es van caracteritzar per adsorció de N<sub>2</sub> a 77 K, i de calorimetria d'immersió en benzè. Els resultats experimentals van mostrar que l'activació amb clorur de zinc i l'àcid fosfòric produeixen un ampli desenvolupament de volum de microporus, micropor entre 0,38 i 0,81 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, l'àrea superficial aparent es troba entre 832 i 1546 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> i l'entalpia d'immersió de 96,4 Jg<sup>-1</sup> i 167,9 Jg<sup>-1</sup>. Es comparen els resultats entre els paràmetres texturals i les característiques de l'energia per al tipus d'agent activador utilitzat

**Paraules clau:** Monòlits de carbó, activació química, entalpia d'immersió.

---

\*Autor para la correspondencia:  
jumoreno@uniandes.edu.co

## INTRODUCCIÓN

Los carbones activos (o activados) pueden considerarse como el contrapunto de las dos estructuras perfectamente ordenadas de las dos formas alotrópicas del carbono (diamante y grafito). En general, un carbón activo está constituido por microcristales elementales en los que los planos hexagonales no están bien orientados, sino desplazados unos respecto a otros y solapados entre sí, por lo que presentan un elevado porcentaje de la estructura altamente desordenada. De hecho se produce el plegamiento de láminas hexagonales dejando huecos de diferente tamaño (generalmente menores de 2 nm) los cuales conforman la porosidad del material [1]. Las propiedades de cada carbón activo dependen de varios factores entre ellos la naturaleza del material de partida, el agente activante empleado, la temperatura de activación, los gases activantes, la forma de presentación entre otros. Así mismo dichas propiedades determinan el posible uso que se les puede dar a los materiales. La producción de carbón activado está vinculada a la purificación de productos y a la protección del medio ambiente. En la medida que las demandas de pureza de productos requieren procesos más sofisticados, y los estándares de emisión se hacen más rigurosos, el carbón activado evoluciona, a la producción de las clásicas formas granulares y en polvo se han unido otras como fibras, telas, monolitos entre otros, donde hay que ajustar la distribución de la porosidad, o la naturaleza química de la superficie, o hay que impregnarlo con productos químicos para incrementar la selectividad de eliminación de sustancias [2,3]. De las formas de carbón activado que se conocen y se comercializan actualmente, estudios recientes han demostrado que los monolitos presentan características que los diferencian de las formas convencionales, entre ellas se resaltan las siguientes: permiten el paso de los gases con una pérdida de carga muy pequeña, presentan una gran superficie geométrica por unidad de peso o volumen, el flujo de los gases es muy uniforme, tienen fácil manipulación, resistencia a la fricción, reducen las limitaciones generadas por fenómenos de difusión interna y de transferencia de materia, dichas propiedades los han convertido en materiales utilizables como soportes o adsorbentes directos que favorecen el proceso de adsorción en fase gaseosa [4,5]. Teniendo en cuenta el interés que han cobrado los monolitos de carbón en los últimos años, en este trabajo se estudian seis muestras de monolitos tipo disco, obtenidas mediante la impregnación con dos agentes activantes ( $ZnCl_2$  y  $H_3PO_4$ ), se realizan comparaciones entre las características texturales y energéticas utilizando además de las isothermas de adsorción de  $N_2$ , la calorimetría de inmersión (en benceno) la cuál es una técnica en la que se miden los efectos térmicos resultantes de sumergir un sólido en un solvente generalmente de tipo no-polar con el que el sólido no presenta interacciones químicas. Así la calorimetría, se usa para conocer, según las condiciones termodinámicas del sistema, el calor resultante de la interacción del sólido y el líquido, y por tanto, la entalpía de inmersión del proceso de contacto que se establece para una cantidad específica del sólido que se estudia [6,7]. Además este tipo de caracterización complementa la información obtenida mediante otras técnicas de los parámetros texturales y energéticos de los materiales carbonosos. Los estudios alrededor de la preparación de monolitos de carbón activado, han cobrado gran importancia, debido a

que la determinación de las condiciones experimentales de obtención, pueden conducir a su desarrollo no solo a escala piloto, sino también a nivel industrial a gran escala. Estos materiales se pueden emplear en el almacenamiento de gases (metano, dióxido de carbono), como electrodos en supercapacitores, soportes catalíticos, adsorbentes de  $NO_x$ ,  $SO_x$ , moléculas orgánicas, entre otras aplicaciones.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Obtención de los monolitos

La cáscara dura o endocarpio del coco se trituro y se tamizó utilizando para la síntesis un tamaño de partícula de 38  $\mu m$ . El precursor, se impregno con soluciones de  $ZnCl_2$  por 7 h a 358 K y de  $H_3PO_4$  por 2 h a 358K, las concentraciones usadas en ambos casos son: 20%, 32%, 48% (1 gramo de precursor por 2 mL de solución). Luego se sometió a secado a 383K por aproximadamente 2 horas. A continuación se llevó a una prensa uniaxial, en donde se hace el conformado por prensado a 423 K. Estas estructuras se carbonizan en un horno horizontal, a una velocidad de calentamiento lineal de 1  $Kmin^{-1}$  hasta alcanzar una temperatura de 773 K para las muestras con  $ZnCl_2$  y 723K para las de  $H_3PO_4$  permaneciendo allí durante 2 horas, con un flujo de  $N_2$  de 85  $mL min^{-1}$ . Finalmente, los monolitos obtenidos con  $ZnCl_2$  se lavan con ácido clorhídrico 0,01 M y agua destilada caliente y los sintetizados con  $H_3PO_4$  solamente con agua destilada hasta pH neutro para eliminar los restos del agente químico usado en la impregnación [8-10]. Se utilizaron soluciones de 20, 32 y 48% de  $ZnCl_2$  y  $H_3PO_4$  para preparar las series de monolitos simbolizadas mediante las letras MDZ y MDP respectivamente seguido de la concentración utilizada para la serie, manteniendo constantes las demás condiciones.

### Caracterización de las estructuras

Todos los monolitos de carbón activado fueron caracterizados por adsorción física de  $N_2$  a 77 K [11] usando un equipo QUANTACHROME, Autosorb 3-B, con previa desgasificación de los materiales a 523K. El volumen de microporo fue calculado mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich y el área superficial se obtuvo mediante el método BET. Las muestras fueron también caracterizadas mediante calorimetría de inmersión en benceno (0,37nm) usando un equipo calorimétrico tipo Calvet [7]. Las entalpías de inmersión se determinaron en un calorímetro de conducción de calor tipo Tian-Calvet [12-14]; se colocan 10 mL de Benceno, de 1500  $mgL^{-1}$  en la celda calorimétrica, se introduce en el depósito de calor y en una ampolleta se pesan 0.1000 g del carbón activado; se ensambla la ampolleta al portamuestras del calorímetro, se conecta el calorímetro a un multímetro de precisión Agilent 3471A. Una vez que la señal de potencial eléctrico del equipo sea constante, se realiza la inmersión del carbón activado en el líquido de mojado que genera un pico en el registro de potencial en función del tiempo, posteriormente se debe dejar equilibrar para finalmente realizar la calibración eléctrica.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los monolitos sintetizados teniendo en cuenta las dimensiones de los moldes utilizados presentaron un diámetro de 2,0 cm con una altura de 10,0 mm. Los monolitos activados

fueron caracterizados mediante isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K y a partir de ésta se utilizó el modelo BET para determinar el área superficial específica de los sólidos. Para establecer ésta se han propuesto diversas teorías que suponen un cubrimiento de la superficie del sólido por capas de adsorbato, organizadas en forma de un empaquetamiento cercano tal que la suma de las áreas transversales de las moléculas adsorbidas por unidad de masa representarían un estimado del área superficial. El modelo BET, fue desarrollado a partir del de Langmuir permitiendo extender el análisis a la adsorción en multicapa. De acuerdo con el modelo, las moléculas adsorbidas en una capa actúan como sitios de adsorción para la siguiente capa y a cualquier presión por debajo de la presión de saturación hay fracciones de la superficie cubiertas por 0, 1, 2... n capas de moléculas adsorbidas [1]. En las Figuras 1 y 2, se muestran las isothermas de adsorción de los monolitos, se aprecia que las condiciones experimentales de impregnación, prensado y carbonización empleadas en la preparación, permiten la obtención de sólidos microporosos, hecho que se justifica en la forma tipo I de las isothermas. Se puede ver que el codo de las isothermas (Tipo Ib) es cerrado lo cual indica la existencia de una microporosidad estrecha en las muestras, desarrollado durante el proceso de síntesis. Esto está asociado con los volúmenes de nitrógeno adsorbidos, 510 y 395  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  para la serie MDZ y MDP respectivamente, que comprueba la capacidad de adsorción en estos sólidos. Los resultados experimentales mostraron que las monolitos sintetizados usando  $\text{ZnCl}_2$  como agente activante, tienen una mayor capacidad de adsorción y por ende una mayor área superficial y volumen de poro. De otra parte se observa que el cambio en la concentración de  $\text{ZnCl}_2$  produce un mayor efecto en las características texturales de las muestras en comparación con el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

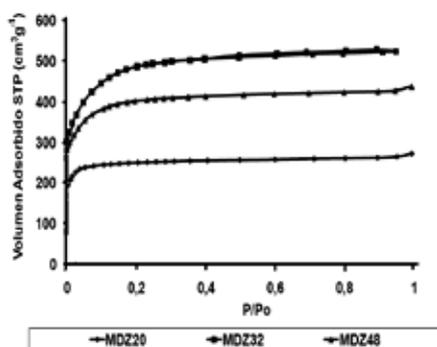


Figura 1. Isothermas de adsorción de Nitrógeno a 77K para los monolitos MDZ.

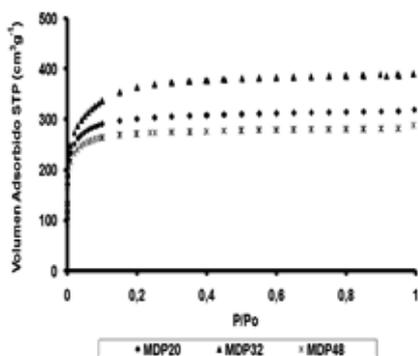


Figura 2. Isothermas de adsorción de Nitrógeno a 77K para los monolitos MDP.

Así, los monolitos de carbón activado preparados presentan áreas superficiales entre 832 y 1546  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  y volumen de microporo entre 0,38 y 0,81  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  como se presenta en la Tabla 1, resultados que son satisfactorios teniendo en cuenta los reportes recientes en la preparación de estos materiales en los que se han obtenido resultados de área BET entre 600  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  y 2700  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  y un volumen de microporo entre 0,2 y 1,4  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  [8-10].

Este trabajo logra desarrollar una área superficial para las muestras preparadas usando como agente activante  $\text{ZnCl}_2$ , obteniendo las mejores características para la muestra MDZ32. Por su parte se observó que el aumento en la concentración de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  genera una disminución de aproximadamente 300  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  en el área de los discos, esto se puede atribuir a una posible obstrucción en la matriz carbonosa generada por metafosfatos que no fueron eliminados en el proceso de lavado.

Tabla 1. Características de los monolitos de carbón.

Muestra	* $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$I S_{\text{acc}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Volumen de microporo ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$-\Delta H_{\text{inm}}$ de la molécula sonda ( $\text{Jg}^{-1}$ )
Negro de carbono	30	30,6	----	3,67
MDZ20	832	820	0,49	96,4
MDZ32	1548	1500	0,81	167,9
MDZ48	1245	1245	0,67	138,9
MDP20	1166	1066	0,47	127,8
MDP32	1320	1296	0,52	147,7
MDP48	975	991	0,38	112,9

\*  $S_{\text{BET}}$ : Área superficial BET, determinada a partir de la adsorción de Nitrógeno a 77K.

$I S_{\text{acc}}$ : Área accesible, determinada a partir de la calorimetría de inmersión en benceno.

La Figura 3, muestra como el rendimiento, el cual se refiere a la diferencia en peso obtenida del material activado después de carbonizado y lavado, con respecto al peso inicial, aumenta, en función de la concentración de agente activante para la serie MDZ; este hecho se ratifica con el TGA del precursor a las concentraciones utilizadas en el estudio, ya que a mayor concentración del agente impregnante hay mayor masa residual disponible para la carbonización debido a una mayor cantidad de materia volátil retenida. Por su parte, la serie MDP evidencia una disminución del rendimiento conforme aumenta la concentración de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , al parecer hay una mayor liberación de materia volátil y por lo tanto una disminución en el rendimiento, además el exhaustivo lavado al que deben ser sometidas estas muestras genera una pérdida de material que se refleja en el rendimiento del proceso [12]. El porcentaje de rendimiento para la serie MDZ está entre el 45-54% mientras que para la serie MDP está entre 41-51%, los rendimientos obtenidos en esta investigación son satisfactorios comparados con los de trabajos anteriores similares en los que este parámetro fluctúa entre 30%- 48%. Durante el proceso de obtención de los monolitos y de manera particular el prensado permite al parecer reducir la pérdida de material volátil lo cual hace que aumente la resistencia de los monolitos y se generen características en estos que

permanecerán durante toda el posterior tratamiento térmico. Durante el tratamiento térmico el impregnante actúa como un agente deshidratante favoreciendo la liberación de compuestos gaseosos entre ellos diversos hidrocarburos. Al mismo tiempo, inhibe la pérdida de materia volátil y alquitranes que fijan el carbón y hacen que el rendimiento del proceso de carbonización-activación mejore, tal como se observa en esta investigación cuando se hace el tratamiento con  $ZnCl_2$ . Los agentes impregnantes se difunden hacia el interior de la estructura de partida produciendo una fragmentación parcial de la celulosa y otros biopolímeros de estructura vegetal tales como hemicelulosa y lignina; las reacciones siguientes son la deshidratación y condensación permitiendo que más compuestos aromáticos se produzcan con apariencia de alquitranes, los cuales permanecen en la superficie de la partícula impregnada y actúan como aglomerante. Debido a esto no es necesario el uso de ningún material que una las partículas del precursor (binder), es decir la porosidad no se ve afectada por la presencia de binder después de la carbonización. La impregnación del precursor permite que la masa sea obtenida sea comporte como una masa fácilmente manejable y ello permite que al realizar el respectivo prensado los monolitos queden sin espacios intraparticulares que se traducen en una mayor dureza de los mismos y el aumento de la densidad [8-10].

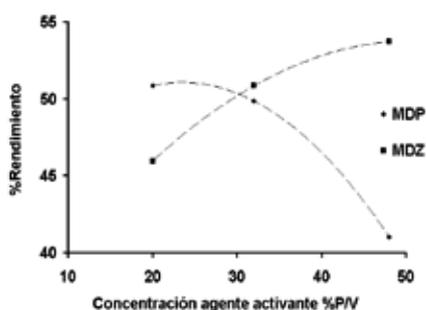


Figura 3. Relación entre el rendimiento del proceso de obtención y la concentración del agente activante

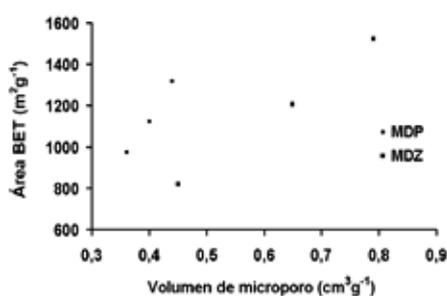


Figura 4. Relación entre el Área BET y el volumen de microporo de los monolitos.

La Figura 4 presenta la relación entre el área BET de los monolitos y el volumen de microporo. La relación como se muestra es lineal para las dos series, es decir hay un aumento del área BET con el aumento de volumen de poro, resultado interesante ya que muestra una buena correlación entre dos modelos con consideraciones diferentes, el modelo BET y el modelo DR, además se observa que la activación con

$H_3PO_4$  produjo un menor volumen de poro en comparación con el  $ZnCl_2$  bajo las condiciones de síntesis de este trabajo. Resulta muy interesante evaluar las áreas de los respectivos monolitos sintetizados en este trabajo utilizando una técnica alterna y versátil como lo es la calorimetría de inmersión. Este procedimiento termodinámico es utilizado para comprobar áreas y distribución de poro entre otras propiedades. En esta investigación se calculó el área por aproximación del área superficial accesible, (para esto se tomó como referencia un sólido no poroso Negro de Carbono de área superficial  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , para calcular las entalpías específicas de la molécula sonda, la cual fue de  $0,110 \cdot \Delta h$  específica de la molécula ( $\text{Jm}^{-2}$ ),<sup>7</sup> mediante las siguientes ecuaciones:

$$-\Delta h_{\text{especifica del líquido de inmersión}} = \frac{-\Delta H_{\text{inm de la molécula sonda}}}{S_{\text{Negro de carbono}}} \quad (1)$$

$$S_{\text{accesible}} = \frac{-\Delta H_{\text{inm de la molécula sonda}}}{-\Delta h_{\text{especifica del líquido de inmersión}}} \quad (2)$$

En la tabla 1, se muestran los valores de entalpía de inmersión en benceno y los valores obtenidos de área superficial accesible, al comparar dichos datos con las áreas calculadas a partir de las isotermas de adsorción de  $N_2$  se puede decir que la desviaciones no son significativas para las muestras. Es de anotar que cada modelo genera una serie de aproximaciones y consideraciones, por lo que es necesario comparar entre por lo menos dos métodos para analizar los respectivos resultados, en este caso área superficial específica. La Figura 5, muestra los potenciogramas correspondientes a la inmersión realizada para la muestra MZ32 y MP32 las cuales tienen la mayor entalpía de inmersión en cada serie, el primer pico corresponde al contacto entre el sólido y el benceno, el otro pico es la calibración eléctrica hecha. El calor generado en la inmersión de las muestras es proporcional al área bajo la curva, de la relación del potencial termométrico en función del tiempo.

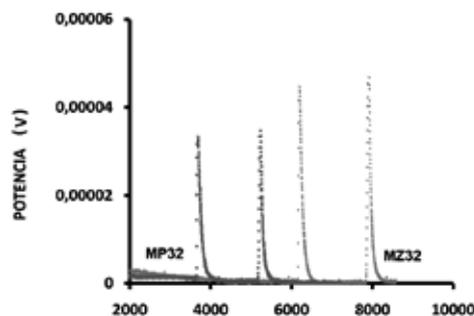
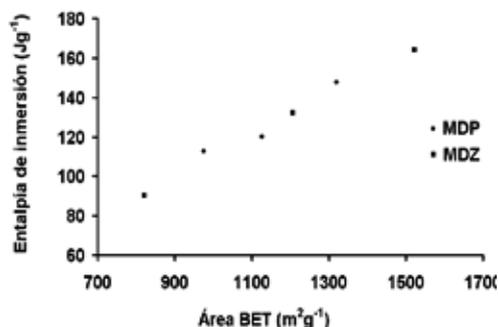


Figura 5. Calorimetrías de inmersión en benceno para las muestras MZ32 y MP32.

La figura 6 presenta la relación entre la entalpía de inmersión en Benceno y el área BET de los monolitos, trabajos realizados previamente utilizando la técnica calorimétrica para la caracterización de carbones activados establecen que la entalpía de inmersión en benceno debe aumentar con el área superficial del sólido,<sup>7</sup> se observa para las dos series, que a mayor área BET hay una mayor entalpía, siendo este el comportamiento esperado ya que hay una mayor superficie dispuesta a interactuar con el adsorbato, las entalpías de inmersión de la serie MDZ son mayores que las de la serie MDP debido a que estos sólidos tienen mayor porosidad y área superficial. Estos resultados

muestran que la calorimetría de inmersión es una técnica de caracterización complementaria, que permite establecer correlaciones entre parámetros texturales de los sólidos y características energéticas, lo cual resulta útil para el estudio de la capacidad de adsorción de sólidos porosos.

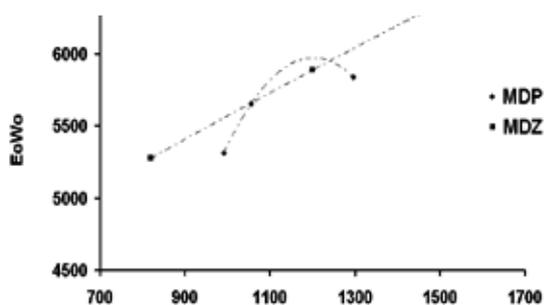


**Figura 6.** Relación entre la entalpía de inmersión en Benceno y el Área BET de los monolitos.

Stoeckli y colaboradores, establecieron una relación entre la entalpía de diferentes tipos de carbones activados en diversos líquidos orgánicos y los parámetros obtenidos por la adsorción de vapores de los mismos líquidos sobre el mismo sólido. En la ecuación de Stoeckli y Krahenbuehl [7,13,14].

$$-\Delta H_i = \frac{\beta E_0 W_0 \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2V_m} \quad (3)$$

Donde  $b$  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,  $\alpha$  es el coeficiente de expansión térmica a temperatura  $T$ , y  $V_m$  es el volumen molar. Mediante el uso de esta ecuación se determinó el producto  $E_0W_0$ , la figura 7 muestra un comportamiento lineal entre el producto  $E_0W_0$  con los datos de área accesible para la serie MDZ, siendo esto coherente ya que a mayor área se encontró que  $W_0$  aumenta, por su parte en la serie MDP hubo un aumento no lineal del producto  $E_0W_0$ , esto puede atribuirse a lo discutido anteriormente acerca de la posible presencia de metafosfatos que influyen en la interacción de la superficie carbonosa con el adsorbato. Se puede observar un valor mayor del producto  $E_0W_0$  para las muestras MDZ en comparación con las MDP, esto es lógico teniendo en cuenta que los monolitos sintetizados con  $ZnCl_2$  presentan una mayor microporosidad y por lo tanto mayor capacidad de adsorción y energía de interacción con un adsorbato.



**Figura 7.** Producto  $E_0W_0$  determinado mediante la ecuación de Stoeckli-Kraehenbuehl en función del área accesible.

## CONCLUSIONES

El uso de  $ZnCl_2$  y de  $H_3PO_4$  como agentes impregnantes resulta favorable en la síntesis de monolitos de carbón activado utilizando como material precursor cáscara de coco, las estructuras que se obtienen poseen buenas propiedades adsorbentes. Se prepararon seis muestras de monolitos de carbón utilizando por separado los agentes activantes, obteniendo áreas BET entre 832 y 1546  $m^2g^{-1}$ , y volúmenes de microporo entre 0,38  $cm^3g^{-1}$  y 0,81  $cm^3g^{-1}$ . Las mejores características fueron obtenidas en las muestras MDZ32 y MDP32 las cuales se obtuvieron bajo las mismas condiciones, variando únicamente el agente activante. El cambio en la concentración de  $ZnCl_2$  generó mayor diferencia entre las características texturales y energéticas de la serie (MDZ) en comparación con la serie MDP del  $H_3PO_4$ . Las calorimetrías de inmersión en benceno mostraron una relación directamente proporcional entre el área BET y la entalpía encontrando valores entre 96,4  $Jg^{-1}$  y 167,9  $Jg^{-1}$ . Se encontró una buena correlación entre el producto  $E_0W_0$  determinado mediante la ecuación de Stoeckli-Kraehenbuehl con los datos de área accesible. Además se observó una cercanía entre los valores de área BET y área accesible, a pesar de que dichos parámetros se determinaron por técnicas de caracterización diferente.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Convenio Marco entre la Universidad de los Andes (Colombia) y la Universidad Nacional de Colombia y al Acta de Acuerdo entre los Departamentos de Química de las dos Universidades. Se agradece a las Vicerrectorías de Investigación de las Universidades por su financiamiento parcial para llevar a cabo esta investigación.

## BIBLIOGRAFÍA

- Martín., Martínez J.M. Adsorción física de gases y vapores por carbones.; Universidad de Alicante (Publicaciones): España, 1990.
- Dinesh, M.; Kunwar P. S.; Vinod K.; Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts—A case study, J. Hazard. Mater, 152, 1045-1052 (2008).
- Laishuan, L.; Zhenyu, L.; Jianli, Y.; Zhanggen, H.; Zenghou, L. Effect of preparation conditions on the properties of a coal-derived activated carbon honeycomb monolith. Carbon, 2836-2842 (2007).
- Yates, M.; Blanco, J.; Avila, P.; Martín M. P. Vapour adsorption capacity of controlled porosity honeycombs monoliths. Micropor. Meso- por. Mater., 219-231 (2003).
- László, K.; Onyestyák, G.; Rochas, C.; Geissler, E. Honeycomb carbon monoliths from Pinus sylvestris. Carbon, 2402-2405 (2005).
- Moreno, J. C.; Giraldo, L. Determination of the Immersion Enthalpy of activated carbon by Microcalorimetry of the Heat Conduction. Inst. Sci. and Technol., 28 (2): 171-178, (2000).
- Silvestre-Albero, J.; Gómez de Salazar, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Characterization of microporous solids by Immersion calorimetry. Collo. and Surface A.,187, 151-165 (2001).

- 
8. Almansa, C.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Adsorption of methane into ZnCl<sub>2</sub> activated carbon derived disc. *Microp. and Mesop. Mater.*, 76, 185-191 (2004).
  9. Nakagawaa, Y.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and ZnCl<sub>2</sub>. *Microp. and Mesop. Mater.*, 103, 29-34 (2007).
  10. Liu, L. Preparation of activated carbon honeycomb monolith directly from coal. *Carbon*, 44, 1581-1616 (2006).
  11. Sing, K. S. W. Characterization of porous materials: past, present and future. *Colloid and Surfac. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 241 (1-3): 3-7 (2004).
  12. Álvarez, P.; Santamaría, R.; Blanco, C.; Granda, M.; Lignocellulose/pitch based composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* , 649-657 (2005).
  13. Centeno, T.A.; Stoeckli, F. On the specific double layer capacitance of activated carbons, in relation to their structural and chemical properties, *J. Power Sourc.* 154, 314-320 (2006)
  14. Stoeckli, F.; Centeno, T.A., On the determination of surface areas in activated carbons, *Carbon* 43, 1184-1190 (2005).