
Determinación de la entalpía de inmersión de carbones activados en disoluciones acuosas de fenol y 4-nitrofenol

Juan Carlos Moreno¹, Liliana Giraldo²

¹Grupo de Investigación en sólidos porosos y calorimetría. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes, Carrera 1 No. 18 A 10, Bogotá, Colombia.

²Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia, Ciudad Universitaria, Carrera 30 No. 45 03, edificio 451, Bogotá, Colombia.

Determinació de l'entalpia d'immersió de carbons activats en dissolucions aquoses de fenol i 4-nitrofenol

Determination of immersion enthalpy of activated carbons in aqueous solutions of phenol and 4-nitro

Recibido: 20 de noviembre de 2009; revisado: 28 de enero de 2010; aceptado: 5 de febrero de 2010

RESUMEN

Se determinan las entalpías de inmersión de cinco muestras de carbón activado, obtenidas a partir de diferentes materiales lignocelulósicos, con diferente grado de activación alrededor de 20 %, en disoluciones acuosas de fenol y 4-nitrofenol de 100 mg·L⁻¹. Los valores de las entalpías de inmersión se relacionan con la cantidad adsorbida de los solutos, con la entalpía de inmersión en disoluciones de NaOH y con el pH en el punto de carga cero, pH_{PZC}. Los carbones activados obtenidos son de carácter básico con valores para el pH en el punto de carga cero, pH_{PZC}, que varían entre 7,4 y 9,7 y contenidos de basicidad total mayores en todos los casos que los valores obtenidos para la acidez total.

Los valores de las entalpías de inmersión disminuyen con el aumento en el contenido de grupos ácidos superficiales de los carbones activados, que se constituye en el factor determinante para la adsorción del fenol y el 4-nitrofenol en los sólidos estudiados.

Se calcula la contribución entálpica del grupo -NO₂ como sustituyente del anillo aromático para los cinco carbones activados, cuyos valores se encuentran entre 3,2 y 8,4 J·g⁻¹.

Palabras Clave: Adsorción de fenoles, acidez y basicidad, calorimetría de inmersión, pH_{PZC}, entalpía de inmersión.

SUMMARY

Immersion enthalpies of five samples of activated carbon obtained from diverse lignocellulosic materials are determined, each with different burn off, around 20%, in aqueous solutions of phenol and 4-nitrophenol of 100 mg·L⁻¹. The values of immersion enthalpy relate with the solutes adsorbed quantity, with the immersion enthalpy in NaOH solutions and the pH in the point of charge zero, pH_{PZC}.

The activated carbons obtained have a basic character with pH values at the point of zero charge, pH_{PZC}, that vary from 7,4 to 9,7 and higher total basicity contents in all cases than the obtained values for the total acidity.

Immersion enthalpies values decrease with the increase of superficial acid groups content of the activated carbons, which constitutes the determinant factor for the phenol and 4-nitrophenol adsorption in the studied solids.

The enthalpic contribution of the -NO₂ group as substituent of the aromatic ring are calculated for the five activated carbons which values are between 3,2 and 8,4 J·g⁻¹.

Key words: Phenol adsorption, acidity and basicity, immersion calorimetry, pH_{PZC}, Immersion enthalpy.

RESUM

Es determinen les entalpies d'immersió de cinc mostres de carbó activat, obtingudes a partir de diferents materials lignocel·lulòsics, amb diferent grau d'activació, al voltant de 20 %, en dissolucions aquoses de fenol i 4-nitrofenol de 100 mg·L⁻¹. Els valors de les entalpies d'immersió es relacionen amb la quantitat adsorbida dels soluts, amb l'entalpia d'immersió en dissolucions de NaOH i amb el pH en el punt de càrrega zero, pH_{PZC}. Els carbons activats obtinguts són de caràcter bàsic, amb valors per al pH en el punt de càrrega zero, pH_{PZC}, que varien entre 7,4 i 9,7, i continguts de basicitat total superiors en tots els casos als valors obtinguts per a l'acidesa total. Els valors de les entalpies d'immersió disminueixen en augmentar el contingut de grups àcids superficials dels carbons activats, el que es constitueix en el factor determinant per a l'adsorció del fenol i del 4-nitrofenol en els sòlids estudiats. Es calcula la contribució entàlpica del grup -NO₂ com a substituent de l'anell aromàtic per als cinc carbons activats, obtenint uns valors que es troben entre 3,2 i 8,4 J·g⁻¹.

Mots clau: Adsorció de fenols, acidesa i basicitat, calorimetria d'immersió, pH_{PZC}, entalpia d'immersió.

INTRODUCCION

Los procesos de urbanización e industrialización que se llevan a cabo en todos los países y que han aportado grandes beneficios a la población, han generado también problemas ambientales como son: la alteración de los ecosistemas, el manejo inadecuado de recursos naturales, la contaminación ambiental y daños a la salud de la población humana ^(1, 2).

El carbón activado es un adsorbente que presenta un elevado y variado grado de porosidad, una considerable superficie interna y un cierto contenido de grupos químicos superficiales; estas características son las responsables de sus propiedades adsorbentes, utilizadas en aplicaciones tanto en fase gaseosa como en fase líquida. El carbón activado es un adsorbente muy versátil, porque el tamaño y distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser controlados para satisfacer las necesidades de purificación en fase gaseosa y líquida ^(3, 4).

Los carbones activados se usan para eliminar compuestos orgánicos de aguas, y para esta aplicación particular uno de los aspectos que tiene mayor influencia en la adsorción es la química de la superficie que depende del contenido de heteroátomos, principalmente grupos con oxígeno. Los grupos químicos en la superficie de los carbones activados hacen que las partículas en solución presenten una carga eléctrica que influye en los procesos de adsorción; y que se relaciona con el pH en el punto de carga cero, pH_{PZC} , que cuantifica la carga superficial total. ^(5, 6)

La interacción entre carbón activado y fenoles presentes en soluciones acuosas se puede determinar por medio de la entalpía de inmersión del sólido en soluciones que contengan sustancias activas con la superficie y que permiten relacionar las propiedades fisicoquímicas del carbón activado con la capacidad de adsorción de los compuestos que están en solución ^(7, 8).

En este trabajo se estudian cinco muestras de carbón activado, obtenidos a partir de materiales lignocelulósicos mediante activación física, con porcentajes de activación alrededor de 20%, a los que se les determina el punto de carga cero, el contenido total de grupos ácidos y básicos totales, la adsorción y entalpía de inmersión en soluciones acuosas de fenol y 4-nitro fenol y se obtiene la contribución a la entalpía de inmersión por parte del grupo nitro para cada uno de los carbones activados.

METODOLOGIA

Los carbones activados se han preparado mediante carbonización en atmósfera de nitrógeno y posterior activación con CO_2 a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por un período de 3 horas, en estas condiciones se obtienen materiales con porcentajes de activación del orden de 22-33 %, como es el caso de las muestras que se utilizan en este trabajo, y que corresponde a un desarrollo moderado del área superficial ⁽⁹⁾.

Al preparar los carbones activados con las mismas condiciones experimentales, las características superficiales finales de cada uno de éstos se deben a la naturaleza del material precursor ⁽¹⁰⁾.

Determinación de los Sitios Ácidos y Básicos.

Se determinan la acidez y la basicidad total de los carbones activados por el método de Boehm ⁽¹¹⁾. Se pesa aproximadamente 1.000 g de cada sólido para cada determinación: una cantidad de carbón activado se coloca en un frasco de vidrio con tapa esmerilada con 50.0 mL de una disolución de hidróxido de sodio, NaOH, 0.1 M y otra cantidad se coloca en un recipiente con 50.0 mL de una disolución de ácido clorhídrico, HCl, 0.1M. Las disoluciones se mantienen a $25.0\text{ }^\circ\text{C}$, durante 5 días. Se toman alícuotas de 10.0 mL de cada una de las disoluciones y se titula correspondientemente: la disolución de NaOH con HCl y la disolución de HCl con NaOH de las concentraciones mencionadas, con un pH meter CG 840B Schott ⁽¹²⁾.

Determinación del Punto de Carga Cero, PCZ. Método de Titulación de Masas.

Se pesan cantidades de los carbones activados en un rango de 0.010 a 0.600 g, cada una de las cuales se coloca en un frasco de vidrio de 50.0 mL y se le agrega 10.0 mL de disolución de cloruro de sodio, NaCl, 0.1 M. Los frascos se tapan y se dejan en agitación a temperatura constante de $25.0\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 horas, posteriormente se mide el pH de cada una de las disoluciones ⁽¹³⁾.

Determinación de la cantidad de los compuestos fenólicos adsorbidos.

Para determinar la cantidad que adsorbe cada carbón activado de fenol y de 4-nitro fenol se emplean frascos de vidrio con tapa esmerilada, donde se colocan 0.500 g de cada carbón activado y 250 mL de las respectivas disoluciones acuosas de los fenoles con una concentración de $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Las muestras se agitan mecánicamente y se mantienen a una temperatura de $25.0\text{ }^\circ\text{C}$, por un periodo de aproximadamente 72 horas. La concentración de equilibrio de los compuestos fenólicos en las disoluciones después de la adsorción se determina, previa calibración, con un equipo espectrofotométrico Uv-Vis Milton Roy Co. Spectronic Genesys SN, a las longitudes de onda de 258 y 268 nm para el fenol y el 4-nitro fenol respectivamente.

Para el carbón activado con mayor capacidad de adsorción de 4-nitro fenol, se determina la isoterma de adsorción a $25\text{ }^\circ\text{C}$, para observar el comportamiento del sólido adsorbente en el equilibrio.

Determinación de la entalpía de inmersión de los carbones activados en las disoluciones fenólicas.

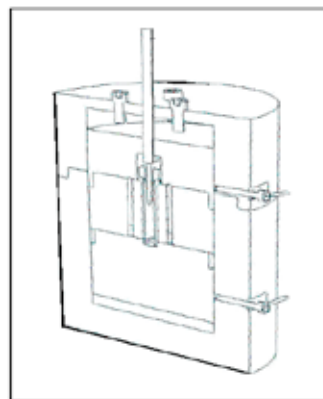


Figura 1. Esquema del calorímetro de conducción de calor utilizado para la determinación de las entalpías de inmersión

En este trabajo se realizan determinaciones de la entalpía de inmersión de los carbones activados en varias disoluciones que son: NaOH 0.1 M, HCl 0.1 M y las disoluciones acuosas de fenol y 4-nitro fenol de 100 mg·L⁻¹. A continuación se hace una descripción general de la forma en que se llevan a cabo estas determinaciones. Para determinar las entalpías de inmersión se usa un microcalorímetro de conducción de calor, con una celda calorimétrica en acero inoxidable ⁽¹⁴⁾, cuyo esquema se presenta en la Figura 1.

Se colocan en la celda 10 mL de la disolución a utilizar, que se han mantenido en un termostato a 25.0 °C; se pesa una muestra de carbón activado del orden de 0.500 g y se coloca dentro de la celda calorimétrica en una ampollita de vidrio, se ensambla el microcalorímetro. Cuando el equipo alcanza una temperatura de alrededor 25 °C, se inicia el registro de potencial de salida por un periodo de aproximadamente 15 minutos tomando lecturas de potencial cada 15 segundos, se procede a realizar el rompimiento de la ampollita de vidrio, se registra el efecto térmico generado y se continua con las lecturas de potencial por aproximadamente 30 minutos más, finalmente se calibra eléctricamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se presentan la procedencia, denominación, porcentaje de activación, área superficial y pH en el punto de carga cero, pH_{PZC} de los carbones activados que se emplean en este trabajo.

Tabla 1: Características de los carbones activados

| Precursor | Denominación | Porcentaje Activación | Área superficial (m ² ·g ⁻¹) | pH _{PZC} |
|--------------------------|--------------|-----------------------|---|-------------------|
| Cuesco de palma africana | CACu | 18 | 274 | 8.9 |
| Cáscara de coco | CACo | 21 | 292 | 7.8 |
| Carbón mineral | CAM | 28 | 435 | 7.4 |
| Cascarilla de café | CACf | 24 | 338 | 9.7 |
| Bagazo de caña de azúcar | CAB | 23 | 385 | 9.2 |

Tabla 2. Cantidad adsorbida de compuestos fenólicos en los carbones activados

| Carbón Activado | CACu | CACo | CAM | CACf | CAB |
|--|------|------|------|------|------|
| Adsorción de fenol (mg·g ⁻¹) | 10.2 | 9.50 | 7.60 | 13.9 | 12.4 |
| Adsorción de 4-nitro fenol (mg·g ⁻¹) | 18.6 | 12.7 | 10.3 | 20.5 | 17.8 |

El proceso de activación al que se han sometido los materiales de partida para obtener los carbones activados hace que éstos tengan valores de área superficial, que están entre 274 y 435 m²·g⁻¹, de tal forma que la diferencia es de alrededor de 160 m²·g⁻¹, y de acuerdo a los resultados de

la adsorción del fenol y del 4-nitro fenol, que se muestran en la Tabla 2, las máximas adsorciones se obtienen para el CACf con valores de 23 y 42 mg·g⁻¹ respectivamente.

El análisis se centra entonces en la química superficial de los carbones activados, que depende en buena parte, de su contenido de heteroátomos, y éstos determinan la carga de la superficie, su hidrofobicidad, acidez total y basicidad total, y tales factores intervienen en la capacidad de adsorción del carbón activado ⁽¹⁵⁾. Por esta razón se han cuantificado el contenido de grupos de superficie ácidos y básicos totales, la entalpía de inmersión de los carbones activados en disoluciones de ácido y base y se ha determinado el pH en el punto de carga cero, para relacionarlos con la adsorción de fenol y 4-nitro fenol en disolución acuosa.

Los resultados obtenidos para los contenidos de grupos ácidos totales de las cinco muestras de carbones activados presentan valores de acidez en un rango aproximado de 0.15 a 0.52 meq·g⁻¹ que permite apreciar diferencias entre éstos, que se reflejan en los valores de la entalpía de inmersión en disolución 0.10 M de NaOH; la basicidad total varía entre 0.53 y 0.79 meq·g⁻¹ que muestra el carácter básico de los carbones activados obtenidos térmicamente en las condiciones descritas, sin embargo las diferencias entre la acidez y la basicidad no son grandes, en ningún caso son valores mayores a la unidad, y es un comportamiento comparable con los obtenidos en otros trabajos realizados por nuestro grupo con anterioridad y también por otros autores ^(16, 17). Los valores para las entalpías de inmersión de los carbones activados en disolución de NaOH 0.1 M están entre -15.6 y -28.6 J·g⁻¹ y en disolución de HCl 0.1 M entre -32.6 y -68.3 J·g⁻¹, con valores mayores para las entalpías de inmersión en la solución ácida.

Una vez se caracterizan los carbones activados se determinan las entalpías de inmersión en las disoluciones acuosas del fenol y 4-nitro fenol de 100 mg·L⁻¹. En la Figura 2 se muestra un termograma típico para la inmersión de los carbones activados CAM y CACf que presentan la menor y mayor entalpía de inmersión en la solución acuosa de 4-nitro fenol, el área bajo la curva de potencial en función del tiempo es proporcional a la cantidad de calor que se genera en la inmersión del carbón activado en la solución acuosa de 4-nitro fenol.

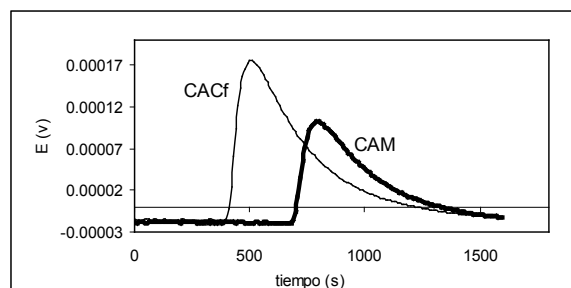


Figura 2. Termogramas obtenidos para la inmersión de los carbones activados CAM y CACf en disolución acuosa de 4-nitro fenol de 100 mg·L⁻¹

En la Tabla 3 se resumen los resultados obtenidos para las entalpías de inmersión, ΔH_{inm}, de los carbones activados en disoluciones acuosas de fenol y 4-nitro fenol con una concentración de 100 mg·L⁻¹, en J·g⁻¹. Los resultados son

el promedio de tres determinaciones y los valores para las desviaciones estándar se encuentran entre 0.30 y 1.71 Jg⁻¹.

Tabla 3: Entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones acuosas de fenol y 4-nitro fenol.

| Carbón Activado | CACu | CACo | CAM | CACf | CAB |
|---|------|------|------|------|------|
| -DHim fenol (Jg ⁻¹) | 10.2 | 9.50 | 7.60 | 13.9 | 12.4 |
| -DHim 4-nitro fenol (Jg ⁻¹) | 18.6 | 12.7 | 10.3 | 20.5 | 17.8 |

La cantidad adsorbida tanto del fenol como del 4-nitro fenol y entalpía de inmersión de los carbones activados en disoluciones acuosas de los mismos se afectan por el contenido de grupos ácidos y básicos totales de la superficie de los carbones activados; se conoce que al disminuir el contenido de grupos ácidos la cantidad adsorbida del compuesto fenólico aumenta, dado que se interfiere menos con los electrones π de las capas gráficas de la superficie del carbón activado y que a su vez interactúan con los electrones π del anillo aromático de los solutos(3).

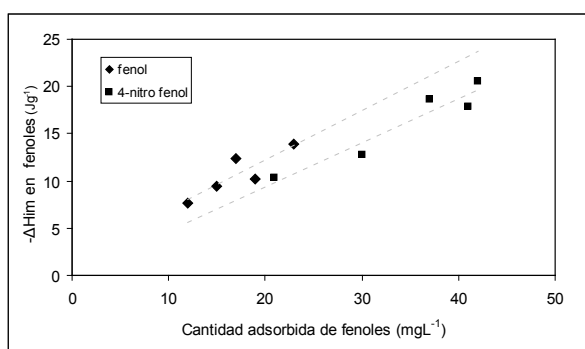


Figura 3. Cantidad adsorbida de los compuestos fenólicos en carbones activados en función de la entalpía de inmersión

En la Figura 3, se muestra el comportamiento de la entalpía de inmersión de los carbones activados en soluciones de fenol y 4-nitro fenol en función de la cantidad adsorbida de los mismos, se observa que las dos características son proporcionales y se presenta una línea promedio para los dos casos, se puede ver que en el caso del 4-nitro fenol los puntos se acercan más a la línea y los valores para las entalpías de inmersión son mayores para la interacción de los carbones activados con este soluto.

La entalpía de inmersión del sólido en una disolución básica está relacionada con el contenido de grupos ácidos superficiales con los que dicha disolución interactúa; por tanto al aumentar el valor de la entalpía de inmersión de los carbones activados en disolución 0.1 M de NaOH, la entalpía de inmersión de éstos en las disoluciones de los compuestos fenólicos disminuye, es decir la intensidad de la interacción sólido-líquido es menor, porque los grupos oxigenados en la superficie responsables de la acidez afectan la interacción de los compuestos fenólicos con los electrones π de la superficie de los carbones activados(18). En la Figura 4 se presenta la relación entre la entalpía de inmersión de los sólidos en disolución de los

compuestos fenólicos en función de la entalpía de inmersión en disolución de NaOH 0.1 M.

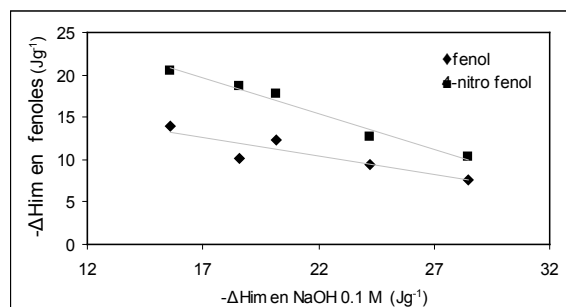


Figura 4. Entalpía de inmersión de los sólidos en disolución de los compuestos fenólicos en función de la entalpía de inmersión en disolución de NaOH 0.1 M.

En la Figura 5 se muestra la relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en disoluciones de 100 mg·L⁻¹ de cada uno de los compuestos fenólicos y el contenido de grupos ácidos de la superficie. Los valores de la entalpía de inmersión son negativos y mayores para el caso del 4-nitro fenol, lo que se puede relacionar con la presencia del sustituyente nitro en el anillo aromático que favorece la interacción entre este soluto y la superficie del carbón activo. Resultados similares, con respecto a la cantidad adsorbida de los compuestos fenólicos se encuentran en literatura⁽¹⁹⁾, sin embargo es válido anotar que cuando se cambia las condiciones del pH de la solución los resultados son diferentes porque la condición de carga de los componentes del sistema es distinta⁽¹⁵⁾.

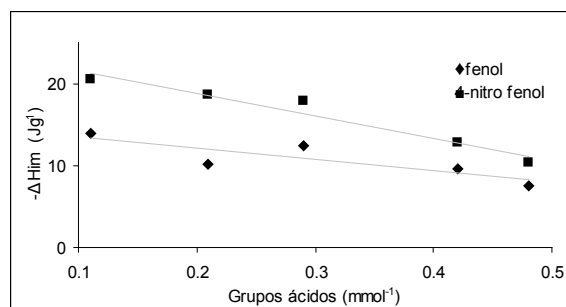


Figura 5. Entalpía de inmersión de carbones activados en disoluciones acuosas de compuestos fenólicos en función del contenido de grupos ácidos.

El carbón activado que presenta la mayor interacción para los compuestos fenólicos estudiados es el CACf, con un valor de área superficial de 338 m²·g⁻¹, que no corresponde al sólido con el mayor valor de área superficial, lo que indica que la adsorción del fenol y el 4-nitro fenol está influenciada por la superficie química del sólido. Se determinó la isoterma de adsorción para el 4-nitro fenol a 25 °C sobre el carbón activado CACf, sin ajuste de pH de la solución acuosa y se observa que los datos experimentales se ajustan al modelo de Langmuir, tal como se aprecia en la Figura 6. Con los valores experimentales de la adsorción se calculan la máxima cantidad adsorbida en la

monocapa, X_m , con un valor de 43.5 mgg^{-1} y un valor de la constante de adsorción para el modelo K_L de 0.89 Lmg^{-1} .

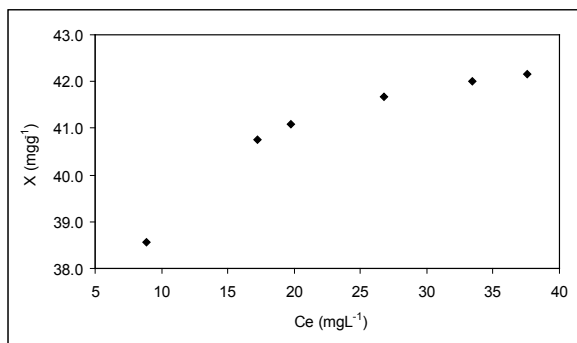


Figura 6. Isoterma de adsorción de 4-nitro fenol sobre el carbón activado CACf a 25°C

Si se toma el fenol como el compuesto de referencia, se puede calcular la contribución a la entalpía de inmersión por la presencia del grupo nitro en el anillo aromático que afecta el proceso de adsorción sobre los materiales carbonosos. Dicha contribución se obtiene como la diferencia entre la entalpía de inmersión en solución acuosa de fenol menos la que se obtiene en solución acuosa del 4-nitro fenol. La Figura 7 muestra la contribución entálpica de la adsorción del 4-nitro fenol en los carbonos activados en relación con el pH en el punto de carga cero, pH_{PZC} , dado que este caracteriza la carga de los sólidos y muestra su influencia en el proceso de adsorción.

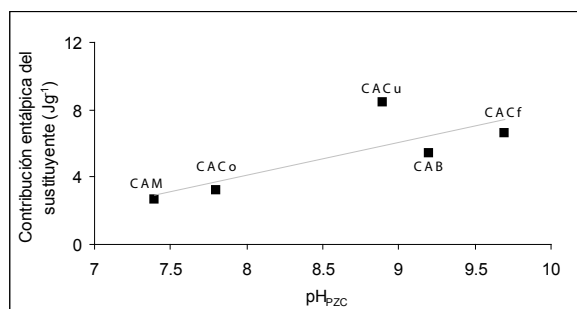


Figura 7. Contribución entálpica del sustituyente $-\text{NO}_2$ en el anillo aromático en función del pH_{PZC} .

Cuando el grupo $-\text{NO}_2$ se presenta como sustituyente del anillo aromático, la contribución entálpica es positiva y aumenta al aumentar el valor del pH_{PZC} . Los puntos experimentales se ubican alrededor de una línea, aunque algunos de los puntos están distantes de la tendencia; de tal forma que el coeficiente de correlación obtenido es de 0.6202.

CONCLUSIONES

Se estudia las interacciones entre cinco muestras de carbón activado, obtenidas a partir de diferentes materiales lignocelulósicos y con grado de activación moderado, alrededor de 20 por ciento, y disoluciones acuosas de fenol

y 4-nitro fenol mediante la determinación de las entalpías de inmersión.

Se establece que los carbonos activados obtenidos son de carácter básico y presentan valores para el pH en el punto de carga cero, pH_{PZC} , que varían entre 7.4 y 9.7 y contenidos de basicidad total mayores en todos los casos que los valores obtenidos para la acidez total. Igualmente se determina la entalpía de inmersión de los carbonos activados en disoluciones 0.1 M de NaOH y HCl con valores mayores para la entalpía de inmersión en HCl que se encuentran entre 32.6 y 68.3 Jg^{-1} .

Las entalpías de inmersión de los carbonos activados en disolución de fenol se hallan entre 7.60 y 13.9 Jg^{-1} y para el caso del 4-nitro fenol están entre 12.7 y 20.5 Jg^{-1} . El carbón activado que presenta los mayores valores tanto para la cantidad adsorbida como para la entalpía de inmersión es el carbón CACf obtenido a partir de cascarilla de café, que a su vez presenta el mayor valor en el pH en el punto de carga cero de 9.7.

La isoterma de adsorción del 4-nitro fenol desde disolución acuosa sobre el carbón activado CACf se ajusta al modelo de Langmuir y los valores de cantidad máxima adsorbida en la monocapa y la constante son de 43.5 mgg^{-1} y de 0.89 Lmg^{-1} respectivamente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio marco existente entre la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad de Los Andes. Al igual, al fondo de investigación de proyecto semilla de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes y a la Dirección de Investigación Sede Bogotá de la Universidad Nacional de Colombia.

BIBLIOGRAFÍA

- Otero, M.; Zabkova, M.; Rodríguez, A. Adsorptive purification of phenol wastewater. Chem. Eng. Journal, 110, 101 (2005)
- Villacañas, F.; Pereira, M.F.; Orfao, J.M.; Figueiredo, J.L. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. J. Colloid Interf. Sci., 293, 128-136 (2006)
- Moreno-Castilla, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon, 42, 83-94 (2004)
- Moza, S.; Tomaszewska, M.; Morawski, W. Studies on the effect of humic acids and phenols on adsorption. Water Research, 39, 501 (2005)
- Nevskaia, D.M.; Castillejos-López, E.; Guerrero-Ruiz, A.; Muñoz, A. Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol-aniline mixtures from water. Carbon, 42, 653 (2004)
- Yin, C.Y.; Aroua, M.K.; Wan Daud, W.M. Review of modifications of activated carbons for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. Sep. Purif. Technol., 52, 403-415 (2007)
- Giraldo, L.; Moreno, J.C. Immersion enthalpy and the constant of Langmuir model in the 3-chloro phenol adsorption on activated carbon. J. Therm. Anal. Cal., doi 10.1007/s10973-009-0192-3 (2009)

-
8. Navarrete, L.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. *Rev. Colomb. Quím.*, 35, 215-224 (2006)
 9. Rodríguez, R.F. Activated carbon: structure, characterization, preparation and applications. En: *Introduction to carbon technologies*. Universidad de Alicante (Publicaciones). Alicante, España. (1997)
 10. Diaz, C.M.; Briceño, N.; Baquero, M.C.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Caracterización textural y química de carbón activado obtenido a partir de cuesco de palma africana a diferentes condiciones de temperatura y tiempo de carbonización. *Rev. Colomb. Quím.*, 31, 119-129 (2002)
 11. Boehm, H.P. *Advances in Catalysis*. Eley, D.D.H. Pines., P.B. Weisz, 2 Edición. Academic Press, New York. (1966)
 12. Giraldo, L.; Moreno, J.C. Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbon obtained from sugar cane husk and sawdust. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 81, 278-284 (2008)
 13. Giraldo, L.; J.C. Moreno. Determinación de la entalpía de inmersión y capacidad de adsorción de un carbón activado en soluciones acuosas de plomo. *Rev. Colomb. Quím.*, 33, 87-97 (2004)
 14. Giraldo, L.; Moreno, J.C.; Huertas, J.I. Heats Conduction Micro-Calorimeter With Metallic Reaction Cells. *Instrumentation Science & Technology.*, 30, 177-186 (2002)
 15. Radovic, L.R.; Moreno-Castilla, C.; Rivera, U.J. Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. In *Chemistry and Physics of Carbon. A Serie of Advances*. 1a Edición, 293-297, Marcel Dekker, New York (2000)
 16. Diaz, C.M.; Briceño, N.; Baquero, M.C.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Influence of temperature in the processes of carbonization and activation with CO₂ in the obtainment of activated carbon from african palm pit. Study of the modification of characterization parameters. *Internet Journal of Chemistry*, 6, GMT 13:52:00 (2003)
 17. Toles, C.A.; Marshall, W.A.; Johns, M.M. Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons. *Carbon*, 37, 1207-1214 (1999)
 18. Montes-Morán, M.A.; Suárez, D.; Menéndez, J.A.; Fuente, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon* 42, 1219-1225 (2004)
 19. Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J.; López-Ramón, M.V.; Carrasco-Marín, F. Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from bituminous coal. *Carbon*, 33, 845-851 (1995)