

---

# *Estudio de la entalpía de inmersión y de la adsorción de fenoles hidroxilados desde solución acuosa sobre carbón activado*

**D. A. Blanco<sup>2</sup>, L. Giraldo-Gutiérrez<sup>1</sup> and J. C. Moreno-Piraján<sup>2\*</sup>.**

<sup>1</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. <sup>2</sup> Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes.

---

*Immersion enthalpy and adsorption study of hydroxylated phenols from aqueous solution on activated carbon*

*Estudi de l'entalpia d'immersió i de l'adsorció de fenols hidroxilats de solucions aquoses sobre carbó activat*

*Recibido: 24 de marzo de 2009; aceptado: 8 de abril de 2009*

## RESUMEN

Se determinan las entalpías de inmersión de un carbón activado granular comercial Carbochem™ –PS230, CAG, en función de la cantidad adsorbida de derivados fenólicos hidroxilados, fenol, catecol, resorcinol, hidroquinona y pirogalol en soluciones acuosas, con el fin de caracterizar la interacción sólido-solución acuosa y evaluar la influencia de la posición, del número de hidroxilos en el anillo aromático y la solubilidad de los fenoles en la adsorción sobre el carbón activado. Los resultados muestran una variación en la entalpía de inmersión, que se relaciona con la capacidad de adsorción y que favorece la interacción del resorcinol sobre el carbón activado, con un valor de entalpía de inmersión de 41,00 J·g<sup>-1</sup>, que permite observar que la intensidad de la interacción cambia en función de la solubilidad y de la contribución del número de sustituyentes hidroxilo en el anillo aromático.

**Palabras clave:** entalpía de inmersión, carbón activado, catecol, resorcinol, hidroquinona, pirogalol

## ABSTRACT

The immersion enthalpies of a granular activated carbon commercial Carbochem™-PS230, CAG, are determined in function of the adsorbed quantity of derivatives hydroxylated phenols, phenol, catechol, resorcinol, hydroquinone and pyrogallol in aqueous solutions, in order to characterize the interaction solid-aqueous solution and to evaluate the influence of the position, the number of hydroxyls in the aromatic ring and the phenols solubility in the adsorption on the activated carbon. The results show a variation in the immersion enthalpy, that relates to the adsorption

capacity and which favors the resorcinol interaction on the activated carbon, with a value of immersion enthalpy of 41,00 J·g<sup>-1</sup>, which allows to observe that the intensity of the interaction changes depending on the solubility and the contribution of the number of hydroxyls in the aromatic ring.

**Keywords:** immersion enthalpy, activated carbon, catechol, resorcinol, hydroquinone, pyrogallol.

## RESUM

Es determinen les entalpies d'immersió d'un carbó activat granular comercial Carbochem™ –PS230, CAG, en funció de la quantitat adsorbida de derivats fenòlics hidroxilats, fenol, catecol, resorcinol, hidroquinona i pirogalol en solucions aquoses, amb l'objectiu de caracteritzar la interacció sòlid-solució aquosa i avaluar la influència de la posició, del número d'hidroxils en l'anell aromàtic i la solubilitat dels fenols en l'adsorció sobre el carbó activat. Els resultats mostren una variació en l'entalpia d'immersió, que es relaciona amb la capacitat d'adsorció i que afavoreix la interacció del resorcinol sobre el carbó activat, amb un valor d'entalpia d'immersió de 41,00 J·g<sup>-1</sup>, que permet observar que la intensitat de la interacció canvia en funció de la solubilitat i de la contribució del número de substituents hidroxil en l'anell aromàtic.

**Mots clau:** entalpia d'immersió, carbó activat, catecol, resorcinol, hidroquinona, pirogalol

---

\* jumoreno@uniandes.edu.co

## INTRODUCCIÓN

La adsorción de compuestos fenólicos y electrolitos débiles aromáticos en la superficie de los carbones activados en las condiciones de máxima adsorción es mucho mayor que en el caso de compuestos inorgánicos, sin embargo, cabe mencionar que la adsorción en fase líquida es un fenómeno complejo, debido a que depende de las propiedades del adsorbente tales como la porosidad, la química superficial y las trazas de compuestos inorgánicos; la naturaleza del adsorbato; las características de la solución y la temperatura, es así, que se requieren métodos experimentales capaces de caracterizar la superficie del sólido en términos de área superficial, porosidad, naturaleza y energía de sitios de adsorción<sup>(1,2)</sup>.

Mediante la determinación de isothermas de adsorción y entalpías de inmersión se pueden establecer relaciones que permiten describir el sistema en términos de interacciones energéticas superficiales. En el caso específico de las soluciones acuosas, en las que se incluye un soluto determinado, se presenta un calor debido a la interacción entre el sólido, la molécula de soluto, el agua que actúa como solvente y los grupos químicos presentes en la superficie del sólido, que corresponde a una compleja interrelación entre las interacciones electrostáticas y no electrostáticas<sup>(3)</sup>. En el caso de adsorción preferencial, la entalpía de inmersión del sólido en la solución refleja la transferencia del soluto desde la solución al sólido.

En calorimetría de inmersión se miden los efectos térmicos resultantes de sumergir un sólido en un medio líquido que en el caso de ser un compuesto polar, suministra información sobre interacciones entre el líquido y la superficie química del sólido<sup>(4,5)</sup>.

De esta manera, se lleva a cabo un estudio de la variación de la entalpía de inmersión de los derivados fenólicos hidroxilados en solución acuosa cuando se ponen en contacto con el carbón activado. Los compuestos de interés: fenol, catecol, resorcinol, hidroquinona y pirogalol son fenoles hidroxilados, que presentan diferencias de solubilidad y acidez en agua, propiedades que están influenciadas por el sustituyente en el anillo aromático tal como se aprecia en la Tabla 1, que hacen que las interacciones con la superficie del carbón activado sean distintas, por lo tanto, mediante la determinación de las entalpías de inmersión, se cuantifican las interacciones energéticas en la superficie del sólido en el proceso de adsorción<sup>(6-8)</sup>.

**Table 1.** Principales propiedades de los fenoles monohidroxilados<sup>(9,10)</sup>.

Compuesto	pKa	Longitud de onda $\lambda$ (nm)	Solubilidad (Masa de soluto por 100 g de H <sub>2</sub> O) a 298 K
Fenol	9.99	269	9.48
Catecol	9.34 – 12.6	275	45.14
Resorcinol	9.32 – 11.1	275	175.48
Hidroquinona	9.85 – 11.4	290	8.01
Pirogalol	7.53 – 8.60 – 9.86	266	62.60

## MATERIALES Y METODOS

Se emplea un carbón activado granular Carbochem™ –PS230, cuyo precursor es cáscara de coco, muestra CAG.

### Caracterización textural y química del carbón activado

Las muestras de carbón activado, de alrededor de 0.100 g, se desgasifican a 250 °C por un periodo de 3 h, en un equipo Autosorb 3B, Quantachrome Co. La obtención de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, se llevan a cabo en dicho equipo. Además, se determinan los sitios ácidos y básicos por el método de titulación ácido-base de Boehm<sup>(11)</sup> y la determinación del punto de carga cero por el método de titulación de masas<sup>(12,13)</sup>.

### Características de Adsorción en fase acuosa.

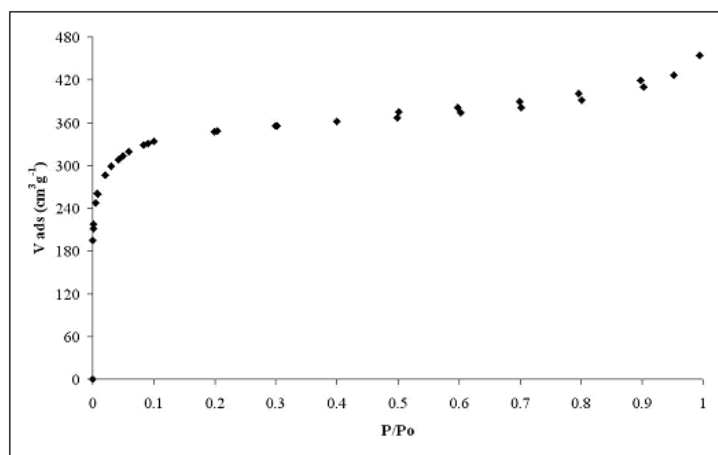
La concentración de los fenoles hidroxilados en solución acuosa se determina por un método espectrofotométrico UV. La longitud de onda de máxima absorbancia se muestra en la Tabla 1 que se determinó en un equipo de la marca *Thermospectronic Genesys 10*.

Los datos de las isothermas de adsorción se obtuvieron por el contacto de 0.5000 g del carbón activado con un volumen de 50 mL de soluciones de los fenoles hidroxilados de concentraciones iniciales conocidas en un rango de 50 a 2000 mgL<sup>-1</sup>, a 298 K por 48 horas, sin control de pH con el objetivo de no introducir un nuevo electrolito en el sistema.

### Determinación de la entalpía de inmersión

Las entalpías de inmersión se determinaron en un calorímetro de conducción de calor tipo Tian-Calvet<sup>(14)</sup>; se colocan 10 mL de cada una de las soluciones acuosas de los compuestos fenólicos, de 1500 mgL<sup>-1</sup> 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.

**Fig. 1.** Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K del carbón activado granular CAG



**Table 2.** Características texturales y químicas del carbón activado CAG

$A_{BET}$ ( $m^2g^{-1}$ )	Ecuación DR					Superficie química		
	$V_{\text{poro}}$ ( $cm^3g^{-1}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $cm^3g^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$E_o$ ( $kJmol^{-1}$ )	$L$ (nm) <sup>b</sup>	$S_{mi}$ ( $m^2g^{-1}$ ) <sup>c</sup>	Acidez Total (meqg <sup>-1</sup> )	Basicidad Total (meqg <sup>-1</sup> )	PZC
1177	0.45	0.65	17.35	1.82	496	0.30	0.60	9.8

<sup>a</sup>  $V_{\text{total}} = \text{volumen adsorbido a } P/P^o = 0.95$

<sup>b</sup>  $L = 10.8 / (E_o - 11.4)$

<sup>c</sup>  $S_{mi} = 2000 W_o / L$

Agua. Se realiza la medida de la entalpía de inmersión del material carbonoso en agua destilada a pH 7, de la misma manera que para el procedimiento anterior.

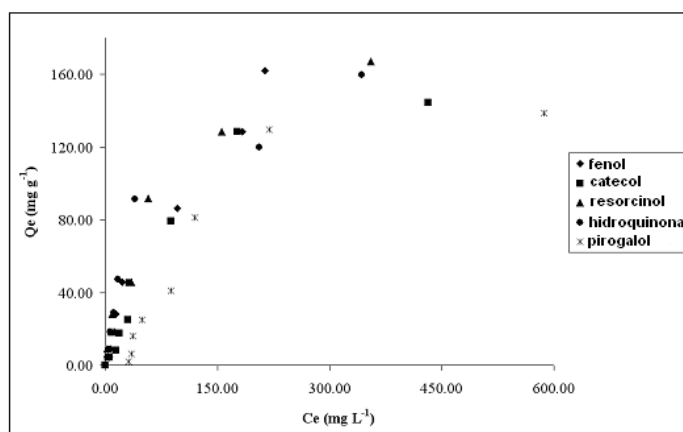
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra la isoterma de adsorción de  $N_2$  a 77 K, del carbón activado utilizado en este trabajo, ésta es de tipo I de acuerdo con la clasificación IUPAC, típica de sólidos microporosos. La aparición de una leve zona de histéresis en la isoterma, indica presencia de mesoporos en el material; la adsorción máxima de nitrógeno se alcanza alrededor de  $450 \text{ cm}^3g^{-1}$  y de los resultados experimentales de la isoterma se obtienen los valores de área superficial y volumen de microporo<sup>(15)</sup>.

En la Tabla 2 se presentan algunas de las características fisicoquímicas del carbón activado, como el área superficial determinada por el modelo B.E.T., el volumen de microporo,  $V_{\text{poro}}$ , y el volumen total,  $V_{\text{total}}$ , la energía característica de adsorción,  $E_o$ , el diámetro de poro,  $L$ , la superficie de microporos,  $S_{mi}$ , la acidez y basicidad total y el pH en el punto de carga cero,  $pH_{PZC}$ . Este carbón presenta un bajo contenido en grupos superficiales de carácter ácido, lo que va a favorecer la adsorción de los derivados fenólicos sobre la superficie, por lo tanto es un carbón de carácter básico con  $pH_{PZC}$  9.8.

Las isotermas de adsorción de los fenoles hidroxilados se muestran en la Figura 2. Como tendencia general la adsorción de los derivados fenólicos muestra pequeñas variaciones en la capacidad de adsorción del material e isotermas tipo F que se relacionan con superficies heterogéneas. No obstante, se muestra que los compuestos que menos se adsorben son el pirogalol y catechol, fenoles que tienen una solubilidad intermedia entre los cinco derivados fenólicos del estudio, es importante mencionar que el pH de la solución en el equilibrio se encontraba en un rango de 6 a 7, pH menor al  $pH_{PZC}$ , en estas condicio-

**Fig. 2.** Isotermas de adsorción experimentales de los fenoles hidroxilados a 298 K.



nes la carga superficial del carbón activado será positiva y se espera que las especies presentes en solución de los derivados fenólicos sean las no disociadas, de tal forma que las interacciones dispersivas determinan el proceso de adsorción<sup>(16)</sup>.

Los datos experimentales de las isotermas de adsorción se ajustaron con los modelos de Freundlich, Langmuir y Dubinin-Raduskevich-Kaganer, cuyas expresiones matemáticas aparecen en la Tabla 3.

Modelo de Langmuir :  $Q_e$  cantidad adsorbida en el equilibrio ( $mgg^{-1}$ ),  $K$  constante de Langmuir ( $Lmg^{-1}$ ),  $Q_{\text{máx}}$  cantidad adsorbida en la monocapa ( $mgg^{-1}$ ),  $C_e$  concentración en el equilibrio ( $mgg^{-1}$ ).

Modelo de Freundlich:  $k_f$  constante de Freundlich ( $mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1}$ ),  $n$  exponente de Freundlich.

**Table 3.** Expresiones matemáticas de los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Raduskevich-Kaganer.

Modelo	Forma no lineal	Forma lineal
Langmuir	$Q_e = \frac{KQ_{\text{máx}}C_e}{KC_e + Q_{\text{máx}}}$	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{KQ_{\text{máx}}} + \frac{1}{Q_{\text{máx}}}C_e$
Freundlich	$Q_e = kf(C_e)^{1/n}$	$\ln Q_e = \ln kf + \frac{1}{n} \ln C_e$
Dubinin-Raduskevich-Kaganer DRK	$Q_e = Q_{mDRK} \exp \left\{ \left[ RT \ln \left( C^*/C_e \right) E_s \right] \right\}$	$\ln Q_e = \ln Q_{mDRK} - \left[ \frac{RT}{E_s} \ln \left( C^*/C_e \right) \right]^n$

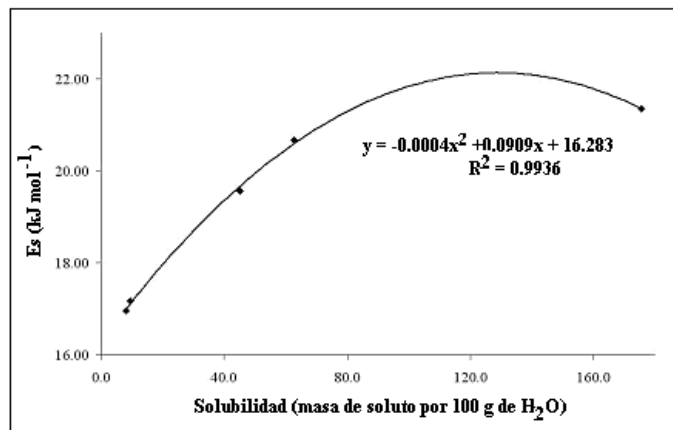
Modelo Dubinin-Radushkevich-Kaganer:  $E_s$  energía característica ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $Q_{\text{mDRK}}$  cantidad adsorbida en la monocapa ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $n = 4$ ,  $C^*$  concentración de saturación.

En la Tabla 4 se encuentran resumidos los parámetros resultantes de la linealización de los datos de adsorción aplicando los modelos. En el modelo de Freundlich, si se analiza el valor de  $k_f$  que se relaciona con la capacidad de adsorción, se observa que ésta es mayor para la hidroquinona, seguido del resorcinol, fenol, catechol y pirogalol, con valores que oscilan desde 4.06 a  $0.39 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$ , sin embargo a partir de la isoterma de adsorción se aprecia que el compuesto que más se retiene es el resorcinol, que se corrobora por el menor valor en el coeficiente de correlación,  $R^2$ , para la hidroquinona y que indica un menor ajuste de los datos experimentales a este modelo. El valor de  $1/n$  es una medida de la heterogeneidad de la superficie. Un valor cercano a 0 indica una superficie heterogénea<sup>(17)</sup>. Cuando el valor de  $1/n$  es menor que 1 se dice que el proceso de adsorción es favorable, nuevamente se encuentra el mismo orden mencionado.

Cuando se aplica el modelo de Langmuir, los datos experimentales del resorcinol e hidroquinona se ajustan a dicho modelo y se observa que el valor de  $Q_{\text{máx}}$  es mayor para el resorcinol, lo que confirma que es el compuesto que más se retiene sobre el carbón activado. Los datos de las isotermas para el fenol, catecol y pirogalol no se ajustaron a al modelo de Langmuir y sus parámetros no aparecen en la Tabla 4.

En el caso del modelo DRK aplicado para soluciones acuosas que se expresa tal como aparece en la Table 3, que se deriva de la ecuación DRK, por el reemplazo del potencial termodinámico  $\text{RTLn}(p_s/p)$  por el potencial termodinámico equivalente en solución,  $\text{RTLn}(C^*/C_e)$ , en la que  $C^*$  es la concentración de saturación del soluto en solución y  $C_e$  es la concentración de equilibrio una vez ocurre la adsorción. Es importante tener en cuenta que el valor de  $n$  de la ecuación DRK es 4 y se aplica al caso de la adsorción desde soluciones. Además el hecho de que la adsorción de los fenoles sea desde soluciones diluidas implica que el valor de  $Q_{\text{mDRK}}$  corresponda al recubrimiento de la superficie del carbón y no al llenado del volumen de los microporos. Es así que existe una relación directa entre el valor de  $Q_{\text{mDRK}}$  con la solubilidad del derivado fenólico, de hecho el valor de  $Q_{\text{mDRK}}$  es mayor para los compuestos más solubles resorcinol, catechol y pirogalol con valores de 509.9, 338.56 y  $289.34 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente.

Fig. 3. Correlación entre la solubilidad de los compuestos fenólicos y la energía característica de adsorción obtenida de la ecuación DRK



En el caso del parámetro  $E_s$  que se relaciona con la energía característica del proceso de adsorción del compuesto fenólico sobre el carbón activado; en la Figura 3 se muestra la correlación entre la solubilidad del compuesto fenólico con la energía característica, se observa que el valor de  $E_s$  aumenta con la solubilidad, este comportamiento implica que los compuestos con mayor energía característica presentan mayor interacción con la superficie del carbón activado y en este caso es el compuesto más soluble que es el resorcinol y los dos menos solubles que son la hidroquinona y el fenol que tienen los valores de  $E_s$  más bajos, mientras que el catechol y el pirogalol de solubilidad intermedia son los que a su vez presentan valores intermedios de energía característica, de 19.56 y  $20.67 \text{ kJ mol}^{-1}$  respectivamente; es importante mencionar que estos dos compuestos no forman puentes de hidrógeno sino que tienden a dimerizarse y por lo tanto tendrán impedimento estérico al adsorberse sobre la superficie del carbón activado.

Por otro lado, se ha calculado el área del carbón activado a partir del valor de  $Q_{\text{mDRK}}$  del fenol y usando un valor para el área de la molécula de  $45 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ , obteniendo un valor de  $S_{\text{mDRK}}$  de  $697 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , mucho menor al valor de  $A_{\text{BET}}$  de  $1177 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  obtenido a partir de la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$ , que está directamente relacionado con las interacciones entre los grupos superficiales oxigenados con la molécula de fenol y con la competencia por los sitios de adsorción entre las especies presentes en las solución y el agua que actúa como solvente que van a depender del pH

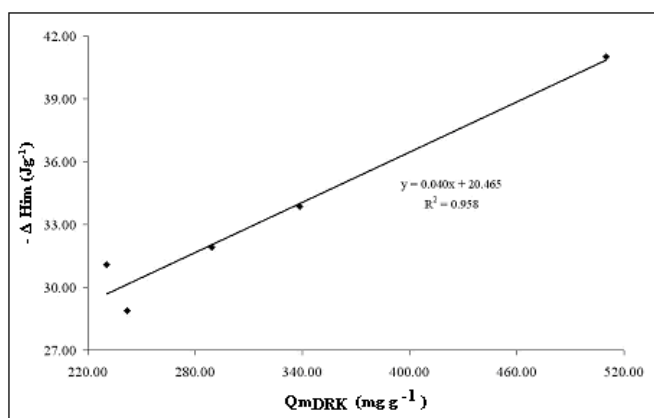
Table 4. Parámetros de los modelos Langmuir, Freundlich and DRK en la adsorción de los fenoles hidroxilados sobre carbonos activados

Compuesto	Modelo								
	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich-Kaganer		
	$Q_{\text{máx}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R^2$	$k_f$ ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$ )	$1/n$	$R^2$	$Q_{\text{mDRK}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$E_s$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$R^2$
Fenol	–	–	–	1.98	0.84	0.92	241.94	17.17	0.96
Catecol	–	–	–	1.20	0.87	0.91	338.56	19.56	0.98
Resorcinol	214.59	9.91E-3	0.93	3.65	0.71	0.92	509.89	21.35	0.98
Hidroquinona	185.19	1.36E-2	0.95	4.06	0.69	0.88	230.47	16.96	0.96
Pirogalol	–	–	–	0.39	1.01	0.82	289.34	20.67	0.97

de la solución, por lo que la adsorción de fenol va hacer menor.

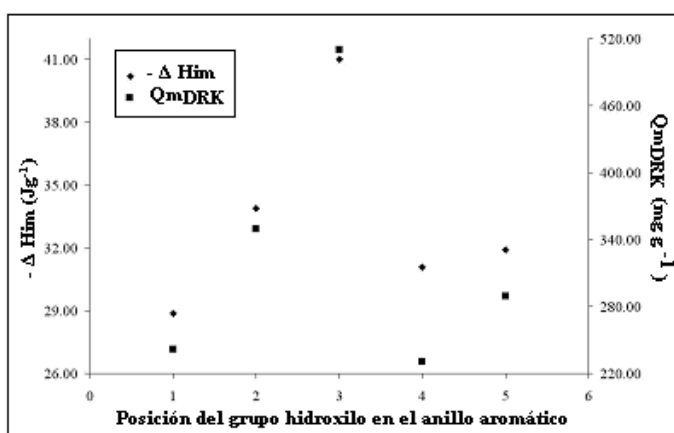
Las entalpías de inmersión del carbón activado en las soluciones de los derivados fenólicos siguen un patrón similar al de las energías características, con valores para las entalpías de inmersión de  $-41.00$ ,  $-33.82$ ,  $-31.92$ ,  $-31.09$  y  $-28.87 \text{ Jg}^{-1}$  para las soluciones de resorcinol, catechol, pirogalol, hidroquinona y fenol, respectivamente, que complementan la información obtenida de las isothermas de adsorción e indican la intensidad de la interacción sólido-solución. En la Figura 4, se muestra que las entalpías de inmersión se correlacionan linealmente con la cantidad máxima adsorbida,  $Q_{\text{mDRK}}$ , que se obtiene del modelo Dubinin-Radushkevich-Kaganer, para los cinco adsorbatos, que muestra una mayor contribución entálpica para el resorcinol como indicativo de una interacción mayor de dicho soluto en solución con el carbón activado.

**Fig. 4.** Entalpías de inmersión del carbon activado en solución acuosa de los compuestos fenólicos en función de la cantidad máxima adsorbida DRK.

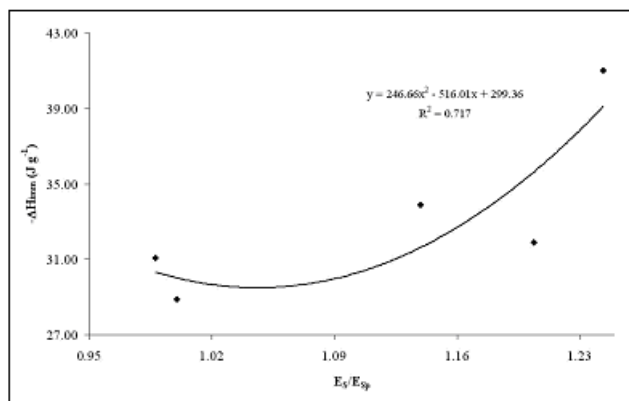


En la Figura 5, se presenta la contribución entálpica y la capacidad de adsorción en función de la sustitución del anillo aromático por el grupo funcional  $-\text{OH}$ , en la que el cambio está constituido por el número de sustituyentes hidroxilo en el anillo aromático, 1, para el fenol, 2, 3, 4 para los fenoles monosustituídos, orto, meta y para y 5 para el fenol disustituído, respectivamente; cuando se comparan

**Fig. 5.** Entalpías de inmersión y cantidad adsorbida DRK en función del número y posición del grupo hidroxilo en el anillo aromático



**Fig. 6.** Correlación entre las entalpías de inmersión y la relación entre las energías características de los compuestos fenólicos



las interacciones de los fenoles hidroxilados con el carbón activado, en la Figura se aprecia que el comportamiento en el valor de la entalpía de inmersión se relaciona con la capacidad de adsorción del compuesto fenólico  $Q_{\text{mDRK}}$ , de esta manera, se observa que el resorcinol, presenta la mayor contribución entálpica y la mayor capacidad de adsorción, seguido del catechol y del pirogalol, que aunque son los que menos se adsorben presentan un valor de entalpía de inmersión intermedio con respecto al hidroquinona y fenol respectivamente.

Finalmente, en la Figura 6 se muestra la entalpía de inmersión en función de la relación entre la energía característica de los fenoles hidroxilados y la energía característica del fenol,  $E_s/E_{s_p}$ , esta relación se establece al considerar la energía característica del fenol como referencia con respecto a los otros compuestos dado que el fenol representa la estructura química con un solo grupo hidroxilo en el anillo aromático. En la Figura 6, el factor  $E_s/E_{s_p}$  varía entre 0.98 y 1.24 y se observan tres zonas bien diferenciadas la zona más alta corresponde al resorcinol, la zona intermedia corresponde al catechol y pirogalol, y la zona baja corresponde al fenol e hidroquinona; de tal forma que la energía característica refleja al igual que la entalpía de inmersión las interacciones de los compuestos fenólicos con el sólido carbonoso.

## CONCLUSIONES

Se estudia el proceso de adsorción de cinco compuestos fenólicos desde solución acuosa sobre un carbón activado de carácter básico con un área superficial de  $1177 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y un volumen de microporo de  $0.45 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Las isothermas de adsorción desde solución acuosa se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich-Kaganer, con los coeficientes de correlación más altos para este último modelo. El orden de adsorción de los compuestos fenólicos de acuerdo a la cantidad máxima adsorbida calculada con el modelo DRK es: resorcinol, catechol, pirogalol, hidroquinona y fenol y se relaciona con la solubilidad de los compuestos en el agua.

Las entalpías de inmersión del carbón activado en soluciones acuosas de los compuestos estudiados se encuentran en un rango de  $-28.8$  a  $-41.0 \text{ Jg}^{-1}$  y muestran interacciones de los solutos con el sólido similares a las que se indican por la energía característica de adsorción del modelo DRK.

---

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio Marco entre la Universidad de los Andes y la Universidad Nacional de Colombia, y al acta de acuerdo establecido por los departamentos de Química de ambas Universidades.

## BIBLIOGRAFIA

1. Dabrowski, A.; Podkoscielny, P.; Hubicki, Z.; Barczak, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - a critical review. *Chemosphere*, **58**, 1049-1070 (2005).
2. Mohanty, K.; Das, D.; Biswas M.N. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Chem. Eng. Journal*, **115**, 121-131 (2005).
3. Díaz, E.; Ordóñez, S.; Vega, A.; Coca, J. Evaluation of adsorption properties of zeolites using inverse gas chromatography: comparison with immersion calorimetry. *Termochim. Acta*, **434**, 9-14 (2005).
4. Denoyel, R. In situ methods for studying adsorbed phases at the interface solid/liquid interface: microcalorimetry and ellipsometry. *Geoscience*, **334**, 689-702 (2002).
5. Giraldo, L.; Moreno, J.C. Determinación de la entalpía de inmersión de carbón activado en soluciones acuosas de fenol y su relación con la capacidad de adsorción. *Rev. Colomb. Quím.*, **32**, 45-54 (2003).
6. Mohamed, F.S.; Khater, W.A.; Mostafa, M.R. Characterization of phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid. *Chem. Eng. Journal*, **116**, 47-52 (2006).
7. Villacañas, F.; Pereira, M.; Órfao, J. Figueiredo, J. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.*, **293**, 128-136 (2006).
8. Haghseresht, F.; Nouri, S.; Finnerty, J.J.; Lu, G.Q. Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10935-10943 (2002).
9. Morrison, R.; Boyd, R. En: *Química Orgánica*, 5 Edición. Addison-Wesley Iberoamericana. Estados Unidos. (1990)
10. Godztiieva, S.R.; Gusernov, F.E.; Chyragov, F.M. Z. *Neornicheskoi Khimii*, **51**, 1226-1227 (2006)
11. Boehm H,P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, **32**, 759-769 (1994).
12. Kosmulski M.. pH dependent surface charging and point of zero change. *J. Colloid Interface Sci.*, **275**, 214-224 (2004)
13. 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)
14. Giraldo, L.; Huertas, J.I.; Valencia, A.; Moreno, J.C. A heat conduction microcalormeter to determination of the immersion heats of activated carbons into aqueous solutions. *Inst. Sci. Technol.*, **31**, 385-397 (2003)
15. Martín, M.J. Adsorción física de gases y vapores por carbonos. Universidad de Alicante (Publicaciones) (1990).
16. Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, **42**, 83-94 (2004).
17. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. Adsorption by powders and porous solids, Principles, Methodology and applications. Academic Press, London. (1999)