
Entalpías de inmersión en benceno y agua de carbones activados obtenidos a partir de semillas de durazno

Liliana Giraldo¹, Juan Carlos Moreno²

¹Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá. Carrera 30 No 45-03, Bogotá Colombia. ²Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Carrera 1 este No 18A-10, Bogotá, Colombia.

The immersion enthalpies in benzene and water activated carbons obtained from

Entalpies d'immersió en benzè i aigua de carbons activats obtinguts a partir de llavors de préssec

Recibido: 15 de marzo de 2013; revisado: 21 de junio de 2012; aceptado: 29 de junio de 2012

RESUMEN

Se determinan las entalpías de inmersión en benceno y agua para ocho carbones activados obtenidos a partir de semilla de durazno por activación térmica con CO₂ a diferentes temperaturas y tiempos de activación. Los resultados obtenidos para dichas entalpías de inmersión en benceno y agua, presentan valores entre - 4,0 y - 63,9 Jg⁻¹ y - 10, 1 y - 43,6 Jg⁻¹ respectivamente.

A partir de isoterma de adsorción de nitrógeno se obtienen los parámetros texturales de los carbones activados: área superficial, volumen de microporo y diámetro promedio de poro, las cuales se relacionan con las entalpías de inmersión, obteniendo tendencias directamente proporcionales para los dos primeros. Los carbones activados son microporosos y con carácter hidrofóbico.

Palabras clave: carbón activado, isoterma de adsorción de N₂, área superficial, volumen de microporo, diámetro de poro, entalpía de inmersión

SUMMARY

The immersion enthalpies are determined in benzene and water for eight activated obtained carbons from peach seed by thermal activation with CO₂ to different temperatures and times of activation. The results obtained for these immersion enthalpies in benzene and water, present values between - 4.0 and -63.9 Jg⁻¹ and -10. 1 and -43.6 Jg⁻¹ respectively.

From nitrogen adsorption isotherms the textural parameters of the activated carbons are obtained: surface area, micropore volume and pore average diameter, which relate to the immersion enthalpies, obtaining directly proportional trends for the two first. The activated carbons are microporous and with character hydrophobic.

Key words: activated carbon, N₂ adsorption isotherms, surface area, micropore volume, pore diameter, immersion enthalpy

RESUM

Es determinen les entalpies d'immersió en benzè i aigua per a vuit carbons activats obtinguts a partir de llavors de préssec per activació tèrmica amb CO₂ a diferents temperatures i temps d'activació. Els resultats obtinguts per a aquestes entalpies d'immersió en benzè i aigua, presenten valors entre - 4,0 i - 63,9 Jg⁻¹ i - 10, 1 i - 43,6 Jg⁻¹ respectivament.

A partir d'isoterma d'adsorció de nitrogen s'obtenen els paràmetres texturals dels carbons activats: àrea superficial, volum de microporus i diàmetre mitjà de porus, els quals es relacionen amb les entalpies d'immersió, obtenint-se tendències directament proporcionals per als dos primers. Els carbons activats són microporosos i amb caràcter hidrofòbic.

Paraules clau: carbó activat, isoterma d'adsorció de N₂, àrea superficial, volum de microporus, diàmetre de porus, entalpia d'immersió.

INTRODUCCIÓN

La activación física con dióxido de carbono o con vapor de agua de materiales lignocelulósicos, con alto contenido de carbono, es el procedimiento de preparación de carbones activados más convencional. Puesto que el tamaño molecular y la reactividad del agente activante con el carbón juega un papel importante en el desarrollo de porosidad se presentan algunas diferencias en la distribución de poros del sólido activado depende del agente activante que se use ⁽¹⁾.

La preparación del carbón activado se realiza a partir de materiales que enriquezcan su contenido de carbono cuando se someten a un tratamiento térmico, y se puede llevar a cabo por dos vías: activación física o térmica y activación química ⁽²⁾. Los materiales lignocelulósicos como residuos agrícolas poseen contenidos de carbono entre 50 y 70 %, lo que hace de estos buenos precursores para la preparación de carbones activados y se siguen utilizando en la actualidad porque producen sólidos porosos con diferentes propiedades y aplicaciones ^(3,4).

La estructura del carbón activado presenta capas de grafeno desordenadas, como las de un material no grafitizable, es decir, que no pasa por un estado fluido durante el proceso de carbonización. La estructura macromolecular del material lignocelulósico de origen permanece durante el tratamiento térmico, porque se produce un entrecruzamiento que impide la fusión, con pérdida de moléculas de bajo peso molecular por la pirólisis. Ese entrecruzamiento es el que conduce a una estructura rígida, con muy poca movilidad, lo que evita el ordenamiento que se produce durante el proceso de tratamiento térmico y da lugar a una estructura porosa ^(5,6). La pirólisis que tiene lugar a lo largo del proceso de carbonización produce la pérdida de heteroátomos como hidrógeno, oxígeno y nitrógeno en forma de materia volátil; los átomos de carbono residual se agrupan en apilamientos de hojas de grafeno que están entrecruzadas al azar dejando unos espacios entre ellas, que pueden estar parcialmente bloqueadas por los alquitrans que se producen en el proceso de carbonización ⁽⁷⁾. La química superficial es el otro aspecto importante en lo que se refiere al efecto sobre las propiedades adsorbentes del carbón activado; la oxidación de la superficie que se produce durante la activación física lleva a la formación de distintos tipos de grupos superficiales de oxígeno ⁽⁸⁾. Por otra parte, estos grupos superficiales no se forman exclusivamente por reacción con oxígeno, sino también por reacción con otros gases oxidantes en fase gas o por el uso de soluciones de agentes oxidantes ^(8,9).

Una vez obtenido el carbón activado se realiza su caracterización para conocer las propiedades que se relacionan con su capacidad de adsorción y su posterior utilización, así buena parte de los trabajos que se encuentran sobre la preparación y uso de estos sólidos adsorbentes indican la forma como se caracterizan ⁽¹⁰⁻¹²⁾. Una técnica de caracterización de la interacción sólido-gas o sólido líquido es la calorimetría de inmersión, que permite calcular la cantidad de calor que se genera cuando las dos fases se ponen en contacto y que es propia de un sistema de adsorción determinado a unas condiciones específicas de presión y de temperatura ⁽¹³⁾.

En este trabajo se preparan carbones activados que se obtienen de un material lignocelulósico, semilla de *Prunus pérsica* (durazno), por activación térmica del material con dióxido de carbono a diferentes temperaturas y tiempos

de activación. Los carbones activados se caracterizan por medio de las siguientes determinaciones: isotermas de adsorción de nitrógeno, entalpías de inmersión de los sólidos en solventes y adsorción de yodo desde solución acuosa. Las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno y agua se correlacionan con propiedades de los sólidos obtenidos como, área superficial, volumen de microporo, diámetro promedio de poro, L, obtenido a partir de la energía característica de adsorción ⁽¹⁴⁾ e índice de yodo.

MATERIALES Y METODOS

Preparación de los carbones activados

La semilla de durazno se somete a un proceso de molienda y posterior tamizado para obtener un material con tamaño de partícula uniforme de aproximadamente 4 mm de diámetro.

La carbonización se realizó en un horno horizontal, Carbolite, utilizando una celda de cuarzo con una capacidad aproximada de 150 gramos de material lignocelulósico; la carbonización se realizó a 450 °C, en un flujo de nitrógeno de 150 mL min⁻¹ con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹. Una vez se alcanza la temperatura, se mantiene por 1 hora.

El carbonizado se somete a un proceso de gasificación con CO₂ para eliminar los productos volátiles y aumentar el volumen de poros y el área superficial. Las temperaturas se varían entre 600 y 900 °C ^(15,16), los tiempos de activación son de 5 y 8 horas para la temperatura de 600 °C y de 1 y 4 horas para las otras temperaturas. Con el fin de estudiar su efecto durante el proceso de activación. El flujo del agente activante es de 100 cm³min⁻¹.

Caracterización

La porosidad de los carbones activados se evalúan por adsorción física de nitrógeno a 77 K en un equipo semiautomático Autosorb 3B; después de desgasificar las muestras a 150 °C durante 3 horas. Las áreas superficiales aparentes se calculan a partir del modelo BET, el volumen de microporo por el modelo DR y el diámetro promedio de poro, L, mediante la obtención de la energía característica de adsorción.

La adsorción en solución se realiza de acuerdo a la norma ASTM 4607 con revisión del 2006 para el caso del índice de yodo.

La nomenclatura que se usa para los carbones activados es la siguiente: primero se presentan las letras CA, que indican carbón activado, seguidas por la letra D, que se refiere al precursor semilla de durazno, luego se escribe la temperatura de activación y finalmente el tiempo de activación.

Determinación de la entalpía de inmersión.

Para determinar las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno y agua se usa un microcalorímetro de conducción de calor con una celda calorimétrica en acero inoxidable ⁽¹⁷⁾. Se colocan en la celda alrededor de 10 mL del solvente, que se ha mantenido en un termostato a 298 K; se pesa una muestra del sólido del orden de 50 a 100 mg y se coloca dentro de la celda calorimétrica en una ampollita de vidrio, se ensambla el microcalorímetro. Cuando el equipo alcanza una temperatura de 298 K, se inicia el registro de potencial de salida por un pe-

riodo de aproximadamente 15 minutos tomando lecturas de potencial cada 20 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 15 minutos más, finalmente se calibra eléctricamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las características superficiales de los carbones activados preparados, que se obtienen a partir de isothermas de adsorción de N₂ a 77 K: área superficial, volumen de microporo, W₀, y diámetro promedio de poro, L, se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Características físicas de los carbones activados

Muestra	Área BET (m ² g ⁻¹)	W ₀ DR (cm ³ g ⁻¹)	L (nm)
CAD600-5	159	0,069	4,31
CAD600-8	285	0,155	3,30
CAD700-1	392	0,196	2,36
CAD700-4	449	0,239	2,18
CAD800-1	531	0,253	1,91
CAD800-4	612	0,263	1,76
CAD900-1	670	0,327	2,07
CAD900-4	793	0,348	1,78

Se observa que los carbones activados que se obtienen a mayores tiempos de activación presentan mayores valores de área superficial y de volumen de microporos. Los carbones activados que se prepararon a 600 °C se activaron a tiempos mayores dado que con tiempos menores, como los que se usaron a las otras temperaturas, el desarrollo de porosidad fue menor de 60 m²g⁻¹.

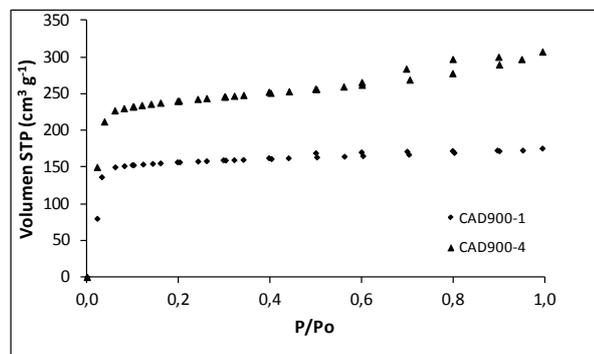


Figura 1. Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K para los carbones activados a 900 °C

En la Figura 1 se presentan las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K para los carbones activados obtenidos a 900 °C, que son los que presentan los valores de área superficial y volumen de microporo mayores, ya que a esta temperatura el proceso de gasificación se favorece y la porosidad superficial aumenta⁽¹⁸⁾.

Las isothermas de los carbones activados tiene formas similares a las que se observan en la Figura 1, con volúmenes de nitrógeno adsorbidos entre 45 y 260 cm³g⁻¹, que muestran la obtención de sólidos microporosos, dado que la adsorción presenta la forma tipo I de las isothermas, de acuerdo con la clasificación de IUPAC⁽¹⁹⁾.

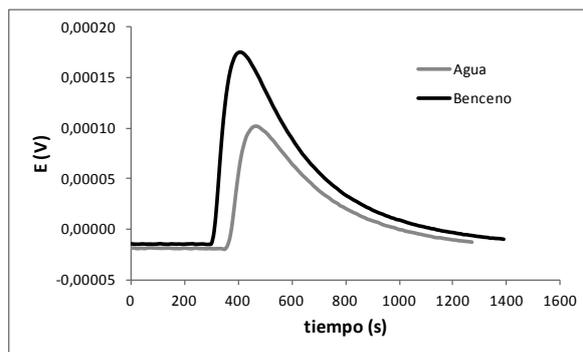


Figura 2. Termogramas de la inmersión del carbón activado CAD900-4 en benceno y agua a 25 °C

En la Figura 2 se muestran los termogramas obtenidos para la inmersión del carbón activado CAD900-4 en benceno y agua; el calor generado al poner en contacto el sólido con el solvente es proporcional al área bajo el pico que se produce en la relación del potencial en función del tiempo, por tanto se observa un mayor efecto energético para el caso de la inmersión del carbón activado en benceno.

Para un carbón activado con un volumen de microporo W₀ y un adsorbato con volumen molar V_m, Stoeckli y Kraehenbuehl⁽²⁰⁾ proponen la ecuación:

$$\Delta H_{im} = \frac{\beta E_0 W_0 \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2V_m} \quad [1]$$

Esta ecuación, que se conoce como ecuación SK de Stoekli-Kraehenbuehl, muestra la relación que existe entre la entalpía de inmersión y el volumen de los microporos; lo que indica que dicha entalpía corresponde al proceso de llenado de estos y es diferente de la entalpía de mojado de superficies abiertas. Para sólidos microporosos el cambio en la entalpía de inmersión se puede determinar por vía calorimétrica, cuando el sólido y el solvente no interactúan, o se puede calcular conociendo parámetros de la isoterma de adsorción a partir de la ecuación SK

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno y agua por vía calorimétrica experimental y la entalpía de inmersión calculada por medio de la ecuación SK.

Tabla 2. Entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno y agua

Muestra	-ΔH _{im} Benceno (Jg ⁻¹)	-ΔH _{im} Agua (Jg ⁻¹)	-ΔH _{im} SK Benceno (Jg ⁻¹)
CAD600-5	4,02	10,1	11,3
CAD600-8	20,1	13,6	28,4
CAD700-1	27,2	17,9	41,2
CAD700-4	35,8	34,9	56,3
CAD800-1	41,0	35,3	58,7
CAD800-4	47,8	40,3	60,5
CAD900-1	57,1	38,6	75,3
CAD900-4	63,9	43,6	84,0

En la Figura 3 se muestra la relación existente entre las entalpías de inmersión, calculadas y experimentales, en benceno y el volumen de microporos.

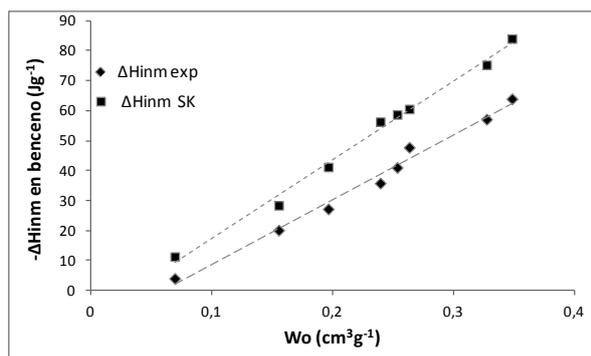


Figura 3. Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno y el volumen de microporo

Los valores de las entalpías calculadas son mayores que las experimentales, esto se debe a que las muestras presentan no solo microporosidad en su estructura sino también meso y macroporosidad, y los valores de volumen de microporos, W_o , y de energía característica, E_o , que son datos correspondientes a la adsorción se obtienen desde isothermas de nitrógeno; sin embargo se debe anotar el buen ajuste tanto de los datos experimentales y calculados a tendencias lineales. Se observa además como a medida que aumenta el volumen de microporo, los valores calculados y experimentales se alejan, por el contrario para volúmenes de microporo bajos donde la contribución de la superficie externa es menor, la relación es más cercana. Esto comprueba una vez más la influencia de la superficie externa en la caracterización de carbones activados por calorimetría de inmersión, debido a la disminución del potencial de adsorción con el aumento del tamaño medio de los poros.

La entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno se puede relacionar con los parámetros texturales, área superficial y volumen de microporo los cuales se obtienen a partir de datos de adsorción por medio de dos modelos diferentes; en las Figuras 4 y 5, se presentan estas relaciones para los carbones activados preparados.

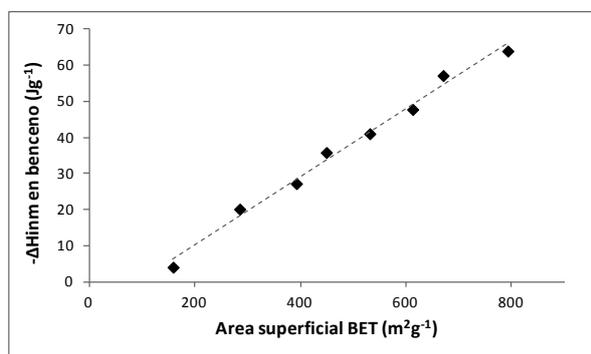


Figura 4. Entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno en función del área superficial

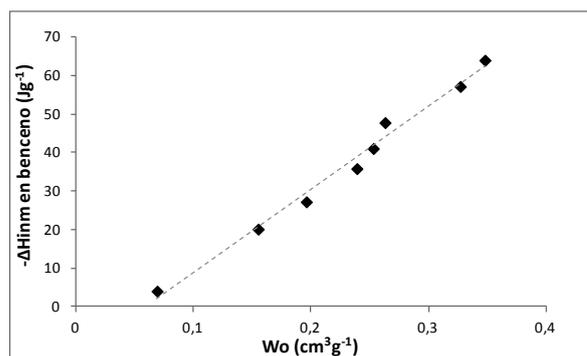


Figura 5. Entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno en función del volumen de microporo

Las relaciones entre la entalpía de inmersión y los parámetros texturales de los carbones activados, área superficial y volumen de microporo, son lineales y muestra como esta propiedad termodinámica es una característica del sistema de adsorción y que la calorimetría es una técnica adicional de caracterización de los carbones activados; cuando éstos son esencialmente microporosos las entalpías de inmersión reflejan la interacción energética que se presenta entre el sólido y el benceno, que se utiliza como líquido de mojado, y del conjunto de los carbones activados, se aprecia una variación de $0,094 \text{ J m}^{-2}$, teniendo en cuenta una interacción superficial física. En trabajos anteriores, para muestras carbonosas se han obtenido resultados similares ⁽²¹⁾.

Un resultado interesante, se obtiene al relacionar la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno y el diámetro promedio de poro, que se calcula a partir de la energía característica de adsorción, E_o ⁽¹⁴⁾, la cual se muestra en la Figura 6. De acuerdo a las condiciones de preparación de los sólidos se modifica el tamaño de los poros y a medida que éste aumenta la interacción entre el sólido y el líquido de mojado disminuye.

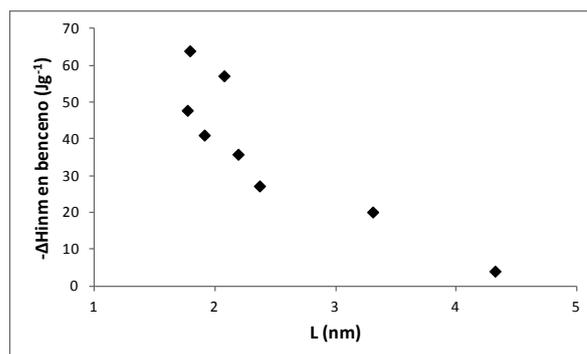


Figura 6. Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno y el diámetro promedio de poro

En la Figura 7 se presenta el índice de yodo, que muestra la adsorción desde solución en los carbones activados y la entalpía de inmersión en benceno. El índice de yodo está relacionado con el acceso de las moléculas de yodo a los microporos, por tanto se espera un aumento en la adsorción de yodo con el aumento del volumen de microporo y con el aumento en la entalpía de inmersión. En la Figura, se señala la tendencia general (línea punteada) que presentan los datos experimentales en los que se observa

una dispersión mayor comparada con las otras relaciones realizadas entre la entalpía de inmersión en benceno y el área superficial o el volumen de microporo; sin embargo se observa que para el conjunto de los carbones activados a medida que aumentan los valores de los índices de yodo también aumenta la entalpía de inmersión. Se aprecia que cuatro de los carbones activados, en la zona intermedia, tienen valores de índice de yodo alrededor de 500 y entalpías de inmersión entre -35 y -57 Jg^{-1} .

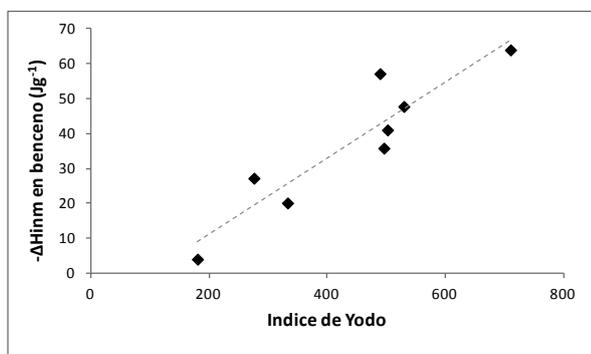


Figura 7. Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno y el índice de yodo

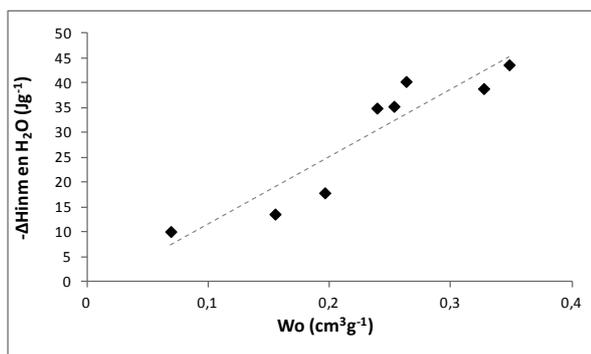


Figura 8. Entalpía de inmersión de los carbones activados en agua en función del volumen de microporo

Finalmente, en la Figura 8 se presenta la relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en agua y el volumen de microporo; las entalpías de inmersión también son de carácter exotérmico y los valores se encuentran, entre $-10, 1$ y $-43,6 \text{ Jg}^{-1}$, y son menores que los obtenidos para la inmersión de los sólidos en benceno, lo que indica que los carbones activados obtenidos son de naturaleza hidrofóbica. Stoeckli y col.⁽²²⁾ encuentran resultados similares para alrededor de 20 carbones activados preparados en diferentes condiciones y con una química superficial diferente; los autores establecen la menor entalpía de inmersión de los sólidos en agua a la presencia de grupos de oxígeno en la superficie de los carbones activados que interactúan con el agua de manera específica. Para el caso de este trabajo, los valores de la entalpía de inmersión de los carbones activados en agua también pueden contener la contribución de la interacción entre el agua, como solvente de mojado, y el material no carbonoso como el que se encuentra en las cenizas de los carbones activados cuyos valores se encuentran entre 1,2 y 3,6 %.

CONCLUSIONES

Mediante activación térmica con CO_2 de semilla de durazno se obtienen ocho carbones activados con características de microporosas. Se calculan los valores de área superficial, volúmenes de microporo y diámetro promedio de poro, mediante la determinación de isotermas de adsorción de nitrógeno.

Se determinan las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno y agua, con valores entre $-4,0$ y $-63,9$ y $-10, 1$ y $-43,6 \text{ Jg}^{-1}$ respectivamente, que son de carácter exotérmico y con valores mayores para el caso del benceno, lo que indica que los sólidos son hidrofóbicos. Se establecen relaciones entre los parámetros texturales y entálpicos y se observa que a medida que los primeros aumentan sus valores la interacción energética es mayor. La entalpía de inmersión en benceno se relaciona de manera directa con la adsorción de yodo desde solución acuosa.

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 los departamentos de Química de ambas Universidades.

BIBLIOGRAFIA

1. Rodríguez-Reinoso, F. Activated Carbon and Adsorption. Encyclopedia of materials: Science and Technology. Elsevier Science Ltd., New York. 2001. p. 22-35.
2. Moreno-Piraján, J.C.; Giraldo, L. Adsorción de Cr (VI) desde solución acuosa sobre carbones activados obtenidos a partir de carbón mineral y residuos lignocelulósicos. Afinidad. Revista de Química Teórica y Aplicada, **63**, 1-6 (2006)
3. Duranoglua, D.; Trochimczukb, A.W.; Bekera, U. A comparison study of peach stone and acrylonitrile-divinylbenzene copolymer based activated carbons as chromium(VI) sorbents. Chem. Eng. Journal, **165**, 56-63 (2010)
4. Gniot, I.; Kirszensztejn, P.; Kozłowski, M. Oxidative dehydrogenation of isobutane using modified activated carbons as catalysts. Appl. Catal. A Gen, **362**, 67-74 (2009)
5. Rodríguez-Reinoso, F.; Sepúlveda-Escribano, A. Porous carbons in adsorption and catálisis. En: Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials. Ed Nalga HS. Vol. 5, 309-355. Academic Press. New York. 2001
6. Molina-Sabio, M.; Martínez-Escandell, M.; Rios, R.; Rodríguez-Reinoso, F. Carbonización de materiales lignocelulósicos para obtener espuma de carbono. En: VII reunión del grupo español del carbón. Universidad de Granada. 2005. 19-20.
7. Stoeckli, F.; Daguerre, E.; Guillot, A. The development of micropore volumes and widths during physical activation of various precursors. Carbon, **37**, 2075-2077 (1999)
8. Macias-Garcia, A.; Valenzuela-Calahorro, C.; Espinosa-Mansilla, A.; Bernalte-García, A.; Gomez-Serrano,

-
- V. Adsorption of Pb^{2+} in aqueous solution by SO_2 -treated activated carbon. *Carbon*, **42**, 1755–1764 (2004)
9. Franz, M.; Arafat, H.A.; Pinto, N.G. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon*, **38**, 1807-1819 (2000)
 10. Laszlo, K.; Tombacz, E.; Novak, C. pH-dependent adsorption and desorption of phenol and aniline on basic activated carbon. *Colloids Surf A*, **306**, 95–101 (2007)
 11. Juárez-Galán, J.M.; Silvestre-Albero, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. Synthesis of activated carbon with highly developed “mesoporosity”. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **117**, 519–521 (2009)
 12. Nabaisa, J.M.V; Gomes, J.A.; Suhas; Carrott, P.J.M.; Laginhas, C.S.; Roman, S. Phenol removal onto novel activated carbons made from lignocellulosic precursors: Influence of surface properties. *J. Hazard. Materials*, **167**, 904-910 (2009)
 13. Vargas, D.P.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Entalpías de inmersión de monolitos de carbón activado en solvente apolar. *Rev. Colomb. Quim.*, **39**, 247-255 (2010)
 14. Stoeckli, F.; Centeno, T.A. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon*, **35** 1097-1100 (1997)
 15. Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. Activated carbon from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*, **30**, 1111-1118 (1992)
 16. Yang, T.; Chong-Lua, A. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. *J. Colloid Interf. Sci.*, **267**, 408-417 (2003)
 17. Giraldo, L.; Moreno, J.C.; Huertas, J.I. Heats Conduction Micro-calorimeter with Metallic Reaction Cells. *Inst. Sci. Technol.*, **30**, 177-186 (2002)
 18. Suzuki, R.M.; Andrade, A.D.; Sousa, J.C.; Rollemberg, M.C. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran. *Bioresource Technology*, **98**, 1985-1991 (2007)
 19. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. Adsorption by powders and porous solids, Principles, Methodology and applications. Academic Press, London. 1999.
 20. Stoeckli, F.; Kraehenbuel, F.; Balerini, L.; Bernardini, S. Recent developments in the Dubinin equation. *Carbon*, **27**, 125-129 (1989)
 21. Vargas, D.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Relación entre la entalpía de inmersión de monolitos de carbón activado y parámetros texturales. *Quim. Nova*, **34**, 196-199 (2011)
 22. Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; López-Ramón, M.V. Distribution of surface oxygen complexes on activated carbons from immersion calorimetry, titration and temperature programmed desorption techniques. *Carbon*, **39**, 2231 –2237 (2001)