
Determinación de la entalpía de inmersión de carbón activado en soluciones acuosas de catecol, resorcinol e hidroquinona

Diego A. Blanco¹, Liliana Giraldo¹, Juan Carlos Moreno²

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

Determinació de l'entalpia d'immersió de carbó activat en solucions aquoses de catecol, resorcinol i hidroquinona
Enthalpy immersion of activated carbon determination in catechol, resorcinol and hydroquinone aqueous solutions

Recibido: 13 de diciembre de 2009; revisado: 22 de junio de 2010; aceptado: 23 de junio de 2010

RESUMEN

Se estudia la adsorción de catecol, resorcinol e hidroquinona por medio de la determinación de isoterms de adsorción y de las entalpías de inmersión a pH 7 y 298 K. Los resultados obtenidos en la adsorción muestran curvas semejantes para los tres solutos que se ajustan al modelo de Langmuir y que presentan valores de cantidad máxima adsorbida de 238, 178 y 169 mg·g⁻¹ para el catecol, resorcinol e hidroquinona respectivamente. Las entalpías de inmersión se determinan en función de la concentración, y describen comportamientos semejantes a los de las isoterms, de las cuales se puede calcular la entalpía de inmersión máxima, ΔH_{immax} .

Palabras clave: carbón activado, catecol, resorcinol, hidroquinona, isoterms de adsorción, entalpías de inmersión.

SUMMARY

The catechol, resorcinol and hydroquinone adsorption is studied by means of adsorption isotherms and the immersion enthalpies determination at pH 7 and 298 K. The results obtained in the adsorption show similar curves for the three solutes that adjust to the Langmuir model and that present values of maximum quantity adsorbed of 238,

178 and 169 mg·g⁻¹ for the catechol, resorcinol and hydroquinone respectively.

Immersion enthalpies are determined in function of the concentration, and describe behaviors similar to those the isotherms, which it is possible to calculate the maximum immersion enthalpy, ΔH_{immax} .

Key words: activated carbon, catechol, resorcinol, hydroquinone, adsorption isotherms, immersion enthalpy.

RESUM

S'estudia l'adsorció de catecol, resorcinol i hidroquinona mitjançant la determinació de isoterms d'adsorció de les entalpies d'immersió a pH 7 i 298 K. Els resultats obtinguts en l'adsorció mostren corbes semblants per als tres soluts que s'ajusten al model de Langmuir i que presenten valors de quantitat màxima adsorbida de 238, 178 i 169 mg·g⁻¹ per al catecol, resorcinol i hidroquinona respectivament. Les entalpies d'immersió es determinen en funció de la concentració, i descriuen comportaments semblants als de les isoterms, de les quals es pot calcular l'entalpia d'immersió màxima, ΔH_{immax} .

Mots clau: carbó activat, catecol, resorcinol, hidroquinona, isoterms d'adsorció, entalpies d'immersió.

INTODUCCIÓN

Los derivados fenólicos son ampliamente usados como intermediarios en la síntesis de plásticos, colorantes, pesticidas, insecticidas, entre otros, su presencia cada vez más frecuente en aguas potables y residuales representa un serio peligro para el medio ambiente y, en particular para la salud humana. La gran mayoría de estos compuestos son cancerígenos de elevada toxicidad. La presencia constante a bajas concentraciones, causa sabor y olor desagradables a los cuerpos de agua y puede ejercer efectos negativos a diferentes procesos biológicos⁽¹⁻³⁾.

Estos compuestos orgánicos se pueden eliminar del agua mediante varios procesos, entre estos se destaca la adsorción sobre carbón activado, que es una de las tecnologías disponibles para tratar cuerpos de agua contaminados, ya que no sólo remueve fenoles, sino también un amplio espectro de compuestos orgánicos e inorgánicos encontrados usualmente en aguas residuales convirtiéndose en un sistema complementario de tratamiento.

La capacidad de adsorción de un carbón activado en solución depende de diferentes factores como: la textura de los poros, la química superficial y el contenido de materia mineral del carbón; las características del adsorbato como el peso molecular, la polaridad, el pKa, el tamaño molecular y los grupos funcionales. Otros factores del sistema como el pH, la concentración del adsorbato, la presencia de otros posibles adsorbatos, la temperatura y la fuerza iónica^(4,5).

Para la caracterización de las propiedades adsorbentes de un carbón activado se determina el área superficial, seguida de un análisis de la porosidad y la determinación de la aplicabilidad a un caso determinado. El área superficial se determina mediante la adsorción de un gas o vapor en condiciones isotermas. La isoterma de adsorción se analiza mediante la aplicación de una ecuación dada para determinar el llamado volumen de monocapa, a partir del cual se calcula el área específica del carbón si se conoce el área ocupada por cada molécula. La ecuación más habitualmente utilizada para calcular la superficie específica es la BET⁽⁶⁾, pese a que es un modelo que no se adapta con exactitud a la porosidad típica de los carbones activados, fundamentalmente constituida por microporos. La ecuación BET se expresa normalmente como

$$\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p^0) \quad (1)$$

donde n_m es la capacidad de monocapa, p es la presión de equilibrio de cada punto experimental, p^0 la presión de saturación del gas a la temperatura de adsorción y C es una constante que es una medida de la entalpía de adsorción. La representación de $(p/p^0)/[n(1-p/p^0)]$ en función de p/p^0 debería ser una línea recta con una pendiente igual a $(C-1)/n_m$, de donde se deduce el valor de n_m .

La teoría del llenado de microporos propuesta por Dubinin⁽⁷⁾, que se ha desarrollado en sucesivas etapas desde 1947, se ha podido aplicar con éxito en la caracterización de la microporosidad de los carbones activados. Esta teoría parte del principio de la curva característica de la teoría potencial de Polanyi. La forma más habitual de representar esta ecuación es la que corresponde a la propuesta por Dubinin y Radushkevich (DR)

$$\text{Log } V = \log V_0 - D (\log p/p^0)^2$$

donde D es una constante relacionada con la energía libre característica de adsorción y V_0 es el volumen de microporos. Al representar $\log V$ en función de $(\log p/p^0)^2$ se debe obtener una línea recta que, al extrapolar, dará el valor de V_0 .

La adsorción en fase líquida es un fenómeno complejo que requiere, para un buen entendimiento, de métodos experimentales capaces de caracterizar la superficie del sólido en términos de área superficial, porosidad, naturaleza y energía de sitios de adsorción; la técnica más empleada para estudiar el sistema fenol en solución acuosa – carbón activado ha sido la construcción de la isoterma de adsorción que al ser complementada con otras técnicas tales como el DTP y la calorimetría de inmersión, entre otras, generan un panorama más completo de la heterogeneidad de la superficie y del sistema en general^(8,9).

Las determinaciones de la entalpía de inmersión del carbón activado en diferentes soluciones, proporcionan una medida directa de la energía involucrada en el proceso, que no sólo está relacionada al área de la superficie disponible al líquido, sino también a la interacción específica entre la superficie sólida y el líquido de inmersión, permitiendo conocer el valor de la entalpía como una propiedad termodinámica que caracteriza la interacción sólido-líquido^(10,11).

En este trabajo se determinan las entalpías de inmersión de un carbón activado comercial, obtenido a partir de cáscara de coco, en soluciones acuosas de catecol, resorcinol e hidroquinona a un pH de 7 y diferentes concentraciones de cada soluto. Se determinan las isotermas de adsorción a 298 K de los solutos con el propósito de relacionar las cantidades adsorbidas con las entalpías de inmersión.

MATERIALES Y METODOS

Caracterización textural y química del carbón activado

Para la determinación de las características superficiales como área superficial y volumen de microporo, se pesan de alrededor de 100 mg de carbón activados, se desgasifica a 523 K por un periodo de 3 horas, en un equipo Autosorb 3B, Quantachrome Co.; la obtención de las correspondientes isotermas 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⁽¹²⁾ y la determinación del punto de carga cero por el método de titulación de masas^(13, 14).

Características de Adsorción en fase acuosa.

La concentración del catecol, resorcinol e hidroquinona en solución acuosa se determina por un método espectrofotométrico UV. La longitud de onda de máxima absorbancia se determina a pH de 7 en un equipo de la marca *Thermospectronic Genesys 10*.

Los datos de las isotermas de adsorción se obtienen al poner en contacto cantidades entre 250 a 500 mg de las muestras carbonosas con un volumen de 50 mL de soluciones de los fenoles de concentraciones iniciales cono-

cidas en un rango de 20 a 2000 mgL⁻¹, con ajuste de pH a 298 K por 48 horas.

Determinación de la entalpía de inmersión.

Para la determinación de las entalpías de inmersión del carbón activado en las soluciones acuosas de catecol, resorcinol e hidroquinona se usa un calorímetro isoperibólico, que tiene acoplado un termistor para la evaluación de los cambios de temperatura. Se colocan 50.0 mL de soluciones acuosas de los compuestos fenólicos a pH 7, en un rango de concentración de 20 a 1500 mgL⁻¹ en la celda calorimétrica y en una celda de vidrio se pesan entre 500 mg de las muestras carbonosas; se ensambla la celda y se deja equilibrar durante aproximadamente 40 minutos. Cuando la variación de la resistencia eléctrica de salida del termistor sea constante, se inician las lecturas de la misma por un preperíodo de 15 minutos, con lecturas de resistencia cada 20 segundos; luego se ponen en contacto las muestras carbonosas con las soluciones de los compuestos fenólicos, se continúan las lecturas de resistencia hasta que éstas se mantengan constantes y finalmente se calibra eléctricamente ⁽¹⁵⁾.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para la caracterización textural y química del carbón activado y que se relacionan con la capacidad de adsorción que éste presenta con respecto a los fenoles del estudio

Tabla 1. Características del carbón activado

Area superficial B.E.T (m ² g ⁻¹)	1140
Volumen de microporo (cm ³ g ⁻¹)	0.51
Acidez total (mmolg ⁻¹)	0.30
Basicidad total (mmolg ⁻¹)	0.60
pHPZC	9.8

De acuerdo a los resultados obtenidos se observa que el carbón activado posee un área superficial B.E.T. y un volumen de microporo elevados comparados con materiales carbonosos preparados en trabajos anteriores en nuestro laboratorio ^(16,17), de tal forma que la capacidad de adsorción para los fenoles será adecuada para el estudio de las características entálpicas en solución.

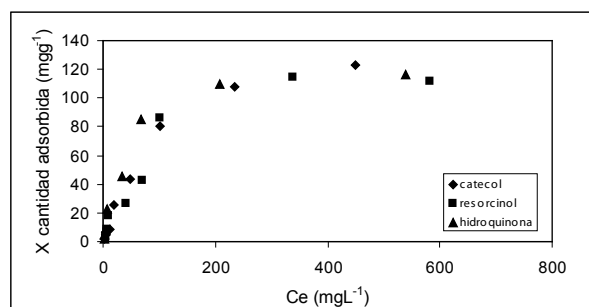


Figura 1. Isotermas de adsorción de catecol, resorcinol e hidroquinona a pH 7 y 298 K

Con respecto a las características químicas el carbón activado presenta un mayor contenido de grupos básicos y un pH en el punto de carga cero, pH_{PZC}, también de carácter básico.

En la Figura 1 se muestran las isotermas de adsorción obtenidas para los tres fenoles a pH 7, en las que se observan comportamientos similares para catecol, resorcinol e hidroquinona que indica que a dicho pH de la solución el carbón activado se encuentra cargado positivamente, dado su pH_{PZC} de 9.8, y los tres solutos se encuentran asociados es decir que la adsorción se lleva a cabo por fuerzas dispersivas y en la capacidad de adsorción influyen la solubilidad y polaridad del adsorbato y la posición del grupo hidroxilo en el anillo aromático ⁽¹⁸⁾. La solubilidad de resorcinol en agua es mucho mayor que la del catecol y la hidroquinona (123, 45 y 8 g/100, respectivamente), lo que significa que el resorcinol tiene una fuerte afinidad por el agua. Este hecho quizás es una de las posibles razones para una menor capacidad de adsorción del resorcinol y que presente un valor mayor para la constante K_L de Langmuir dado que la cantidad de resorcinol unida a la superficie será menor que la que se encuentra en solución. Además la diferencia de acidez de los fenoles monohidroxilados debida a contribuciones de las estructuras de resonancia del ion fenóxido, que en este caso son mayores para el fenol con el grupo hidroxilo en posición orto seguido de la posición meta y para, afectan la interacción entre el carbón y el adsorbato, que explica una mayor interacción entre el catecol y el carbón. De esta manera los efectos de solubilidad y posición del grupo hidroxilo quizás son los responsables de la capacidad de adsorción.

En la Tabla 2 se presentan los resultados del ajuste de los datos experimentales de las isotermas al modelo de Langmuir, en la que se encuentra la cantidad máxima del soluto adsorbida en la monocapa, X_{max}, la constante de Langmuir, K_L, el coeficiente de correlación, R², y el porcentaje de desviación de los puntos con respecto al modelo.

Tabla 2. Constantes del modelo de Langmuir para la adsorción de los fenoles

Adsorbato	X _{max} (mgg ⁻¹)	K _L (Lmg ⁻¹)	R ²	Porcentaje desviación	Prueba F
Catecol	238	0.0042	0.90	0.21	0.012
Resorcinol	178	0.0060	0.94	0.51	0.286
Hidroquinona	169	0.0013	0.99	2.44	0.051

Se observa que la cantidad máxima adsorbida es mayor para el catecol seguido por el resorcinol y por la hidroquinona, con coeficientes de correlación que indican dispersión de los valores experimentales y bajos porcentajes de desviación excepto para la hidroquinona. Dado que los coeficientes de correlación R² son bajos cuando se aplica el modelo de Langmuir a los datos experimentales, se realiza con estos una prueba F, que es una prueba estadística en la que se tiene una distribución tipo F si la

hipótesis nula es verdadera, y que incluyen casos como los siguientes: la hipótesis de que las medias de múltiples poblaciones con distribución normal, todas teniendo la misma desviación estándar, son iguales; la hipótesis de que un modelo de regresión propuesto presenta un buen ajuste y la hipótesis de que las desviaciones estándar de dos poblaciones distribuidas normalmente son iguales, y de que ellas tienen origen comparable⁽¹⁹⁾. Los valores para la prueba F, que se reportan en la Tabla 2, indican una alta probabilidad de que los resultados de la adsorción de los tres solutos catecol, resorcinol e hidroquinona presentan diferencias significativas.

Como la adsorción se llevó a cabo en solución acuosa, en la que se presenta la influencia de varios factores como se ha anotado; los datos experimentales también se ajustaron al modelo de Freundlich, pero en este caso para el pH 7 los coeficientes de correlación que se obtienen en el ajuste son aun menores.

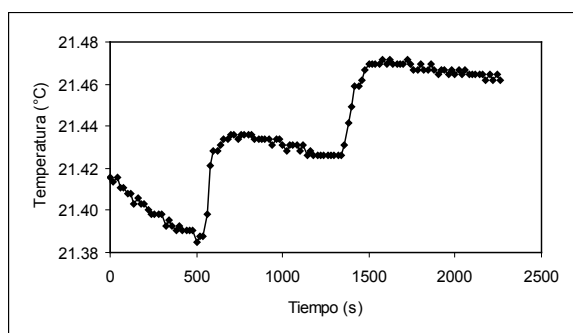


Figura 2. Termograma de la inmersión de carbón activado en una solución de 20 mgL⁻¹ de resorcinol

En la Figura 2, se muestra un termograma típico obtenido en un calorímetro isoperibólico, en este caso corresponde a la inmersión del carbón activado en una solución de resorcinol de 20 mgL⁻¹, en donde el primer ascenso de temperatura corresponde a la interacción sólido-líquido y el segundo a la calibración eléctrica que se realiza en cada una de las determinaciones⁽¹⁵⁾.

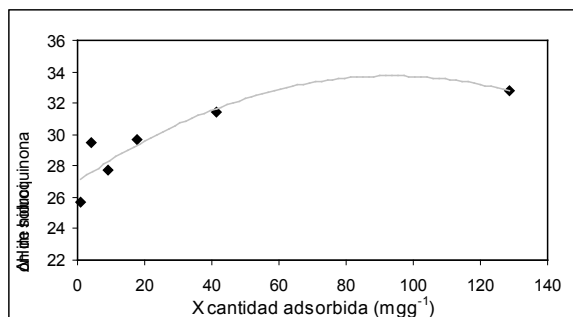


Figura 3. Entalpía de inmersión del carbón activado en soluciones acuosas de catecol en función de la cantidad adsorbida

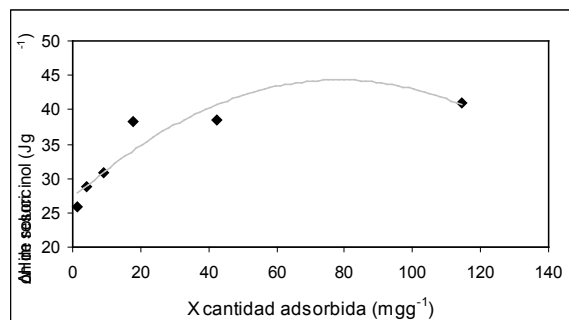


Figura 4. Entalpía de inmersión del carbón activado en soluciones acuosas de resorcinol en función de la cantidad adsorbida

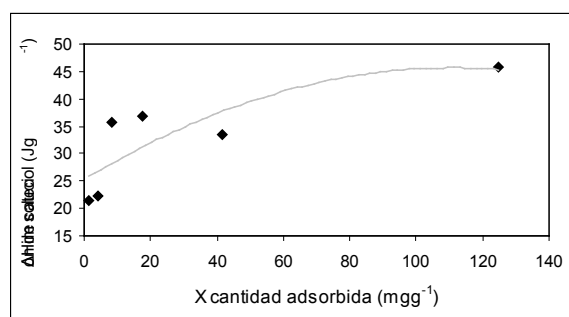


Figura 5. Entalpía de inmersión del carbón activado en soluciones acuosas de hidroquinona en función de la cantidad adsorbida

En las Figuras 3 a 5 se presentan los resultados obtenidos de la entalpía de inmersión,

$-\Delta H_{inm}$, a pH 7 en función de la cantidad adsorbida de los fenoles monohidroxilados. Para los solutos se observa un aumento en la entalpía de inmersión cuando se aumenta la cantidad adsorbida, con una tendencia a presentar valores constantes de la entalpía para valores altos de la cantidad adsorbida, tal como sucede con las isotermas; en algunos casos las diferencias entálpicas se encuentran entre los valores de la desviación estándar de la medida calorimétrica, que para este trabajo están entre 2.3 y 1.2 Jg⁻¹, y de esta forma para una cantidad adsorbida del soluto dada los valores de las entalpías se considerarían iguales. Las líneas en color gris claro se señalan como una tendencia aunque se observa desviaciones de los puntos experimentales con coeficientes de correlación de 0.6642, 0.8568 y 0.8078 para el catecol, resorcinol e hidroquinona respectivamente. Se observa que los coeficientes de correlación indican dispersión con respecto a las curvas de tendencia sugeridas, sin embargo indican que a menores cantidades adsorbidas de cada uno de los solutos la entalpía de inmersión aumenta hasta un punto en el que se mantiene constante, que a su vez refleja el proceso de adsorción que se lleva a cabo.

Con el propósito de establecer la diferencia entre los conjuntos de datos obtenidos tanto para la cantidad de adsorbida de cada uno de los solutos como la para la entalpía de inmersión del carbón activado en las soluciones acuosas de los solutos, se realiza un análisis de varianza múltiple con el uso del programa Statistica 6.1 de Stat Soft Inc., y se obtienen los valores de la prueba F comparan-

do entre sí los tres solutos del estudio; los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis estadístico de los resultados de las cantidades adsorbidas y las entalpías de inmersión de catecol, resorcinol e hidroquinona

Propiedad	F	Desv. estándar	Error estándar
Cantidad adsorbida Q (m _g ·g ⁻¹)	103.8	2.31	0.94
Entalpía inmersión ΔH _{im} (J·g ⁻¹)	107.1	2.78	1.14
Prueba F			
Propiedad	Comparación entre solutos		
	Cat.-resorc.	Resorc.-hidroq.	Cat.-hidroq.
Q (m _g ·g ⁻¹)	0.815	0.801	0.948
ΔH _{im} (J·g ⁻¹)	0.394	0.072	0.013

Se observa para el análisis de varianza múltiple que las diferencias que se presentan para el conjunto de datos son significativas, indicando cierto nivel de confianza en las tendencias sugeridas e igualmente para el conjunto de datos las desviaciones estándar del conjunto de resultados y el error estándar son bajos, aunque se presente dispersión en la tendencia. La prueba F se realiza para comparar los resultados entre dos conjuntos de datos, es decir entre pares de los solutos dada la similitud de sus estructuras químicas, se observa que para el caso de las cantidades adsorbidas de los solutos el factor F se encuentra entre 0.801 para la pareja resorcinol-hidroquinona y 0.948 para la pareja catecol-hidroquinona y es este conjunto el que presenta valores numéricos más cercanos, tal como se observa en la Figura 1 que muestra los datos de las isotermas.

Los valores de la prueba F para los pares de solutos con respecto a las entalpías de inmersión del carbón activado en soluciones acuosas de los solutos, son valores más bajos y se encuentran entre 0.013 para catecol-hidroquinona y 0.394 para el catecol-resorcinol, mostrando que para las entalpías de inmersión los valores con mayor variabilidad son los que se presentan entre el catecol y la hidroquinona.

Como se ha mencionado a pH 7 predominan las especies protonadas de los fenoles monohidroxilados e intervienen principalmente interacciones de tipo dispersivo, se observa que la posición del grupo hidroxilo afecta las interacciones entre los fenoles y el carbón activado por tanto como tendencia general se observa que las entalpías de inmersión siguen el siguiente orden: catecol > resorcinol > hidroquinona, que es el mismo que se obtiene cuando se ajustan los datos experimentales al modelo de Langmuir. Las Figuras 3 a 5 son un resultado interesante del trabajo dado que muestra una variación en la entalpía de inmersión, en función de la cantidad adsorbida y de la concentración inicial de la solución, con un comportamiento similar al que se presenta en las isotermas de adsorción y que permite observar que la intensidad de la interacción cambia en función de la composición de la fase líquida.

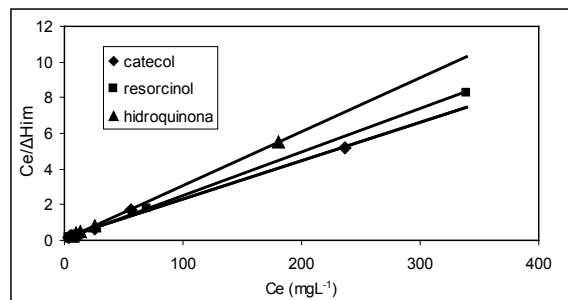


Figura 6. Linealización de los datos de entalpía de inmersión en función de la concentración de equilibrio.

Al realizar sobre los valores de la entalpía de inmersión una linealización, del tipo Langmuir⁽²⁰⁾ en función de la concentración de equilibrio, C_e , como se hace con los datos de adsorción con respecto a las cantidades adsorbidas, se obtiene un comportamiento lineal y de la pendiente de cada una de las líneas se obtiene la entalpía máxima de inmersión. La Figura 6 muestra el resultado de la linealización de los datos de entalpía inmersión y la concentración de equilibrio, con un coeficiente de correlación de 0.999 para los tres solutos y con valores para la entalpía máxima de inmersión de 46.7, 41.2 y 33.1 J·g⁻¹ para el catecol, resorcinol e hidroquinona respectivamente.

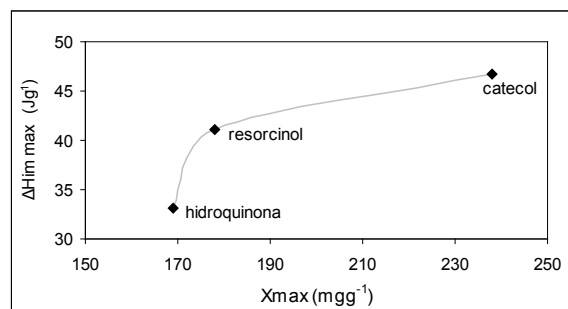


Figura 7. Relación entre la entalpía máxima de inmersión y la cantidad máxima de adsorción

En la Figura 7 se presentan los resultados obtenidos para las entalpías máximas de inmersión en función de las cantidades máximas de adsorción, obtenidas desde la linealización de datos de cantidad adsorbida y entalpía de inmersión con respecto a la concentración de equilibrio; se observa que la cantidad máxima adsorbida disminuye de acuerdo a la posición del grupo hidroxilo y también lo hace la entalpía de inmersión para el caso de la muestra de carbón activado estudiado.

CONCLUSIONES

Se estudia la adsorción de catecol, resorcinol e hidroquinona, desde solución acuosa sobre un carbón activado con carácter básico, a partir de la determinación de isotermas de adsorción y entalpías de inmersión.

Los datos experimentales de las isotermas se ajustan al modelo de Langmuir y se obtienen cantidades máximas adsorbidas, X_{max} , de 238, 178 y 169 m_g·g⁻¹ para el catecol, resorcinol e hidroquinona respectivamente, que

muestra que a pH 7 de la solución características del soluto como solubilidad y posición del grupo hidroxilo en el fenol afectan la interacción con el carbón activado.

Se determinan entalpías de inmersión en función de la concentración de la solución y se obtienen diferentes valores, describiendo curvas similares a las isoterms con los valores más altos para el catecol que se encuentran entre 45.7 y 21.5 Jg⁻¹.

Se calculan las entalpías de inmersión máximas para cada soluto con valores de 46.7, 41.2 y 33.1 Jg⁻¹ para el catecol, resorcinol e hidroquinona respectivamente.

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. Mohamed, F.Sh.; Khater, W.A.; Mostafa, M.R. Characterization of phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid. *Chemical Engineering Journal*, 116, 47-52 (2006)
2. Leyva-Ramos, R.; Velásquez-Vargas, L.; Mendoza-Barrón, J.; Guerrero-Coronado, R. Adsorción de salicilato de sodio en solución acuosa sobre carbón activado. *Revista de la Sociedad Química de México*, 46, 159-166 (2002)
3. CRC. Handbook of chemistry and physics 55th Edition 1974-1975
4. Villacañas, F.; Pereira, M.; Órfao, J.; Figueiredo, J. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *Journal Colloid and Interface Science*, 293, 128-136 (2006)
5. 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)
6. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. Adsorption by Powders and Porous Solids. Academic Press. San Diego. (1999)
7. Dubinin, M.M. Progress in surface and membrane science. Edited by Cadenhead, D.A. Vol. 9. Academic Press. New York. (1975)
8. Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42 83-94 (2004).
9. Stoeckli, F.; Centeno, T. A. On the determination of surfaces areas in activated carbons. *Carbon*, 43, 1184-1190 (2005)
10. Rodríguez, G.A.; Giraldo, L.; Moreno J.C. Calorimetric study of the immersion enthalpies of activated carbon cloths in different solvents and aqueous solutions. *J. Therm. Anal. Cal.*, 96, 547-552 (2009)
11. Stoeckli, F.; Centeno, T.A. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon*, 35 1097-1100 (1997)
12. Boehm HP. Surfaces oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40, 145-149 (2002)
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. *Revista Colombiana de Química*, 35, 215-224 (2006)
14. Blanco, D.A.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Effect of the pH in the adsorption and in the immersion enthalpy of monohydroxylated phenols from aqueous solutions on activated carbons. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.099
15. Giraldo, L.; Cubillos, G.I.; Moreno, J.C. Evaluación de las pérdidas térmicas en calorimetría isoperibólica. Importancia de los alrededores en la obtención de constantes instrumentales. *Revista Colombiana de Química*, 34 47-159 (2005)
16. Vargas, J.E.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Obtención y caracterización de carbones activados a partir de semillas de *Mucuna* sp. *Revista Colombiana de Química*, 37, 67-77 (2008)
17. Giraldo, L.; Moreno, J.C. Calorimetric determination of activated carbons in aqueous solutions. *J Therm Anal Cal*, 89, 589-594 (2007)
18. Kumar, A.; Kumar, S.; Kumar, S. Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: equilibrium and kinetics. *Carbon*, 41, 3015-3025 (2003).
19. Bauer, E.L. Manual de estadística para químicos. Ed. Alhambra. Madrid. (1982)
20. Vieira, E.F.; Cestari, A.R.; Santos, E. B.; Dias, F.S. Interaction of Ag(I), Hg(II) and Cu(II) with 1,2-ethanedithiol immobilized on chitosan: thermochemical data from isothermal calorimetric. *J. Colloid Interface Sci.*, 289, 42-47 (2005)