

CARACTERIZACION DE CARBONES ACTIVADOS MEDIANTE TECNICAS CALORIMETRICAS.

L.Giraldo¹; J.C. Moreno-Piraján²

¹Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Tel. 571 3165000 Ext. 14430 – Fax: (571) 3436600 – Email: lgiraldogu@unal.edu.co

²Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría, Tel. 571 3394949 Ext. 2786. Fax. 571 3324366 – E-mail: jumoreno@uniandes.edu.co

ABSTRACT: Los carbones activados son sólidos porosos con una amplia aplicación en diversas ramas de la ciencia y de la industria. Su caracterización a nivel textural y química es importante para establecer el alcance de su posible utilización. Entre las técnicas que se utilizan para la caracterización de los carbones activados se encuentran las calorimétricas, que permiten establecer las interacciones energéticas sólido-gas y sólido-líquido de manera directa. Este trabajo muestra el uso de técnicas calorimétricas para caracterizar dichas interacciones.

KEYWORDS: carbones activados, entalpía de inmersión, entalpía de adsorción, microcalorímetro.

1. Introduction

Los carbones activados y otros materiales caracterizados por su porosidad como arcillas, zeolitas, y otros denominados especiales como tamices moleculares, fibras y telas de carbón activado, monolitos entre otros, poseen diversas aplicaciones. La adsorción de solutos de carácter orgánico, por ejemplo, usando carbones activados en polvo y granulares, cubre un amplio espectro de aplicaciones, entre ellas el tratamiento de agua potable, aguas residuales así como también en la industria de alimentos, bebidas, farmacia y la química (Amaya y Rancel, 2004; Boehm, 1966; Briceño, 2002; Cartula et al., 1998; De Zuane, 1997; Diaz et al., 2002a; Diaz et al., 2003b; Giraldo et al., 2002a; Giraldo et al., 2003b; Giraldo et al., 2004c).

El estudio de la modificación de la superficie de estos sólidos mediante tratamientos térmicos y/o químicos también se estudian ampliamente.

El conocimiento de los mecanismos de adsorción de estos contaminantes en los sólidos originales y modificados ocupa a muchos investigadores debido a que la adsorción en la interfase líquido-sólido, gas-sólido, es compleja; por lo anterior se hace necesario utilizar varias técnicas para lograr

un conocimiento textural y químico de la superficie del sólido, ya que la capacidad de adsorción de estos no solo depende del área superficial y de la porosidad, sino que adicionalmente es importante la accesibilidad de las moléculas del adsorbato hacia los poros.

Dentro de las diversas técnicas que se suelen utilizar para caracterizar sólidos porosos, se pueden mencionar las isotermas de adsorción de gases, isotermas desde solución acuosa, Desorción Térmica Programada (DTP) y Porosimetría de mercurio (Lopez et al., 1999; Mc Guire y Suffet, 1983; Montes-Morán et al., 2004; Moreno-Castilla et al., 1995 a; Moreno-Castilla, 2004 b; Mozia et al., 2005; Navarrete et al., 2006).

Otra técnica interesante que es empleada es la Calorimetría, tanto de inmersión como de adsorción. Éstas, suministran información sobre la superficie y la termodinámica del proceso de adsorción.

En este trabajo se presentan los fundamentos básicos de la calorimetría de inmersión y de adsorción y algunas aplicaciones.

1.1. Fundamentos



1.1.1. Calor: conducción, convección y radiación térmica, capacidad calórica. Ley de Stefan-Boltzmann.

Desde un punto de vista macroscópico, el calor, Q , es el flujo de energía que aparece cuando dos cuerpos se ponen en contacto térmico a diferentes temperaturas. De acuerdo a la experiencia empírica, el calor fluye del cuerpo de mayor temperatura al de menor.

Rigurosamente hablando, el calor como energía en tránsito, no solo se debe a la existencia de una diferencia de temperatura entre los cuerpos, sino además aparece un flujo de calor debido a un proceso determinado.

Hoy día se conoce que tanto el calor como el trabajo son formas de manifestarse la energía en tránsito, por tanto son susceptibles de ser expresados en unidades de energía.

Así el calor puede transmitirse de las siguientes formas:

1. Conducción
2. Convección
3. Radiación térmica

1.1.2 Conducción del calor:

Este proceso se observa cuando un cuerpo, por ejemplo una barra de metal, se somete a un gradiente de temperatura. Al medir la temperatura del metal en cada elemento de volumen, se observa empíricamente la existencia de una distribución continua de temperatura. Así el transporte de calor ocurre entre elementos próximos de volumen, debido a la existencia del gradiente de temperatura que se establece.

1.1.3 Convección del calor:

Es un proceso macroscópico que se manifiesta en los gases y líquidos, debido a que estos absorben calor en un punto, y ocurre un desplazamiento hacia otro, donde se mezcla con una porción más fría cediendo calor. Esto es denominado *corriente convectiva*.

Si el desplazamiento del fluido se produce debido a la diferencia de densidad provocada por la diferencia de temperatura, se denomina *convección natural*; si el proceso se produce por la acción de un dispositivo externo, se denomina *convección forzada*.

1.1.4 Radiación térmica:

Este proceso se produce en la región entre los 0,1 a 100 μm del espectro electromagnético. La radiación térmica se emite por un sólido, líquido o gas cuando se calienta y es la vía fundamental de intercambio energético que experimentan los sistemas biológicos con los alrededores. Dicho intercambio puede ser descrito a través de la Ley de Stefan-Boltzmann, la cual establece la relación de la velocidad de propagación del calor, tal que:

$$\frac{dQ}{dt} = A\alpha\sigma(T_{al}^4 - T_s^4) \quad (1)$$

Donde A es el área superficial, α es el poder absorbente del sistema, en el caso de la piel humana es aproximadamente igual a la unidad; σ es la constante de Stefan-Boltzmann; T_{al} y T_s representan la temperatura de los alrededores y el sistema respectivamente.

1.2. Calorimetría: clasificación, tipos de calorímetros, aplicaciones

La calorimetría, etimológicamente del latín calor y del griego metron (medida), se puede definir de manera sencilla como la medida del calor. Debido a que los procesos físicos, químicos y biológicos generan o absorben calor cuando se llevan a cabo, la medida del calor puede proporcionar información sobre la forma como se desarrollan los mismos, informa si el proceso es exotérmico o endotérmico y su duración. La calorimetría es entonces una técnica, en la que se miden de forma precisa cantidades de calor.

Algunos de los objetivos de la calorimetría son: la medición de capacidades caloríficas de sistemas de diversa composición, la evaluación de los efectos térmicos de las reacciones químicas y de los procesos fisicoquímicos, y el establecimiento de las dependencias entre los efectos térmicos y los parámetros de estado.

En cuanto a la medición de las capacidades caloríficas, se distinguen las capacidades caloríficas reales C y medias \bar{C} ; en las primeras se presenta una variación infinitesimal de la temperatura de la sustancia y se tiene:

$$C = \frac{\delta Q}{\partial T} \quad (2)$$



en las segundas se presenta una variación finita de la temperatura

$$\bar{c} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (3)$$

En función de las condiciones de calentamiento, se distinguen las capacidades caloríficas a presión constante, C_p , y a volumen constante, C_v .

A temperaturas próximas al ambiente, en los líquidos y sólidos la diferencia entre C_p y C_v se encuentra en los límites de los errores del experimento, a temperaturas altas, mayores a 1000 K, alcanza entre el 5 y 10%.

La capacidad calorífica real de una sustancia en cada estado de agregación, por regla, crece con el aumento de la temperatura, lo que se asocia con las transformaciones estructurales durante el calentamiento.

La capacidad calorífica de una sustancia en estado líquido es siempre mayor que en estado sólido y depende relativamente poco de la temperatura. La capacidad calorífica de un gas, cerca del punto normal de ebullición, es considerablemente menor que la de un líquido y generalmente menor que la capacidad calorífica de la misma sustancia cerca al punto de fusión. A altas temperaturas la capacidad calorífica de un gas puede superar la de las sustancias sólidas y líquidas.

Con respecto a los efectos térmicos que se generan en las reacciones, algunos de los más importantes que se pueden mencionar, son: los calores de formación, de combustión, de neutralización, de formación de hidratos, de neutralización y los calores de las reacciones que se puedan seguir gracias a la sensibilidad de los instrumentos calorimétricos.

También resulta interesante la información que se puede obtener de la energía que se involucra en los cambios de fase, tal como se mide en la calorimetría diferencial de barrido, y procesos que se pueden determinar mediante la calorimetría de inmersión, de adsorción y en general de los procesos físicos que generan o absorben calor, donde la medición tiene como condición la sensibilidad de la instrumentación.

1.3. Determinaciones calorimétricas

Para medir los efectos térmicos se emplean los sistemas calorimétricos, en los que usualmente se encuentra una celda en la que tiene lugar el

proceso, y los alrededores que son también importantes porque determinan la forma en que se lleva a cabo la medición; adicionalmente se encuentra alguna instrumentación periférica que permite la visualización y captura ya sea de la temperatura o alguna propiedad proporcional a esta, que permite el cálculo del calor que se genera en el proceso.

En términos generales se puede decir que la medición calorimétrica se realiza de dos formas; una, en la que los alrededores evitan el intercambio de calor entre estos y la celda, constituyendo un sistema aislado, y otra, en la que los alrededores facilitan el intercambio de calor con la celda y se tiene de esta manera un sistema cerrado.

Entre los dos extremos mencionados se puede conseguir una gran variedad de diseños de instrumentación calorimétrica, que se elaboran y construyen para medidas específicas.

La sensibilidad y precisión de la medida calorimétrica va a depender de la disposición de la celda y los alrededores, de los sensores del efecto térmico y de la forma como se realice la determinación. Así, se consiguen tres tipos básicos de diseños de calorímetros que son:

- Calorímetros adiabáticos, en los que no se permite el intercambio de calor desde la celda a los alrededores.
- Calorímetros isoperibólicos, en los que se presenta un intercambio restringido de calor entre la celda y los alrededores.
- Calorímetros isotérmicos, en los que el calor generado en la celda se transfiere a los alrededores y es medido gracias a sensores colocados de manera adecuada.

2. Aplicaciones

2.1. Calorimetría de inmersión

2.1.1. Estudios entálpicos de compuestos fenólicos.

El análisis se centra en la química superficial de un grupo de carbones activados obtenidos a partir de diferentes precursores bajo condiciones experimentales similares, el contenido de grupos superficiales depende en buena parte, de su contenido de heteroátomos, y éstos determinan la carga de la superficie, su hidrofobicidad, acidez y



basicidad total, y tales factores intervienen en la capacidad de adsorción del carbón activado. Por esta razón se cuantifica el contenido de grupos ácidos y básicos totales de la superficie, la entalpía de inmersión de los carbones activados en disoluciones de ácido y base y el pH en el punto de carga cero, para relacionarlos con la adsorción de fenol, 3-cloro fenol y 4-nitro fenol en disolución acuosa. En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para las entalpías de inmersión de una serie de carbones activados en disoluciones de NaOH y HCl 0,1 M, en Jg^{-1} y el pH_{PZC} .

Los resultados obtenidos para los contenidos de grupos ácidos totales de los cinco carbones activados presentan valores de acidez en un rango aproximado de 0,15 a 0,52 mmolg^{-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 mmolg^{-1} que muestra el carácter básico de los carbones activados obtenidos, 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 (Nevskaia et al., 2004; Otero et al., 2005; Radovic et al., 2000; Rodriguez, 1997; Roostaei, 2004; Toles et al., 1999; Tseng et al., 2003).

Tabla 1. Entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones ácida y básica. pH en el punto de carga cero

Precursor	Carbón activado	$-\Delta H_{\text{inm}}$ NaOH (Jg^{-1})	$-\Delta H_{\text{inm}}$ HCl (Jg^{-1})	pH_{PZC}
Cuesco de palma	CACu	18,6	32,6	8,9
Cáscara de Coco	CACo	24,2	68,3	7,8
Madera	CAM	28,5	49,0	7,4
Cáscara de Café	CACf	15,6	57,2	9,7
Bagazo de caña	CAB	20,3	51,3	9,2

Para todos los carbones activados, su inmersión tanto en disolución de NaOH como de HCl genera valores de las entalpías de inmersión negativos, lo que indica que el proceso es exotérmico, con valores mayores para la inmersión en la disolución

de ácido clorhídrico, confirmando nuevamente mayor interacción con los sitios básicos de los carbones activados. Los resultados para las entalpías de inmersión de la Tabla 1 corresponden al promedio de diez determinaciones y las desviaciones estándar se encuentran entre 0,20 y 1,0 Jg^{-1} . En lo referente al pH en el punto de carga cero, pH_{PZC} , para todos los carbones activados éste es básico lo que los clasifica los sólidos como carbones activados tipo H; de tal forma que si los sólidos se ponen en contacto con disoluciones cuyo pH sea menor que el pH_{PZC} la carga de su superficie será en promedio positiva, que es lo que ocurre en este trabajo dado que las determinaciones de cantidad de adsorción y calorimetría de inmersión se realizan sin ajuste del pH (Moreno-Castilla et al., 1995 a; Moreno-Castilla, 2004 b).

En la Tabla 2 se resumen los resultados obtenidos para las entalpías de inmersión, ΔH_{inm} , de los carbones activados en disoluciones acuosas de fenol, 3-cloro fenol y 4-nitro fenol, con una concentración de 100 mgL^{-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} .

Como la adsorción del compuesto fenólico en el carbón activado se produce debido a que se favorecen determinadas interacciones que generan un cambio en la entalpía del sistema, estas dos propiedades: cantidad adsorbida y entalpía de inmersión 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 grafénicas de la superficie del carbón activado y que a su vez interactúan con los electrones π del anillo aromático de los solutos (Moreno-Castilla et al., 1995 a; Moreno-Castilla, 2004 b).

Tabla 2. Entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones acuosas de los compuestos fenólicos

Carbón activado	$-\Delta H_{\text{inm}}$ fenol (Jg^{-1})	$-\Delta H_{\text{inm}}$ 3-cloro fenol (Jg^{-1})	$-\Delta H_{\text{inm}}$ 4-nitro fenol (Jg^{-1})
CACu	10,2	8,70	18,6
CACo	9,50	7,90	12,7



CAM	7,60	6,80	10,3
CACf	13,9	11,4	20,5
CAB	12,4	9,10	17,8

Se observa que la cantidad adsorbida en los carbones activados es en orden decreciente 4-nitro fenol, fenol y 3-cloro fenol y que las cantidades máximas se obtienen con el carbón activado CACf y las cantidades menores para el carbón activado CAM, los que a su vez presentan el menor y mayor contenido de grupos ácidos respectivamente; la tendencia lineal del comportamiento se ajusta mejor al fenol y 3-cloro fenol, con coeficientes de correlación de 0,9673 y 0,9465, y se observa una mayor dispersión para el caso de la adsorción del 4-nitro fenol con un coeficiente de correlación de 0,7845, en el que el punto para el carbón activado obtenido a partir de caña de azúcar, CAB, se aleja de la tendencia.

Cuando se realiza la representación del contenido de grupos básicos con la cantidad adsorbida de los

compuestos fenólicos, no se presenta un tipo de correlación similar, lo que puede indicar que el carácter básico en los materiales carbonosos tiene una influencia distinta en la adsorción y que está representada no solamente por los grupos funcionales de tipo básico sino también por la interacción electrónica.

La entalpía de inmersión es un indicativo de la interacción entre el sólido y el líquido de inmersión, que en este trabajo es la disolución acuosa del compuesto fenólico, el valor de esta propiedad corresponde a la cantidad total de calor que se genera en el proceso de adsorción del soluto y por tanto implica también la interacción del solvente con el sólido; en la Figura 1 se muestran las gráficas de la entalpía de inmersión de los carbones activados en función del contenido de grupos ácidos.

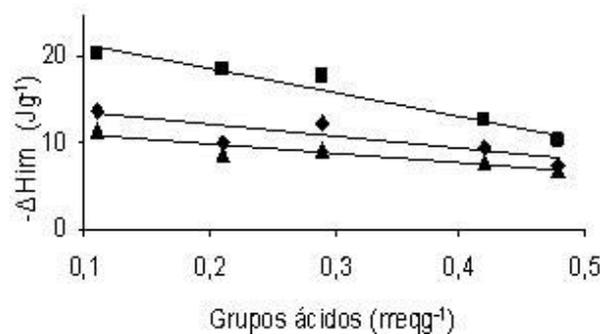


Fig. 1. Entalpía de inmersión de carbones activados en soluciones acuosas de compuestos.
♦ fenol, ■4-nitro fenol, ▲3-cloro fenol.

Si se toma el fenol como el compuesto de referencia, se tiene que para los otros dos compuestos, se manifiesta la influencia del grupo nitro y la influencia del cloro como sustituyentes del fenol, los cuales afectan el proceso de adsorción sobre los materiales carbonosos.

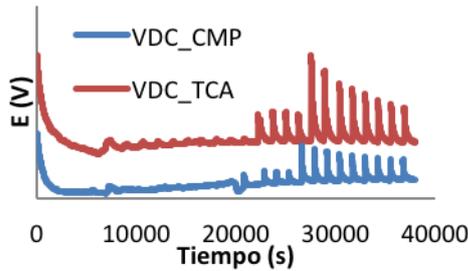
2.1.1. Caracterización de carbones activados modificados químicamente utilizando microcalorimetría de adsorción.

Se muestran los resultados obtenidos al acoplar un equipo volumétrico comercial con un calorímetro de construcción local, tipo Tian-Calvet, para obtener isothermas y calores de adsorción simultáneamente, con dicha disposición se logra hacer medidas automáticas y con la precisión adecuada para la caracterización simultánea de las propiedades texturales y energéticas de carbones activados.

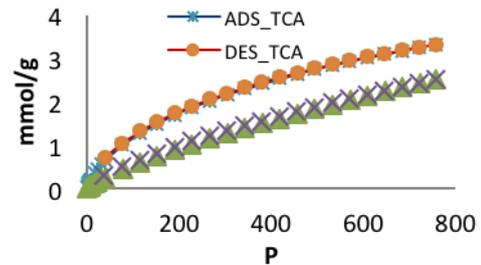
Para ilustrar los resultados que se obtienen del sistema ensamblado, en este trabajo se muestran los datos experimentales obtenidos para dos muestras carbonosas diferentes; una tela de carbón

activado TCA y un carbón activado mineral en presentación de pellets CMP.

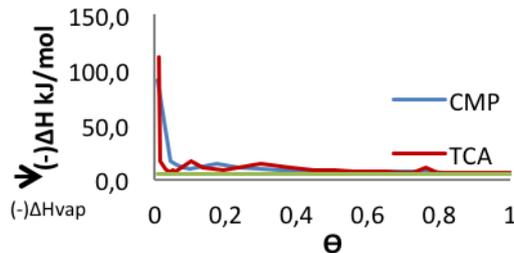
En la Figura 2(a), se presenta el potenciograma obtenido para las inyecciones iniciales de CO₂, sobre las muestras estudiadas.



(a)



(b)



(c)

Figura 2– (a) Registro de potencial vs tiempo para cada inyección de CO₂ sobre las muestras CAP y TELA. (b) Isotermas de adsorción de CO₂ a 273K para TCA y CMP. (c) Distribución de tamaño de poro para dos muestras microporosas. d) Perfil de Calor diferencial de adsorción de CO₂ vs. Cubrimiento.

Como se puede observar, la sensibilidad del microcalorímetro acoplado permite determinar los efectos térmicos desde las primeras inyecciones de adsorbato, y es posible inferir que las interacciones son mucho más fuertes entre el CO₂ y TCA que entre el CO₂ y el CMP.

En las isotermas de adsorción de CO₂, Figura 2(b), se observa claramente que la muestra TCA presentará un volumen mayor de microporos puesto que tiene una mayor capacidad de adsorción en todo el rango de presiones estudiado, siendo éste resultado congruente con los potenciales obtenidos en la calorimetría, puesto que un mayor volumen de microporos exhibirá una atracción más alta por la molécula de CO₂ y será mucho mayor a bajo cubrimiento, puesto que se ocuparán primero, los sitios con mayor fuerza atractiva por el adsorbato (Diaz et al. 2003).

Finalmente, en la Figura 2(c), se presenta el perfil del calor diferencial en función del cubrimiento, del cual se podrán establecer características energéticas del proceso de adsorción y de la superficie de los materiales adsorbentes.

En éste perfil, se puede concluir que hay diferencias en las propiedades texturales de la superficie de los dos adsorbentes y por consiguiente hay heterogeneidad energética en las dos superficies. A pesar de que la muestra TCA presenta una mayor entalpía de adsorción a más bajo cubrimiento, hay una disminución más marcada hacia la entalpía de vaporización del CO₂ (-5,41 kJ/mol), indicando una disminución de la capacidad de adsorción de CO₂ que es coherente con la forma de isoterma de adsorción, la cual tiene una curvatura más cerrada que la que presenta la muestra CMP.



Conclusiones

Se estudian las interacciones entre cinco muestras de carbón activado, obtenidas a partir de diferentes materiales lignocelulósicos y con grado de activación moderado y disoluciones acuosas de fenol, 3-cloro fenol y 4-nitro fenol mediante la determinación de las entalpías de inmersión.

Se establece que los carbones 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 carbones 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 carbones activados en disolución de fenol se hallan entre 7,60 y 13,9 Jg⁻¹ y para el caso del 3-cloro fenol están entre 6,80 y 11,4 Jg⁻¹.

Se muestran resultados obtenidos para los calores de adsorción y las isothermas determinados en un equipo volumétrico de adsorción que se acopla con un microcalorímetro de alta precisión.

Agradecimientos

Los autores agradecen al convenio marco existente entre la Universidad de los Andes (Bogotá, Colombia) y la Universidad Nacional de Colombia (Sede Bogotá, Colombia). Un especial agradecimiento al fondo de investigaciones básicas de la Facultad de Ciencias y la Vice-rectoría de investigaciones de la Universidad de los Andes (Bogotá, Colombia) por el apoyo para el desarrollo de parte de los resultados aquí presentados.

Referencias

AMAYA, B.A.; RANCEL, D.O. Obtención de carbón activado a partir de residuos lignocelulósicos y diseño de un adsorbedor para la remoción de Cr⁶⁺ y Pb²⁺ en corrientes acuosas. 2004. (Trabajo de grado en Ingeniería Química). Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andes, Bogotá-Colombia

BOEHM, H.P. Advances in Catalysis. ELEY, D.D.H.; PINES., P.B. WEISZ, Academic Press, 192 p., 1966.

BRICEÑO, N. Caracterización de carbones activos obtenidos de cuesco de palma africana por activación con dióxido de carbono. 2002. (Trabajo de grado en Departamento de Química). Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá-Colombia.

CARTULA, A.; MARTÍN, M.; MOLINA, M.; RODRÍGUEZ, F.; TORREGROSA, R. Adsorption of Substituted Phenols on Activated Carbon. *J. Colloid. Interf. Sci.*, v. 24, p. 528-534, 1998.

DE ZUANE, J.P.E. Handbook of drinking water quality. 2th ed., Wiley, New York. 1997.

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. Col. Quim.*, v. 31, p. 119-129, 2002.

DIAZ, C.M.; BRICEÑO, N.; BAQUERO, M.C.; GIRALDO, L.; MORENO, J.C. Influence of temperature in the proceses of carbonization and activation with CO₂ in the obtainment of activated carbon from african palm pit. Study of the modification of characterization parameters. *Internet J. Chem.*, v. 6, p. 1-15, 2003.

GIRALDO, L.; MORENO, J.C.; HUERTAS, J.I. Heats Conduction Micro-Calorimeter With Metallic Reaction Cells. *Instrum. Sci. Technol.*, v. 30, p. 177-186, 2002.

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. Col. Quim.*, v. 32, p. 45-54, 2003.

GIRALDO, L.; MORENO, J.C. Determinación de la entalpía de inmersión y capacidad de adsorción de un carbón activado en soluciones acuosas de plomo. *Rev. Col. Quim.*, v. 33, p. 87-97, 2004.



LOPEZ, R. M.; STOECKLI, F.; MORENO, C.C.; CARRASCO, M.F. On the Characterization of Acidic and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques. *Carbon.*, v. 37, p. 1215-1221, 1999.

MCGUIRE, M.J.; SUFFET, I.H. Treatment of water by granular activated carbon. 2^a Edición, American Chemical Society, Washington D.C., 1983.

MONTES-MORÁN, M.A.; SUÁREZ, D.; MENÉNDEZ, J.A.; FUENTE, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon.*, v. 42, p. 1219-1225, 2004.

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.*, v. 33, p. 845-851, 1995.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon.*, v. 42, p. 83-94, 2004.

MOZIA, S.; TOMASZEWSKA, M.; MORAWSKI, W. Studies on the effect of humic acids and phenols on adsorption, *Water Res.*, v. 39, p. 501, 2005.

NAVARRETE, L.F.; GIRALDO, L.; MORENO, J.C.; GARCÍA, V. The influence of superficial chemistry in the immersion enthalpy of activated carbon in aqueous solutions of phenol and 4-nitro phenol. 2nd. International symposium on calorimetry and chemical thermodynamics. Sao Pedro, Brazil. Abril 2006.

NEMEROW, N.L.; DASGUPTA, A. Industrial and hazardous waste treatment, Van Nostrand Reinhold, New York., 1991.

NEVSKAIA, D.M.; CASTILLEJOS-LÓPEZ, E.; GUERRERO-RUIZ, A. MUÑOZ, A. Effects of the surface chemistry of carbons materials on the adsorption of phenol-aniline mixtures from water. *Carbon.*, v. 42, p. 653, 2004.

OTERO, M.; ZABKOVA, M.; RODRÍGUEZ, A. Adsorptive purification of phenol wastewater. *Chem. Eng. Journal.*, v. 110, p. 101, 2005.

RADOVIC, L.R.; MORENO, C.C.; RIVERA, U.J. Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. In Chemistry and Physics of Carbon. A Serie of Advances. 1^a Edition, Marcel Dekker, New York, p. 293-297, 2000.

RODRÍGUEZ, R.F. Activated carbon: structure, characterization, preparation and applications. In: Introduction to carbon technologies. Universidad de Alicante (Publicaciones), Alicante, España, p. 60, 1997.

ROOSTAEI, N.; TEZEL, H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *J. Environm. Manag.*, v. 70, p. 157, 2004.

TOLES, C.A.; MARSHALL, W.E.; Johns, M.M. Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons. *Carbon*, v. 37, p. 1207-1214, 1999.

TSENG, R.L.; WU, F.C.; JUANG, R.S. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon*, v. 41, p. 487-495, 2003.