

**GRUPOS SUPERFICIALES EN MATERIALES CARBONOSOS.  
CARACTERIZACIÓN POR DIFERENTES TÉCNICAS**

**SURFACE GROUPS ON CARBONACEOUS MATERIALS.  
CHARACTERIZATION BY DIFFERENT TECHNIQUES**

**GRUPOS SUPERFICIAIS EM MATERIAIS DE CARBONO.  
CARACTERIZAÇÃO POR DIFERENTES TÉCNICAS**

*Nelson O. Briceño, Martha Y. Guzmán, José de J. Díaz<sup>1\*</sup>*

Recibido: 14/12/06 – Aceptado: 27/04/07

**RESUMEN**

Se modificó la química superficial de dos materiales carbonosos comerciales mediante tratamientos con hidrógeno, oxígeno al 8,8% en nitrógeno y ácido nítrico. Estos tratamientos producen diversas características en la superficie de los materiales, que se confirman por las titulaciones potenciométricas y de Boehm, y análisis de descomposición con temperatura programada (DTP). Los resultados guardan relación con la presencia o ausencia de grupos superficiales oxigenados.

**Palabras clave:** carbón activado, negro de humo, tratamientos térmicos, química superficial.

**ABSTRACT**

The surface chemistry of two commercial carbonaceous materials was modified by hydrogen, 8.8% oxygen in nitrogen and nitric acid. These treatments produce di-

verse characteristics on the surface of the carbonaceous materials, which were confirmed by potentiometric and Boehm titrations, and temperature programmed desorption analysis (TPD). The results are related to the presence or absence of oxygenated surface groups.

**Key words:** Activated carbon, carbon black, thermal treatments, surface chemistry.

**RESUMO**

A química superficial de dois materiais de carbono comerciais foi modificada através de tratamentos com hidrogênio, oxigênio diluído em azoto (8.8%) e ácido nítrico. Estes tratamentos produzem várias características na superfície dos materiais, confirmadas por titulações potenciométricas e de Boehm e por análises de desorção a temperatura programada (TPD). Os resultados relacionam-se com a presença ou

<sup>1\*</sup> Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá, Colombia. jddiazv@unal.edu.co

ausência de grupos superficiais contendo oxigênio.

**Palabras clave:** carvão ativado, negro de fumo, tratamentos térmicos, química superficial.

## INTRODUCCIÓN

Muchas de las aplicaciones de los materiales carbonosos se ven fuertemente influidas por su química superficial; el alto contenido de heteroátomos como nitrógeno, oxígeno e hidrógeno le confieren al material diferentes características ácidas, básicas u óxido-reductoras (1). La caracterización de la química superficial en estos materiales es compleja, y se recurre a diferentes técnicas como titulaciones ácido-base (método de Boehm), espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFTS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), titulaciones potenciométricas y descomposición con temperatura programada de CO y CO<sub>2</sub> (DTP), entre otras (1-5).

El oxígeno es el heteroátomo más común en la superficie de los materiales carbonosos. Se encuentra formando complejos con características muy similares a los grupos funcionales comunes en química orgánica (6). Los óxidos en la superficie pueden tener características ácidas o básicas; su comportamiento ácido se debe a la presencia de grupos carboxilo (RCOOH), anhídrido carboxílico ((RCO)<sub>2</sub>O), lactona (RCOOR), hidroxilo (ROH) de carácter fenólico o grupos carbonilo reactivos (RCO, R hace referencia a la matriz carbonosa) (6, 7). Un método usado en la caracterización y cuantificación de estos grupos funcionales es el propuesto por Boehm, en el que se emplean bases de di-

ferente fuerza y se asume que los grupos ácidos débiles no interactúan con bases débiles (6, 8). La diferencia en la acidez permite clasificar los grupos de acuerdo con la base con que se titulan; sin embargo, para un grupo funcional dado dicha acidez depende de su ambiente químico, razón por la que se encuentra que un grupo funcional en particular puede abarcar un rango amplio de valores de pK<sub>a</sub> (9).

En las titulaciones potenciométricas se caracterizan los grupos superficiales por reacciones con ácidos y bases fuertes. Para tal fin, los datos obtenidos de la titulación se transforman en una isoterma de enlace protónico, la cual representa la contribución ponderada de cada grupo superficial al grado de protonación (9). La isoterma de enlace protónico se representa por la ecuación [1] (7):

$$Q(pH) = \int_{-\infty}^{\infty} q(pH, pK_a) f(pK_a) dpK_a \quad [1]$$

donde  $f(pK_a)$  es la distribución de sitios ácidos en términos de sus valores de pK<sub>a</sub>, y  $q(pH, pK_a)$  representa la fracción de sitios con cierto valor de pK<sub>a</sub> que se encuentran en estado protonado a cierto valor de pH, que puede representarse por la ecuación de la isoterma de Langmuir en la forma (9, 10):

$$q = [1 + 10^{(pH - pK_a)}]^{-1} \quad [2]$$

Los datos experimentales se transforman en la isoterma de enlace protónico por medio de la ecuación [3]:

$$Q(pH) = \frac{V_0 + V_1}{m} \left( ([H]_i - [OH]_i) - ([H]_e - [OH]_e) \right) \quad [3]$$

donde  $Q(pH)$  es la cantidad de protones adsorbidos o liberados por el material carbonoso en función del pH;  $V_0$  es el vo-

lumen de la solución antes de comenzar la titulación;  $V_t$  es el volumen adicionado de titulante;  $m$  es la masa de material carbonoso y  $[H]_i$ ,  $[OH]_i$ ,  $[H]_e$  y  $[OH]_e$  son las concentraciones de hidronios e hidroxilos iniciales y en el equilibrio, respectivamente. El análisis de la isoterma se realiza en dos etapas; primero se suaviza con ayuda de un programa para ajuste de datos, y posteriormente se descompone usando un modelo gaussiano multipicos, por el método de solución por aproximación local (9, 11).

Otra técnica utilizada es la descomposición con temperatura programada (DTP). En ella se hace un seguimiento de los productos de descomposición en función de la temperatura. Al utilizar una atmósfera inerte, se asume que la descomposición es sólo por efecto del calentamiento; para el caso de los carbones activados se realiza un seguimiento del CO y CO<sub>2</sub> liberados, ya que son los productos de descomposición de los grupos superficiales oxigenados. Los espectros de DTP de CO<sub>2</sub> presentan picos a temperaturas bajas, asociados con la descomposición de grupos carboxilo, y a temperatura más alta un pico asociado con la descomposición de las lactonas; los anhídridos carboxílicos presentan picos de CO y CO<sub>2</sub>; los fenóles, éteres, carbonilos y quinonas presentan señales únicamente en el espectro de CO; normalmente la desorción de CO es mayor a la de CO<sub>2</sub>.

En este trabajo se utilizan dos materiales carbonosos comerciales, se modifican sus características por diferentes tratamientos, se realiza el análisis próximo y último, se analizan y determinan las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77K. La química superficial se cuantifica mediante el método de Boehm, titulaciones

potenciométricas y descomposición con temperatura programada.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para el estudio se seleccionaron dos materiales carbonosos comerciales: un carbón activado Norit ROX 0.8® (CA), en forma pellets cilíndricos y un negro de humo Clariant Graphol Black BLN® (NH) pulverizado.

### Modificación de los materiales carbonosos

Los materiales fueron modificados por tratamientos en fase gaseosa y en fase líquida, con el objeto de obtener diferentes características texturales y de química superficial. Los tratamientos realizados fueron:

- Oxidación con oxígeno al 8,8% en nitrógeno. La muestra se colocó en un reactor de cuarzo dentro de un horno vertical y se llevó a 425 °C, temperatura en la cual permaneció durante 10 horas en presencia de la mezcla gaseosa. El flujo de gases fue de 250 mL/min y la velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las muestras obtenidas fueron CAO y NHO.
- Oxidación con HNO<sub>3</sub> 5M. El material se coloca en relación 1g de muestra: 10 mL de ácido en un sistema de reflujo durante 6 horas. Posteriormente las muestras fueron lavadas con agua destilada hasta pH constante y se secaron por 24 horas a 110 °C. Se obtuvieron las muestras CAA y NHA.
- Reducción con hidrógeno. La muestra se colocó en un reactor de cuarzo den-

tro de un horno vertical y se llevó a 800 °C, a una velocidad de calentamiento de 25 °C/min en flujo de hidrógeno de 220 mL/min, y se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas. Las muestras obtenidas fueron CAH y NHH.

### Caracterización de las muestras

Los materiales carbonosos modificados se caracterizaron por análisis próximo (12), elemental (12), medida de pH (12) y análisis textural por medida de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K, en un equipo Micromeritics Gemini 2375.

Las titulaciones ácido - base se realizaron por el método de Boehm, para lo cual se pesaron aproximadamente 0,5 g del material carbonoso y se suspendieron en 50 mL de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o  $\text{NaHCO}_3$  de concentración 0,05 N, y en 50 mL de  $\text{HCl}$  0,05N para determinar basicidad total. Las muestras fueron agitadas durante 24 horas en frascos de polietileno herméticamente sellados y saturados con nitrógeno, para eliminar el efecto del  $\text{CO}_2$  atmosférico. Las bases y el ácido remanentes fueron titulados con ayuda de una microbureta automática Dosimat 665 y un titroprocesador 670E de Metrohm.

Para las titulaciones potenciométricas se pesaron muestras de aproximadamente 0,1 g de material carbonoso y se suspendieron en 50 mL de una solución 0,01M de  $\text{NaNO}_3$ . Las muestras se saturaron con nitrógeno y se dejaron en agitación por 24 horas en frascos herméticamente cerrados. La titulación se llevó a cabo con una microbureta Dosimat 665 y un titroprocesador 670E de Metrohm, por adición de volúmenes fijos de 20  $\mu\text{L}$  de titulante, con la

agitación constante y burbujeo de nitrógeno, para eliminar el efecto del  $\text{CO}_2$  atmosférico. Las muestras se titularon inicialmente con  $\text{HCl}$  0,1M desde el pH inicial de la muestra hasta un pH cercano a 2,0 y luego se tituló la misma solución con  $\text{NaOH}$  0,1M hasta un pH cercano a 11.

Los análisis de DTP se realizaron colocando aproximadamente 0,200 g de material carbonoso en un reactor de cuarzo en forma de U, el cual se encuentra en un horno vertical donde se somete a calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 1100 °C a una velocidad de 5 °C/min. Se utiliza como gas de arrastre helio a un flujo de 22 mL/min, y la detección del  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  liberado se realiza por inyecciones periódicas, con ayuda de una válvula automática, en un cromatógrafo de gases HP6890 con detector TCD y una columna cromatográfica HP Plot-Q.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis próximo y elemental

En la Tabla 1 se reportan los resultados del análisis próximo, elemental y el pH de las muestras. Las muestras tratadas con ácido nítrico presentan un menor contenido de cenizas por la disolución de algunos componentes inorgánicos en el lavado ácido al que es sometida la muestra; también se observan mayores contenidos de materia volátil y menores contenidos de carbono fijo, que indican un incremento en los grupos superficiales oxigenados, como revela el aumento del contenido de oxígeno y la disminución del contenido de carbono del análisis elemental. La muestra CAA presenta un incremento en el contenido de nitrógeno, ocasionada por la

formación de algunos grupos superficiales nitrogenados.

Los materiales tratados con oxígeno también muestran un aumento en el contenido de materia volátil y una disminución del contenido de carbono fijo, aunque en menor proporción que las muestras tratadas con ácido nítrico. El tratamiento con hidrógeno presenta un aumento del contenido de carbono fijo y una disminución del contenido de materia volátil por efecto de la eliminación de los grupos superficiales con el tratamiento, lo cual se manifiesta con la disminución del contenido de oxígeno.

Estos resultados indican cambios en las características de la química superficial de los materiales originales; los tratamientos oxidativos aumentan la acidez en tanto que el tratamiento reductivo la disminuye (1).

### Caracterización textural

En la Tabla 2 aparecen los resultados de la caracterización textural de los materiales y el porcentaje de pérdida de peso del material después de la modificación. Se observa una pérdida de peso en todos los tratamientos realizados relacionada con la modificación de las propiedades texturales del material. El negro de humo, por ser un polvo muy fino, puede presentar pérdida de masa por efectos de la manipulación de las muestras.

Los tratamientos con oxígeno e hidrógeno generan un aumento del área superficial y el volumen de microporo por el desarrollo de nueva porosidad ocasionada por la gasificación del material a las temperaturas de modificación, siendo mayor para el tratamiento con oxígeno. En el caso del carbón CAA se observa una leve disminución de estos paráme-

**Tabla 1.** Análisis próximo, elemental y pH para las muestras del estudio

Muestra	Análisis próximo % en peso					Composición elemental % en peso				pH
	Materia volátil <sup>(a)</sup>	Carbono fijo <sup>(a)(c)</sup>	Cenizas <sup>(a)</sup>	Materia volátil <sup>(b)</sup>	Carbono fijo <sup>(b)(c)</sup>	C	H	N	O(c)	
CA	4,54	93,02	2,44	5,84	94,16	92,14	0,85	0,40	6,61	7,28
CAA	24,30	73,94	1,76	25,56	74,44	76,81	1,24	1,03	20,92	3,81
CAO	19,48	77,66	2,86	20,98	79,02	87,13	0,96	0,65	11,26	4,01
CAH	3,14	94,47	2,39	3,80	96,20	97,78	0,68	0,59	0,95	9,56
NH	5,96	92,80	1,24	6,04	93,96	89,14	0,45	0,22	10,19	3,21
NHA	12,43	86,59	0,98	12,55	87,45	91,80	0,71	0,21	7,28	3,82
NHO	11,24	87,42	1,34	11,40	88,60	93,48	0,43	0,08	6,01	3,94
NHH	2,41	96,42	1,17	2,44	97,56	97,26	0,49	0,06	2,19	9,97

a) Base seca b) Base seca y libre de cenizas c) Determinado por diferencia

**Tabla 2.** Caracterización textural y pérdida de peso por el tratamiento

Muestra	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de microporo (mL)	Pérdida de peso por el tratamiento %
CA	1053	0,38	—
CAO	1296	0,530	22,64
CAA	997	0,409	4,01
CAH	1082	0,463	3,58
NH	94	0,001	—
NHO	225	0,042	5,36
NHA	132	0,004	6,84
NHH	137	0,011	4,82

tros, ya que este tratamiento destruye las paredes de los poros disminuyendo la microporosidad y aumentando la mesoporosidad del material.

#### Titulaciones de Boehm

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos con las titulaciones ácido-base según el método propuesto por Boehm (13). El carbón activado, CA, no presenta una distribución de grupos funcionales oxigenados como ocurre con el negro de humo NH, solamente aporta grupos del tipo carbonilos y muestra un alto valor de basicidad total. Los tratamientos oxidativos aumentan la cantidad de grupos funcionales oxigenados, siendo el tratamiento con ácido nítrico el que muestra el mayor aporte, especialmente de grupos carboxilo. El tratamiento en oxígeno genera una contribución relativamente uniforme de todas las funciones que concuerdan con resultados mostrados por Strelko y colaboradores (7). El tratamiento con hidrógeno revela una disminución de los grupos funcionales oxigenados más áci-

dos (fenoles y carboxilos), lo cual se refleja en el aumento de la basicidad total y en el pH. El negro de humo muestra una mayor distribución de grupos funcionales, y en especial, grupos del tipo carboxilo, que le confieren un carácter altamente ácido. A las demás muestras de negro de humo no se les realizó esta caracterización.

#### Titulaciones potenciométricas

En las Figuras 1 y 2 se presentan los resultados de la distribución de  $pK_a$  obtenidos de las isotermas de enlace protónico a partir de las titulaciones potenciométricas. Los resultados no permiten hacer una clasificación en grupos superficiales particulares, ya que las diferentes funciones pueden presentar una amplia distribución de valores de  $pK_a$ . Se observa que los grupos con valores de  $pK_a < 7$  se presentan en menor proporción a aquellos con valores de  $pK_a > 7$ ; sin embargo, es de esperarse que a valores menores se encuentren grupos ácidos, principalmente en las muestras con alto contenido de oxígeno.

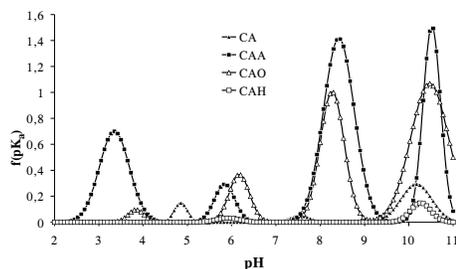
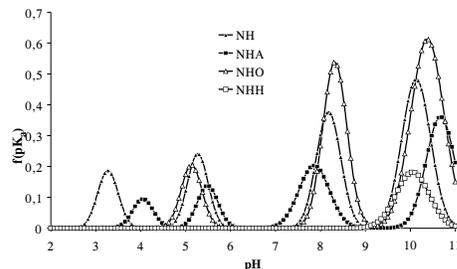
**Tabla 3.** Contenido de grupos superficiales determinados por el método de Boehm

Muestra	Carbonilos (mEq /g)	Fenoles (mEq /g)	Lactonas (mEq /g)	Carboxilos (mEq /g)	Basicidad total (mEq /g)
CA	0,1496	0,0000	0,0000	0,0000	1,0846
CAO	0,4600	0,4205	0,6010	0,4072	0,6405
CAA	0,6587	0,5190	0,7509	1,0714	0,3936
CAH	0,0541	0,0000	0,0810	0,0000	0,9509
NH	0,2789	0,0595	0,1378	0,1145	0,3258

Para la muestra CAA se observa un alto contenido de grupos con valores de  $pK_a$  entre 3 y 5, debido a la formación de grupos tipo carboxilo y anhídrido por el tratamiento de modificación. El contenido de los grupos en este mismo rango de  $pK_a$  disminuye para la muestra CAO, ya que el tratamiento de esta muestra no favorece la formación de grupos de marcado carácter ácido. Tanto la muestra CAA como la CAO presentan mayor contenido en grupos con valores de  $pK_a$  superiores a 8, los cuales se correlacionan con fenoles y carbonilos (9, 14). Para la muestra CAH se observa una disminución marcada en el contenido de grupos superficiales en el

rango de pH trabajado, indicando la remoción de éstos de la superficie del material carbonoso, lo cual confirma lo observado por el método de Boehm.

Los negros de humo presentan una distribución regular de grupos en el rango de pH trabajado, con excepción de la muestra NHH, que sólo presenta un pico en el rango de  $pK_a$  entre 9 y 11. La muestra NH manifiesta picos relativamente altos en todo el rango de trabajo, los cuales se ven disminuidos por los tratamientos posteriores. Aunque las muestras NHA y NHO presentan también una amplia distribución de valores de  $pK_a$ , sólo la muestra

**Figura 1.** Función de distribución de acidez para los carbonos activados.**Figura 2.** Función de distribución de acidez para los negros de humo.

NHO aumenta el contenido de algunos grupos, aquellos con valor de  $pK_a > 7$  respecto al material original.

### Descomposición con temperatura programada

En las Figuras 3 a 6 se muestran los espectros DTP para los carbones activados y los negros de humo. Para el carbón activado, los tratamientos oxidativos evidencian el incremento de los grupos funcionales oxigenados debido al aumento considerable de la evolución tanto de CO como de CO<sub>2</sub>. Para el NH se observa un alto contenido de grupos superficiales oxigenados, los cuales se ven disminuidos con los tratamientos oxidativos. En los espectros de CO<sub>2</sub> puede verse que el tratamiento oxidativo con ácido nítrico presenta el máximo a bajas temperaturas, mientras que la oxidación en fase gaseosa lo presenta a temperaturas altas. Los rasgos espectrales de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas se asignan a la descomposición de grupos ácidos carboxílicos, y los generados a altas temperaturas a anhídridos carboxílicos y lactonas (4, 15). El carbón original y el carbón reducido no evidencian rasgos espectrales significativos de evolución de CO<sub>2</sub>, al igual que el negro de

humo reducido. El negro de humo original presenta un máximo pronunciado a bajas temperaturas, lo cual indica un alto contenido de grupos ácido carboxílico.

En los espectros de CO de los carbones activados se destaca la formación de grupos superficiales oxigenados tipo anhídridos, fenoles y carbonilos, que se descomponen a altas temperaturas. Los rasgos espectrales para el carbón activado original y reducido, y el negro de humo reducido no son significativos. Para el negro de humo original se observa la presencia de algunos grupos superficiales, los cuales se ven incrementados con el tratamiento con HNO<sub>3</sub> y disminuidos con el tratamiento con oxígeno.

El análisis próximo revela un aumento del contenido de materia volátil para las modificaciones oxidativas, lo cual se verifica en las técnicas empleadas para la caracterización de los grupos superficiales, donde se evidencia la formación de grupos oxigenados o el aumento en el contenido de éstos; de igual forma, la disminución en el contenido de materia volátil para las muestras tratadas con hidrógeno se relaciona con la disminución en el contenido de grupos superficiales observada. Sin embargo, sólo las titulaciones

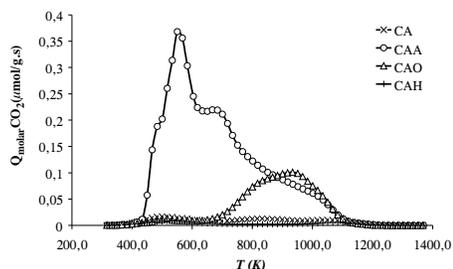


Figura 3. Evolución de CO<sub>2</sub> en carbones activados.

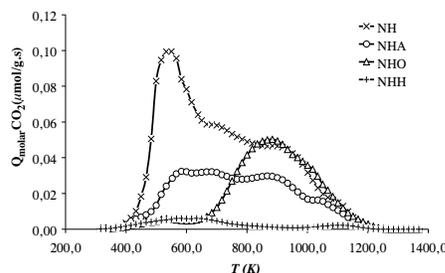


Figura 4. Evolución de CO<sub>2</sub> en negros de humo.

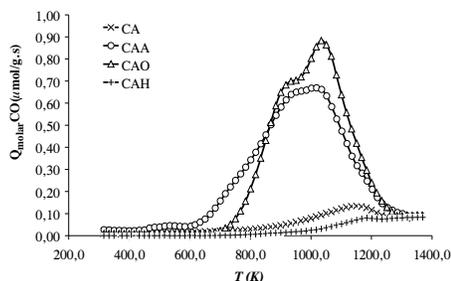


Figura 5. Evolución de CO en carbones activados.

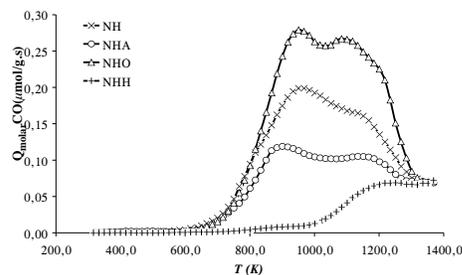


Figura 6. Evolución de CO en negros de humo.

potenciométricas presentan la distribución de los grupos superficiales respecto al grado de acidez de éstos. Los DTP muestran una correlación entre los grupos superficiales y su estabilidad frente a la temperatura. Las técnicas empleadas en el presente trabajo permiten un conocimiento completo de la superficie de los materiales carbonosos, necesario para sus utilizaciones como adsorbentes o catalizadores.

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas revelan los cambios en la estructura y química superficial de los materiales carbonosos. La modificación con ácido nítrico genera principalmente grupos carboxilo, en tanto que la modificación con oxígeno diluido en nitrógeno genera grupos carbonilo y fenol, y la modificación con hidrógeno disminuye la cantidad de grupos superficiales. El método de Boehm, las titulaciones potenciométricas y el análisis de los DTP permiten verificar el efecto de los tratamientos oxidativos. Las tres técnicas empleadas hacen posible realizar una caracterización completa de la química superficial en función de su comportamiento

ácido - base y la estabilidad frente a la temperatura de los diferentes materiales usados y modificados.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Universidad Nacional de Colombia y a la División de Investigaciones de la sede Bogotá (DIB) por el apoyo a este trabajo a través del proyecto de investigación "Caracterización fisicoquímica de carbones activados modificados por diferentes tratamientos", código DIB-8003016.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. León y León, C. A.; Radovic, L. R. *Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces*. New York: Marcel Dekker, 1993, pp. 213-310.
2. Rodríguez-Reinoso, F. *Activated Carbon: Structure, characterization, preparation and applications*. Alicante: Universidad de Alicante, 1997, pp. 35-101.
3. Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marin, F.; López-Ramón, M. V. *Distribution of surface oxy-*

- gen complexes on activated carbons from immersion calorimetry, titration and temperature-programmed desorption techniques. *Carbon*. 2001. **39**: 2231-2237.
4. Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Orfao, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999. **37**: (9) 1379.
  5. Díaz Velásquez, J. d. J.; Carballo Suárez, L. M.; Freitas, M.; Faría, J. L.; Figueiredo, J. L. Estudio por DRIFT de la oxidación en óxido nitroso de un carbón activado. *Rev. Colomb. Quím.* 2001. **30** (2): 121-132.
  6. Boehm, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*. 2002. **40**: 145-149.
  7. Strelko, J. V.; Malik, D. J.; Streat, M. Characterization of the surface of oxidised carbon adsorbents. *Carbon*. 2002. **40** (1): 95.
  8. Boehm, H. P. Chemical Identification of Surface Groups. New York: Academic Press, 1966, pp. 179-274.
  9. Contescu, A.; Contescu, C.; Putyera, K.; Schwarz, J. A. Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration. *Carbon*. 1997. **35** (1): 83.
  10. Bandosz, T. J.; Jagiello, J.; Contescu, C.; Schwarz, J. A. Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions. *Carbon*. 1993. **31** (7): 1193-1202.
  11. Bandosz, T. J.; Buczek, B.; Grzybek, T.; Jagiello, J. The determination of surface changes in active carbons by potentiometric titration and water vapour adsorption. *Fuel*. 1997. **76** (14-15): 1409.
  12. ASTM. Standards on activated carbon. Sponsored by ASTM committee D-28 on activated carbon. 2000, pp. 11-17.
  13. Boehm, H. P. Surface oxides on carbon. *High Temperatures - High Pressures*. 1990. **22**: 275-288.
  14. Contescu, A.; Vass, M.; Contescu, C.; Putyera, K.; Schwarz, J. A. Acid buffering capacity of basic carbons revealed by their continuous pK distribution. *Carbon*. 1998. **36** (3): 247.
  15. Díaz Velásquez, J. d. J.; Figueiredo, J. L.; Carballo Suárez, L. M. Thermal treatments of activated carbon catalysts under N<sub>2</sub>O. *Carbon*. 2007. **45** (1): 212-214.