

DETERMINACIÓN DE LA ENTALPIA DE INMERSIÓN Y CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE UN CARBÓN ACTIVADO EN SOLUCIONES ACUOSAS DE PLOMO

DETERMINATION OF THE INMERSION ENTHALPY AND ADSORPTION CAPACITY OF AN ACTIVATED CARBON IN AQUEOUS SOLUTIONS LEAD

Liliana Giraldo G.* y Juan Carlos Moreno P.**

Recibido: 19/10/04 – Aceptado: 09/12/04

RESUMEN

Para un carbón activado comercial se determinan las cantidades de sitios ácidos y básicos totales con valores de 0,45 y 0,55 meqg⁻¹ respectivamente, la entalpía de inmersión en solución 0,1 M de NaOH con un valor de -15,26 Jg⁻¹, la entalpía de inmersión en solución 0,1 M de HCl con un resultado de -36,63 Jg⁻¹, y el punto de carga cero, PCZ, para un pH de 8,9. A partir de estos resultados se establece el carácter básico del sólido.

Se determina la isoterma de adsorción a 298 K del carbón activado en soluciones de Pb²⁺, y se obtiene una capacidad de adsorción de alrededor de 40 mg g⁻¹, para la máxima adsorción.

Se determinan las entalpías de inmersión del carbón activado en soluciones acuosas de Pb²⁺, de diferente concentración, en un rango de 10 a 120 mg L⁻¹ y se

obtiene valores para las entalpías de inmersión en un rango de 5,12 a 48,7 Jg⁻¹.

Se estudia la superficie del carbón activado por microscopía electrónica de barrido antes y después de la adsorción del plomo, lo que permite observar la colocación del metal sobre el sólido.

Palabras clave: Adsorción de plomo, isoterma de adsorción, calorimetría de inmersión, microscopía de barrido electrónico, contaminación por iones, termogramas.

ABSTRACT

In a commercial activated carbon the total amounts of basic and acidic sites were determined. The values are 0.45 and 0.55 meqg⁻¹. The immersion enthalpies in 0.1 NaOH and in 0.1N HCl were -15.26 Jg⁻¹ and -36.63 Jg⁻¹ respectively and the zero

* Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. Correo electrónico: lgiraldogu@unal.edu.co

** Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia. Correo electrónico: jumoreno@uniandes.edu.co

charge point, PCZ, at 8.9 pH. These results show the character basic of the solid.

The adsorption isotherm at 298K of the activated carbon in Pb^{+2} solutions was determined. The adsorption capacity is around $40mg\ g^{-1}$ for the maximum adsorption. Immersion enthalpies of activated carbon in aqueous solutions of Pb^{+2} in concentrations in the range from 10 to $120\ mg\ L^{-1}$ were measured. The values obtained are in the range from 5.12 to $48.7\ Jg^{-1}$.

The activated carbon surface was studied using scanning electronic microscopy before and after the adsorption of Pb^{+2} which allows to observe the position of the metal on the solid.

Key words: Adsorption of lead, adsorption isotherms, immersion calorimetry, scanning electron microscopy, ions by contamination, thermograms.

INTRODUCCIÓN

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, en la década de los setenta, estableció una lista con contaminantes orgánicos e inorgánicos que se encuentran presentes en aguas residuales y que constituyen en un peligro para la salud humana; en la lista se incluyen los siguientes metales: antimonio, arsénico, berilio, cadmio, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel, selenio, plata, talio y zinc. Algunos de los procesos que se usan en la remoción de metales desde solución acuosa son el intercambio iónico con resinas poliméricas y zeolitas naturales, la adsorción, la ósmosis inversa, la precipitación química, la filtración, la electrólisis y la flotación (1).

Los usos industriales de los metales pesados son variados, en particular el plomo se usa en diversos tipos de industrias y actividades; las más importantes son las industrias de baterías, pigmentos para pinturas, alfarería y productos químicos. El plomo también se utiliza en las industrias de productos de acero, elementos para protección contra radiaciones y la construcción de tuberías (2, 3).

La contaminación del agua por plomo se origina por sus sales solubles en agua y, a pesar de que todos los compuestos de plomo son tóxicos en diferente medida, los más tóxicos son los compuestos orgánicos (4).

La adsorción de metales pesados sobre carbón activado se usa exitosamente en el tratamiento de aguas residuales y se considera una buena técnica para eliminar compuestos orgánicos no biodegradables y tóxicos presentes en soluciones acuosas. El área superficial, la estructura porosa, la naturaleza química del carbón activado y la formación de complejos sobre la superficie del carbón juegan un papel importante en el proceso de adsorción de metales provenientes de soluciones acuosas (5).

La escogencia de un carbón activado para la remoción de metales pesados depende de su capacidad de adsorción, que está relacionada con las características del material que se han descrito anteriormente. Para esto conviene conocer las interacciones energéticas que se presentan entre el carbón activado y la solución acuosa que se pone en contacto con él, ya que la adsorción del metal desde la solución presenta una marcada influencia del solvente, que también ocupa los sitios

disponibles para la adsorción sobre la superficie del sólido; como consecuencia de esto los componentes de una solución alcanzan un equilibrio en el que intervienen en conjunto con el sólido.

En este trabajo se utiliza un carbón activado comercial, sobre el cual se realiza la adsorción de Pb^{2+} desde solución acuosa y se determina la entalpía de inmersión de dicho sólido en soluciones acuosas de plomo de diferente concentración, que constituye un resultado interesante porque establece el grado de interacción de la superficie con la solución; como la adsorción depende de las características químicas de la superficie, se determinan entonces la acidez y basicidad total de la superficie del carbón activado, la entalpía de inmersión del sólido en soluciones de ácido y base y su punto de carga cero. La adsorción del metal se verifica mediante microscopía electrónica de barrido.

METODOLOGÍA

El carbón activado utilizado es un producto comercial de marca Polytrade de referencia CA119, cuyas características generales suministradas por el fabricante se resumen en la Tabla 1.

1. Determinación de los sitios ácidos y básicos

La acidez y la basicidad total del carbón activado se determinan por el método de Boehm (6). Se pesan aproximadamente 1,000 g de carbón activado, Polytrade CA19 por duplicado, una cantidad se utiliza para determinar sitios ácidos y otra para sitios básicos. La primera cantidad de carbón activado se coloca en un frasco

Tabla 1. Características generales del carbón activado Polytrade CA119

Característica	Información
Precursor	Cáscara de coco
Presentación	Granular
Humedad	8,10%
Densidad aparente	0,49 g mL ⁻¹
Contenido de cenizas	9,82%
Número de yodo	916 mgg ⁻¹
Área superficial	950 m ² g ⁻¹

de vidrio con tapa esmerilada con 50,0 mL de hidróxido de sodio, NaOH, 0,1 N, y la segunda cantidad se coloca en un recipiente con 50,0 mL de ácido clorhídrico, HCl, 0,1N. Las soluciones se tapan, se dejan a temperatura constante de 25,0 °C, durante 5 días y se agitan por lo menos dos veces por día de manera manual. Una vez pasados los 5 días se toman muestras de 10,0 mL de cada una de las soluciones y cada una se titula con la solución estándar de hidróxido de sodio o ácido clorhídrico según sea el caso, midiendo durante la titulación el pH de la solución con un pH meter CG 840B Schott.

2. Determinación del punto de carga cero (PCZ). Método de titulación de masas

Para la determinación del punto de carga cero se lleva a cabo un procedimiento similar al presentado por Babic (7). El carbón activado se reduce a un tamaño de partícula de 45 m y se pesan cantidades en un rango de 0,010 a 0,600 g, cada una de las cuales se coloca en un frasco de vidrio de 50,0 mL. A cada una de las muestras se le agrega 10,0 mL de cloruro de sodio,

NaCl, 0,1 M. Los frascos se tapan y se dejan en agitación a temperatura constante de 25,0 °C durante 48 horas, para que las cargas del carbón se equilibren. Pasadas las 48 horas se mide el pH de cada una de las soluciones con un pH meter CG 840B Schott.

3. Obtención de las isotermas de adsorción de Pb^{2+} desde solución acuosa

La concentración del ión Pb^{2+} en solución acuosa se determina por espectrofotometría de absorción atómica en un equipo Perkin Elmer AAnalyst 300 provisto con el software AA Win Lab Analyst. Para obtener la curva de calibración se prepara una solución inicial de 1000 mg L⁻¹ de $Pb(NO_3)_2$, reactivo analítico Carlo Erba 99,5 %, y a partir de ésta se obtienen por dilución con una solución de HNO_3 al 1 %, y soluciones del ión Pb^{2+} en un rango de 5 a 120 mg L⁻¹, a las cuales se les determina posteriormente la absorbancia. Las condiciones experimentales que se utilizan para la determinación de la absorbancia para la obtención de la curva de calibración y de las concentraciones de equilibrio después de la adsorción sobre el carbón activado se muestran en la Tabla 2.

Para determinar la curva de adsorción se colocan 0,5 g de carbón activado, Polytrade CA119, en frascos de vidrio y 100 mL de las respectivas soluciones acuosas de Pb^{2+} (10 a 120 mg L⁻¹), se debe realizar un ajuste del pH a 4, con solución de HNO_3 0,1M, durante el tiempo que dura la experimentación. Las muestras se agitan mecánicamente y se mantienen a una temperatura de $298 \pm 0,1$ K, por un periodo de aproximadamente 48 ho-

Tabla 2. Condiciones experimentales usadas en la técnica de absorción atómica en el análisis de soluciones de Pb^{2+}

Condición experimental	
Longitud de onda rango inferior (de 1 a 20 mg/L)	217,2 nm
Longitud de onda rango superior (de 40 a 120 mg/L)	205,3 nm
Ancho de celda	0,7 cm
Flujo de oxidante (aire)	10 L min ⁻¹
Flujo de fuel (acetileno)	2 L min ⁻¹
Blanco utilizado	Solución HNO_3 1 %

ras. Una vez transcurrido este tiempo, las soluciones se filtran y se toma una alícuota de 10 mL para analizar por espectrofotometría de absorción atómica.

4. Determinación del calor de inmersión

En este trabajo se realizan determinaciones del calor de inmersión del carbón activado en tres tipos de soluciones: NaOH 0,1 M para conocer la entalpía de interacción de los grupos superficiales ácidos, HCl 0,1 M para conocer la entalpía de interacción de los grupos superficiales básicos, y soluciones de Pb^{2+} en HNO_3 al 1 % para determinar la interacciones energéticas cuando el carbón activado está en contacto con soluciones con dicho metal. A continuación se hace una descripción general de la forma en que se llevan a cabo estas determinaciones.

Para determinar los calores de inmersión se usa un microcalorímetro de conducción de calor con una celda calorimétrica en acero inoxidable (8). Se colocan en la celda 30 mL de la solución que se va a utilizar, que se han mantenido en un termostato a 298 K; se pesa una muestra de carbón activado del orden de 0,500 g y se coloca dentro de la celda calorimétrica en una ampolleta 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 periodo de aproximadamente 15 minutos tomando lecturas de potencial cada 20 segundos; se procede a realizar el rompimiento de la ampolleta de vidrio, se registra el efecto térmico generado y se continúa con las lecturas de potencial por aproximadamente 15 minutos más, por último se calibra eléctricamente.

5. Microscopía de barrido electrónico

La superficie del carbón activado con y sin plomo se analiza por medio de un microscopio de barrido electrónico Leica S-420. El carbón con plomo adsorbido se prepara al realizar un experimento de adsorción y luego el carbón activado se remueve de la solución acuosa y se seca en una estufa a 383 K durante 24 horas. Las muestras de carbón con y sin plomo adsorbido se reducen a un tamaño de 0,147 mm y se colocan en el portamuestras. La celda se introduce en la cámara del microscopio donde se bombardea con un haz de electrones y las señales que

emite la muestra se recogen por el detector correspondiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como la química superficial de los carbones activados depende, en buena parte, de su contenido de heteroátomos, y éstos determinan la carga de la superficie, su hidrofobicidad, acidez total y basicidad total, y tales factores intervienen en la capacidad de adsorción del carbón activado (9), se ha cuantificado el contenido de grupos superficiales, la entalpía de inmersión del carbón en ácido y base, y se ha determinado el punto de carga cero, para relacionarlos con la adsorción desde soluciones acuosas.

En la Figura 1 se muestran las curvas de titulación de los sitios ácidos y básicos totales del carbón activado que permiten apreciar la interacción de la superficie con las soluciones de HCl y NaOH, a partir de las cuales se puede calcular la cantidad, expresada en miliequivalentes, de sitios ácidos y básicos del sólido.

La Figura 2 corresponde a termogramas típicos de los cuales se calcula el calor de inmersión del carbón activado en

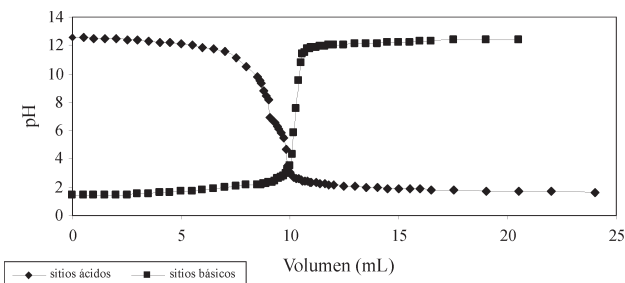


Figura 1. Titulación de sitios ácidos y básicos en el carbón activado.

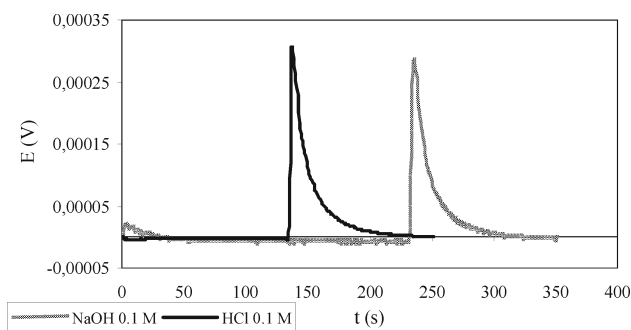


Figura 2. Termogramas de inmersión de carbón activado en soluciones de NaOH y HCl 0,1 M.

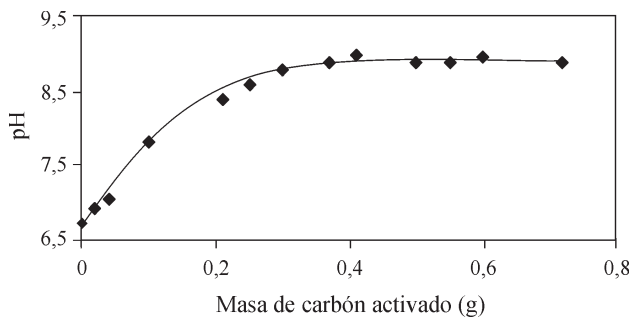


Figura 3. Punto de carga cero (PCZ).

soluciones de ácido y base; la curva en negro representa el pico generado por la inmersión del carbón activado en la solución de HCl 0,1 M, y la curva en gris el efecto que se produce al realizar la inmersión en solución de NaOH 0,1 M. La entalpía de inmersión es proporcional al área bajo la curva de los picos que para

los dos casos examinados es exotérmica, y está relacionada con la cantidad de grupos presentes en la superficie, tal como se verifica por López-Ramón et al. (10).

La carga superficial puede determinarse por métodos electrocinéticos o por valoraciones másicas, como se ha realizado en este trabajo; con el último método se mide la carga superficial total que es nula en el pH que se denomina punto de carga cero, (PCZ). La Figura 3 representa la curva obtenida para la titulación másica y de ésta se obtiene el pH en el punto de carga cero, que se encuentra en la gráfica cuando el valor de pH se hace constante.

En la Tabla 3 se resumen los resultados obtenidos en las anteriores determinaciones, los que hacen parte de la caracterización del carbón activado utilizado; en ésta se presentan los sitios ácidos y básicos totales en meqg⁻¹, la entalpía de inmersión, ΔHinm, en NaOH y HCl 0,1 M en Jg⁻¹, y el pH en el punto de carga cero (PZC).

Tabla 3. Características superficiales del carbón activado

Carbón activado Polytrade CA119				
Sitios ácidos totales (meqg ⁻¹)	Sitios básicos totales (meqg ⁻¹)	ΔHinm en NaOH 0,1 M (Jg ⁻¹)	ΔHinm en HCl 0,1 M (Jg ⁻¹)	PCZ
0,45	0,55	-15,26	-36,63	8,9

Como se puede observar de los resultados de la Tabla 3, el carbón activado Polytrade CA119 presenta un carácter básico que se manifiesta en un valor mayor de $0,55 \text{ meqg}^{-1}$ de sitios básicos totales y de la entalpía de inmersión del carbón activado en solución de $\text{HCl } 0,1 \text{ M}$; de igual forma, el pH obtenido en el punto de carga cero (PCZ) es básico, lo que significa que cuando el pH de la solución que está en contacto con el carbón activado es menor que el PCZ, la carga superficial es en término medio positiva, mientras que si el pH de la solución es mayor al PCZ, la carga del carbón es en término medio negativa.

Los resultados anteriores indican que el carbón activado presenta características básicas, por lo que se clasifica como un carbón activado tipo H. La carga superficial positiva, asociada con la basicidad del sólido, se atribuye a la presencia de zonas con abundancia de electrones en

las capas grafénicas que actúan como bases de Lewis (9).

En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos para la adsorción de Pb^{2+} sobre el carbón activado y para las entalpías de inmersión del carbón activado en soluciones acuosas de Pb^{2+} de diferentes concentraciones, tales determinaciones se realizan a 298 K . En la Tabla 4 se presentan la concentración de equilibrio en la adsorción, C_e , en mg L^{-1} ; la cantidad adsorbida de Pb^{2+} en un gramo de carbón activado, X , en mg g^{-1} ; la concentración de las soluciones de Pb^{2+} en las que se realizan las inmersiones del carbón activado en mg L^{-1} y la entalpía de inmersión, ΔH_{inm} , en Jg^{-1} .

En la Figura 4 se muestra la curva obtenida para la adsorción de Pb^{2+} en el carbón activado comercial Polytrade CA119 a 298 K , y se obtiene un valor para la ad-

Tabla 4. Determinación de la capacidad de adsorción y de la entalpía de inmersión de carbón activado en soluciones acuosas de Pb^{2+} a 298 K

Isoterma de adsorción		Entalpía de inmersión	
Concentración de equilibrio $C_e(\text{mg L}^{-1})$	Cantidad de Pb^{2+} adsorbida. $X(\text{mg g}^{-1})$	Concentración de la solución de inmersión (mg L^{-1})	ΔH_{inm} (Jg^{-1})
8,90	4,10	10	-5,12
16,8	8,30	20	-7,08
27,2	25,6	30	-9,05
36,4	24,8	40	-7,22
47,8	32,3	50	-17,1
52,3	39,5	60	-20,1
66,7	36,3	70	-34,1
77,7	39,2	80	-35,2
85,2	40,4	90	-42,3
95,8	40,5	100	-46,3
117	40,3	120	-48,7

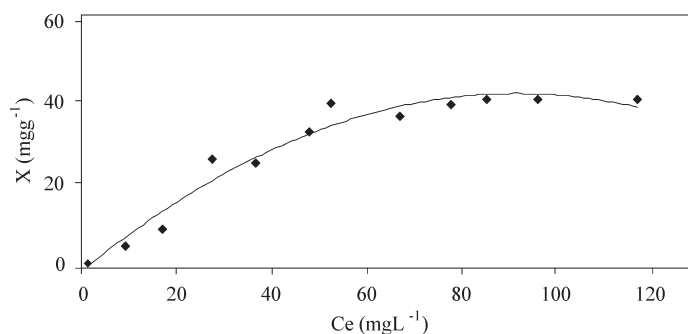


Figura 4. Adsorción de Pb²⁺ sobre carbón activado.

sorción máxima de alrededor de 40 mg de Pb²⁺ por gramo de carbón activado, la cual está influenciada por el pH de la solución acuosa y la carga superficial del sólido. Al contacto con una solución con un pH de 4, como el usado en este trabajo, el carbón activado adquiere una carga positiva que influye en la adsorción del Pb²⁺ al ejercer una mutua repulsión. El pH de la solución se mantiene en 4 para conservar la especie Pb²⁺ en la solución, y el resultado obtenido es comparable con la adsorción de este metal en materiales carbonosos y condiciones similares (11).

Las calorimetrías de inmersión se realizan en las mismas condiciones de temperatura y pH que la isoterma de adsorción y se obtienen valores para las entalpías de inmersión crecientes en función de la concentración y de carácter exotérmico. La Figura 5 muestra la curva de la entalpía de inmersión en función de la concentración de la solución acuosa de Pb²⁺, en ésta se observa que a

concentraciones bajas se obtienen valores de entalpía menores, que crecen en la región intermedia de concentración y tienden a mantenerse a las concentraciones más altas, en el rango de concentración estudiado. En la Figura 6 se muestra la relación entre la entalpía de

inmersión y la capacidad de adsorción para soluciones de la misma concentración de Pb²⁺; en la figura se observa que cuando la adsorción es baja se obtienen entalpías de inmersión menores que cuando la adsorción es mayor, lo cual coincide con que a mayor adsorción es mayor la interacción entre el sólido y el líquido (12).

Las Figuras 5 y 6 son resultados interesantes desde el punto de vista de la interacción que tiene lugar entre el carbón activado y la solución acuosa de Pb²⁺ y que establece la heterogeneidad en la superficie del sólido. Se observa cómo a menor adsorción del metal la entalpía de inmer-

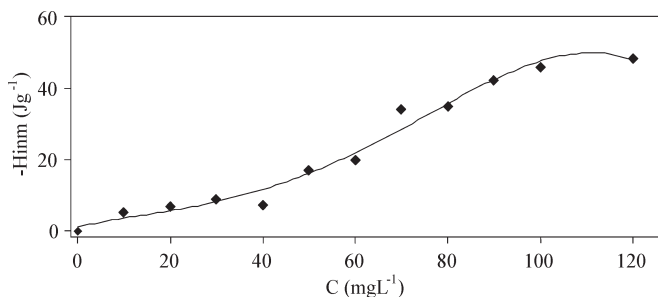


Figura 5. Entalpía de inmersión de carbón activado en soluciones acuosas de Pb²⁺

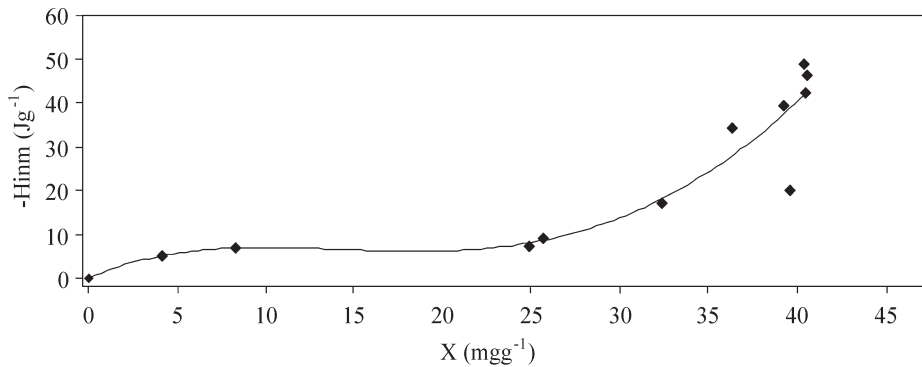


Figura 6. Relación entre la capacidad de adsorción y la entalpía de inmersión.

sión presenta valores bajos, es decir, que la interacción es menor y está influenciada por la presencia de agua en el medio, porque la superficie del sólido y el adsorbato, Pb^{2+} que se analiza, tienen la misma carga y la cantidad disponible en el medio acuoso es menor.

Por último, en las Figuras 7 y 8 se muestran los resultados obtenidos por microscopía de barrido electrónico; en la primera fotografía se muestra la superficie del carbón activado en la que se aprecian características morfológicas de la su-

perficie sin Pb^{2+} adsorbido, y la Figura 8 muestra la fotografía con Pb^{2+} adsorbido. En esta última se identifica el plomo adsorbido en la superficie del carbón activado señalado con una flecha, y se observa una amplia área que contiene posibles sitios de adsorción donde solamente existen unos cuantos depósitos de plomo, con lo cual se confirma la heterogeneidad de la superficie.

CONCLUSIONES

Se utiliza un carbón activado comercial de marca Polytrade CA119, para estudiar

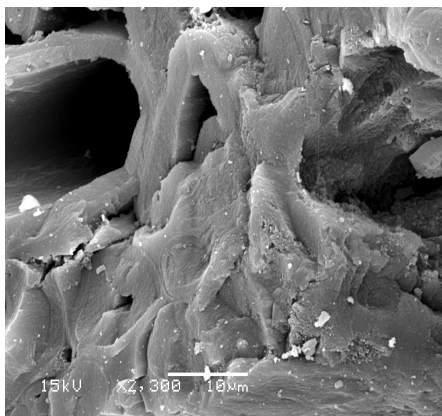


Figura 7. Fotografía de microscopía de barrido electrónico de la superficie del carbón activado Polytrade CA119.

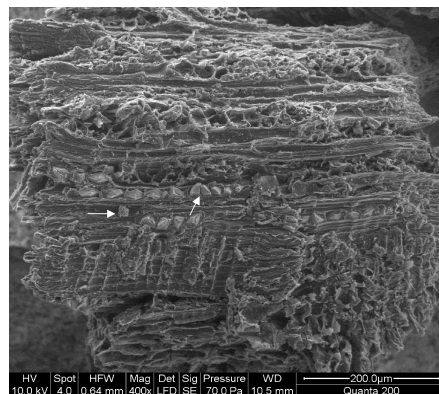


Figura 8. Fotografía de microscopía de barrido electrónico de la superficie del carbón activado Polytrade CA119 con Pb^{2+} adsorbido.

la adsorción y la entalpía de inmersión en soluciones de Pb^{2+} . Se analiza el contenido de acidez y basicidad total con valores de 0,45 y 0,55 meqg⁻¹ respectivamente; las entalpías de inmersión de dicho carbón activado en soluciones ácidas y básicas indican que se presenta una mayor interacción en solución ácida y el punto de carga cero (PCZ) se determina por el método de titulación de masas, que se presenta para un valor de pH de 8,9. De los resultados anteriores se establece la característica básica del carbón utilizado, la cual influye en la capacidad de absorción.

Se lleva a cabo la adsorción de soluciones acuosas de Pb^{2+} en carbón activado y se obtienen la isoterma de adsorción y las entalpías de inmersión a 298 K, con una capacidad de adsorción máxima de alrededor de 40, y valores para las entalpías de inmersión en un rango de 5,12 a 48,7 Jg⁻¹ para el rango de concentraciones que se examina. Estos resultados y las fotografías de microscopía de barrido electrónico muestran la heterogeneidad de la superficie.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Convenio Marco entre la Universidad de los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al Acta de Acuerdo entre los Departamentos de Química de las dos universidades.

BIBLIOGRAFÍA

1. Leyva Ramos, R. (2002). Eliminación de compuestos inorgánicos y metales pesados en aguas. II Jornadas Iberoamericanas sobre Adsorbentes y Catalizadores para la Protección Ambiental. Santa Cruz de la Sierra, Bolivia.
2. Galvao A. C.; Corey, G. (1989). Serie Vigilancia 8. Plomo. Organización Mundial de la Salud: México.
3. Groffman A.; Peterson S.; Brookins D. (1992). Removing lead from wastewater using zeolite. *Water Environ. & Tech.* **30** (1): 54-59.
4. McGuire M. J.; Suffet I. H. (1983). Treatment of water by granular activated carbon. Ed. American Chemical Society: Washington D.C., pp. 29-33.
5. Ferro-García, M. A.; Rivera-Utrilla, J.; Rodríguez-Gordillo, J.; Bautista-Toledo I. (1988). Adsorption of zinc, cadmium and copper on activated carbons obtained from agricultural products. *Carbon.* **26** (3): 363-373.
6. Boehm H. P. (1966). Advances in Catalysis. Eley, D. D. H. Pines, P. B. Weisz (eds.), Academic Press: New York, p. 192.
7. Babic, B. M.; Milonjic, S. M.; Polovina, M. J.; Kaludierovic, B. V. (1999). Point zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon.* **37**, 477-481
8. Giraldo, L.; Moreno, J. C.; Huertas, J. I. (2002). Heats Conduction Micro-Calorimeter With Metallic Reaction Cells. *Instrumentation Science & Technology.* **30** (2): 177-186.
9. Radovic, L. R.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J. (2000). Car-

- bon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. In *Chemistry and Physics of Carbon. A Serie of Advances*, Ed Marcel Dekker: New York, pp. 293-297.
10. López-Ramón, M.; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marin, F. (1999). On the Characterization of Acidic and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques. *Carbon*. **37**, 1215-1221.
 11. Macías-García, A.; Valenzuela-Calahorro, C.; Espinosa-Mansilla, A.; Bernalte-García, A.; Gómez-Serrano, V. (2004). Adsorption of Pb^{2+} in aqueous solution by SO_2 treated activated carbon. *Carbon*. **42**, 1755-1764.
 12. Silvestre-Albero, J.; Gómez, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. (2001). Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. *Colloids and surfaces A*. **187**, 151-165.