



L'Activation d'un Charbon à Base de Noyaux de Jujubes et Application à l'Environnement. Adsorption d'un Colorant de Textile

Mounir Daoud^{#1}, Oumessaad Benturki^{#2}

[#] *Laboratoire d'Etude Physico-chimique des Matériaux et Application à l'Environnement. Faculté de Chimie.
USTHB BP 32 El-Alias, 16111, Bab Ezzouar. Alger, Algérie*

¹da.mounir@hotmail.fr

²oum_saad@yahoo.fr

Résumé — Les noyaux de jujubes ou bien petit jujube provient de la variété appelée « *Zizyphus jujuba* » (nommé NEBKA) dont l'abondance est importante dans notre pays et dont l'usage se limite souvent à la consommation alimentaire et médicinale pour ses vertus thérapeutiques, a été utilisé comme précurseur pour la fabrication du charbon actif en utilisant l'acide phosphorique (H_3PO_4) pour l'activation chimique. La caractérisation physique (porosité et surface) a été déterminée par l'adsorption de l'azote gazeux à 77 K (BET), a montré la présence de mésopores ($V_{més0} / V_{tot} (\%) = 96,90\%$), ainsi que l'analyse par microscopie électronique à balayage MEB a révélée la présence d'une large surface spécifique de $1720,7 \text{ m}^2/\text{g}$. La caractérisation chimique (fonction de surface), a été réalisée par le dosage de Boehm et le pH au point de charge nulle (pH_{PZC}), a confirmé le caractère acide du matériau. Le charbon actif obtenu (NJAP) ainsi qu'un charbon actif commercial (CAC), ont fait l'objet d'une application au milieu aqueux pour des tests d'élimination d'un colorant (ionique) utilisé dans l'industrie de textile, Rouge S-MAX préparés synthétiquement. Plusieurs paramètres ont été étudiés afin d'optimiser les conditions idéales pour une bonne adsorption du polluant étudié; notamment, la cinétique d'adsorption, l'effet de la concentration initiale et l'effet du pH de la solution examinée. Les résultats ont été adaptés aux modèles cinétiques et aux isothermes d'adsorption. La cinétique d'adsorption a été bien décrite par le modèle du pseudo second ordre. Les isothermes d'adsorption simulées sont très correctement décrites par les modèles de Langmuir et Freundlich. La capacité ultime d'adsorption atteinte est de : $121,95 \text{ mg/g}$ pour l'adsorption du Rouge S-MAX par NJAP. Donc, on peut conclure que cette étude a démontrée que les noyaux de jujube activés chimiquement peuvent être utilisés comme nouvel adsorbant pour le traitement des eaux contaminées par les colorants textiles.

Mots clés — Charbon Actif, Adsorption, Colorant, Isotherme, Effet du pH.

I. INTRODUCTION

Le développement considérable des activités industrielles permettant de répondre aux besoins de notre société, s'accompagne inévitablement d'un accroissement important des rejets polluants. De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [1, 2]. En outre, la majorité de ces colorants ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place un procédé de traitement adapté et intégrant une unité de décoloration.

L'adsorption est l'un des procédés de traitements. Il est largement reconnu que l'adsorption de polluants sur charbon actif synthétisé à partir des déchets végétaux est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation.

Le travail présenté dans ce document s'appuie sur le traitement d'un rejet textile par l'adsorption sur charbon actif issue d'une biomasse lignocellulosique, les noyaux de jujube sauvage (NEBKA), dont l'abondance est importante dans notre pays et dont l'usage se limite souvent à la consommation alimentaire. Cette étude porte sur la fabrication et la comparaison de la capacité d'adsorption d'un charbon actif, préparé à partir de ce déchet végétal. Les différentes méthodes utilisées sont : la pyrolyse, l'activation chimique par l'acide phosphorique (voix sèche) [3, 4, 5-8]. La texture poreuse de charbon obtenu a été caractérisée par adsorption d'azote gazeux à 77 K (BET) et analyse par microscopie électronique à balayage (MEB). Nous avons aussi fait appel au dosage de Boehm et au pH au point de charge nulle (pH_{PZC}). Le charbon actif obtenu (NJAP) caractérisé ainsi qu'un charbon actif commercial (CAC), ont fait l'objet d'une application au milieu aqueux pour des tests



Le 3^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables

The 3rd International Seminar on New and Renewable Energies

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa – Algérie 13 et 14 Octobre 2014



d'éliminations de colorant de textile Rouge S-MAX. L'analyse est réalisée en mode statistique (discontinu) par mesure à la spectroscopie de masse UV/visible. L'isotherme d'adsorption a été étudiée, selon les modèles de Langmuir et Freundlich, ainsi que les constantes des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich.

II. EXPERIMENTAL

A. Préparation des Echantillons

Les noyaux de jujubes ont été lavés avec de l'eau distillée, puis séché à l'étuve à 110 °C pendant 24 heures. Ils sont ensuite broyés et tamisés pour ne retenir que la fraction comprise entre 0,5 et 1,0 mm ; les grains retenus sont imprégnés par une masse de H₃PO₄ en solution aqueuse, pour un rapport de 1 : 3 à raison d'une durée de 48 heures, puis la pyrolyse s'effectue à 475°C pendant 2 heures sous atmosphère d'azote.

Après refroidissement sous courant d'azote, on procède au lavage par l'eau distillée bouillante sous reflux pour une durée de 3 heures, ensuite avec de l'eau distillée bouillante, d'une manière à éliminer toutes traces d'acide phosphorique, suivi d'une série de mesures de pH. Le processus continu jusqu'à ce que le pH de l'eau filtrée soit compris entre 6 et 7. Enfin, cet échantillon de série NJAP doit être séché à 110°C pendant 24 heures.

B. Caractérisation de la Texture Poreuse

La surface spécifique des charbons actifs est généralement déterminée par la méthode élaborée par Brunauer, Hemmet et Teller communément appelée méthode BET [9]. Dans notre cas, la détermination de la surface spécifique, le volume microporeux ainsi que les dimensions et la distribution des pores ont été évalué à partir de différents isotherme adsorption- désorption d'azote à 77 K. Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un appareil micromeritics ASAP 2010.

Le volume poreux total est déterminé par la quantité adsorbée d'azote à P/P0 = 0,95. Le volume microporeux est déterminé par l'application du modèle de Dubinin – Radushkevich à l'isotherme d'adsorption.

C. Caractérisation Chimique

La méthode de Boehm [10] a été utilisée pour déterminer la composition des charbons actifs en groupement de surface acides ou basiques. Des solutions de concentration de 0,1 N de bases fortes de NaHCO₃, Na₂CO₃ et NaOH ont été préparées. Ainsi que pour neutraliser les groupements basiques on a utilisé une solution de concentration 0,1 N de HCl.

Pour chaque échantillon, une masse de 0,5 g est mise en suspension dans 25 mL de solutions préparés et maintenues en agitation constante dans un bain thermostaté à 25°C pendant 24h. Après filtration, les solutions sont ensuite dosées par HCl ou NaOH de concentration 0.05 N. Le nombre de site des divers fonctions acides est calculé en considérant que NaHCO₃ neutralise les groupes carboxyliques, Na₂CO₃ neutralise les groupes carboxyliques et les groupes lactones et NaOH neutralise les groupes carboxyliques, lactones et phénoliques. Le nombre de sites basique est calculé à partir de la quantité de HCl qui a réagit avec le charbon.

Le pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) a été déterminé pour les deux charbons actifs. Une solution de chlorure de sodium NaCl 0.1 N a été d'abord préparée, une masse de 0,1g de chaque charbon actif est mise en contact avec un volume de 50 mL de NaCl préparé. Ensuite, laissées 24 heures sous agitation à 25 °C, chaque échantillon est filtré et accompagné d'une mesure de pH. Les mêmes étapes ont été procédées lors de l'ajout d'une masse de chaque charbon actif (5, 10, 15 et 20%). Le pH pour lequel il n'y a pas eu d'évolution après contact avec le charbon correspond au pH au point de charge nulle.

La solution de colorant Rouge S-MAX a été préparée en utilisant de l'eau distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption, nous avons préparé des volumes importants d'un litre de solution de colorant aux concentrations suivantes : 10, 50 et 100 mg/L, suivit d'une agitation.

D. Isotherme d'Adsorption

Pour l'adsorption en milieu aqueux nous avons choisi le colorant Rouge S-MAX dont les caractéristiques sont regroupées dans le TABLEAU 1 :

TABLEAU 1
QUELQUES CARACTERISTIQUES DU COLORANT ETUDIE

Colorant	Rouge S-MAX
Structure	
Formule chimique	C ₂₂ H ₁₄ N ₄ Na ₂ O ₇ S ₂
Masse molaire (g/mol)	556,79
Longueur d'onde λ _{max} (nm)	509



L'adsorption du colorant ionique sur les charbons actifs NJAP et CAC a été effectuée en série, une masse de 50 mg des échantillons des charbons actifs sont mis en suspension dans des solutions de 50 mL de Rouge S-MAX de concentration initiale C_0 (10, 50 et 100 mg/L). La série d'erenmeyers est disposée sur un agitateur mécanique multipostes à 25°C pendant un temps de contact qui varie entre 5 minutes et 24 heures maximum. Le charbon actif est ensuite séparé par filtration sur un papier filtre. Les concentrations en colorant résiduel C_e , sont déterminées sur les filtrats par spectrophotométrie (UV/ JASCO 630) à 509 nm et la quantité adsorbée calculée en utilisant l'équation (1).

La concentration en produit organique est donnée par la loi de Beer Lambert, à partir d'une courbe d'étalonnage. La quantité du colorant adsorbée à l'équilibre est calculée à l'aide de l'équation (1):

$$Q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

Avec :

Q_e : Quantité d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;
 C_0 : Concentration initiale d'adsorbant (mg/L) ;
 C_e : Concentration d'adsorbant à l'équilibre (mg/L) ;
 V : Volume de la solution de l'adsorbant (mL) ;
 m : Masse du charbon actif soit l'adsorbant (mg).

Pour étudier le pouvoir adsorbant de nos échantillons, nous avons appliqué les modèles de Langmuir et de Freundlich.

1) Modèle de Langmuir

Un modèle très répandu est basé sur des hypothèses réactionnelles [11]. Le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée Q_{max} liée à un nombre limité de sites d'adsorption (couche monomoléculaire). Les isothermes d'adsorption du colorant Rouge S-MAX sur les charbons actifs examinés, sont décrites suivant le modèle de Langmuir selon l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

C_e (mg/L) : Concentration de l'adsorbant à l'équilibre ;
 Q_e (mg/L) : Quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant ;
 Q_0 (mg/L) : Capacité maximum d'adsorption ;
 K_L : Constante d'équilibre.

La transformé linéaire de Langmuir utilisé est la suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 + K_L} + \frac{1}{Q_0} C_e \quad (3)$$

2) Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est décrite par l'équation suivante 4 :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Q_e : Quantité des phénols adsorbée par un gramme d'adsorbant (mg/L) ;
 C_e : Concentration des solutions phénoliques à l'équilibre (mg/L) ;
 K_F et $1/n$: constantes de Freundlich associés respectivement à la capacité d'adsorption (L/g) et à l'affinité de l'adsorption.

Pour cette théorie [12] l'adsorption est rétablie par la formation des multicouches de l'adsorbant sur la surface de l'adsorbant. La forme logarithmique donne une équation linéaire :

$$\text{Log} Q_e = \text{Log} K_F + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e \quad (5)$$

A partir des valeurs expérimentales de C_e et Q_e , nous avons calculé au moyen de la régression linéaire, les valeurs de K_F et n . Les valeurs des constantes ainsi que les coefficients de corrélation.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

A. Caractérisation Texturales des Echantillons

Les isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K sur le charbon actif issu des noyaux de jujubes et charbon actif commercial CAC, sont présentées sur la figure 1 et les propriétés poreuses sont données dans le TABLEAU 2.

L'isotherme de CAC est typique des matériaux microporeux (type I) où le remplissage des micropores peut se produire par le remplissage primaire à pression relative P/P_0 très faible [13]. Néanmoins, pour le charbon actif NJAP, le plateau n'est pas clairement atteint, ce qui indique un élargissement des pores. Ce type d'isotherme montre une boucle d'hystérésis de type H4, indiquant la présence simultanée de micropores et mésopores. Cela est confirmé par les résultats présentés dans le TABLEAU 2.

D'après les résultats illustrés dans le TABLEAU 2, nous remarquons que pour les deux échantillons examinés, les valeurs des surfaces spécifiques ainsi que les volumes poreux associés sont variables, le charbon actif NJAP est mésoporeux ($V_{mésopore} / V_{tot} (\%) = 96,90 \%$), alors que le charbon actif commercial CAC est microporeux ($V_{micropore} / V_{tot} (\%) = 8,20 \%$).



**Le 3^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et
Renouvelables**
**The 3rd International Seminar on New and Renewable
Energies**

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa - Algérie 13 et 14 Octobre 2014



On constate que l'agent activant influe sur la porosité du matériau.

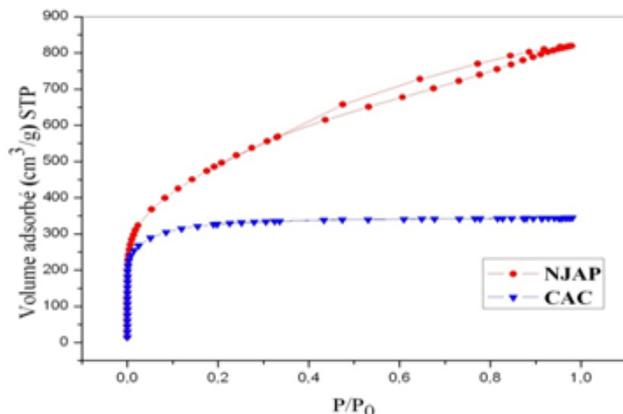


Figure 1 Isothermes à l'azote à 77 K des deux charbons utilisés

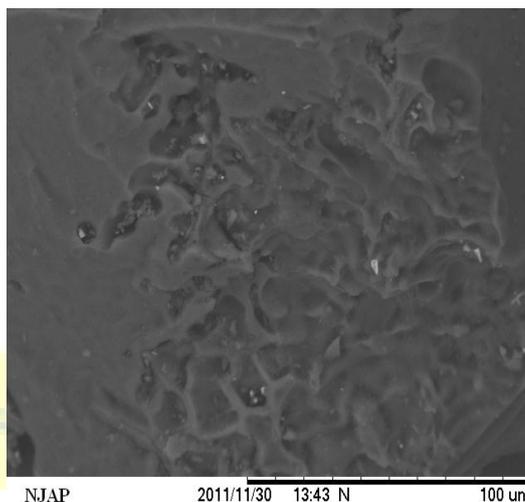


Figure 2 Clichés du MEB de charbon actif NJAP

TABLEAU 2
CARACTERISTIQUES DES CHARBONS NJAP ET CAC PAR
L'ADSORPTION A L'AZOTE GAZEUX.

Charbon Actif	S _{BET} (m ² /g)	V _{tot} (cm ³ /g)	V _{micro} /V _{tot} (%)	V _{méso} /V _{tot} (%)
NJAP	1720,70	1,26	3,10	96,90
CAC	1009,54	0,53	68,20	31,80

Les images de la microscopie électronique à balayage de la surface de charbons actif NJAP montrent une surface relativement hétérogène, ainsi que la présence de cavités, qui résultent de la réaction de l'agent activant sur la surface du charbon actif (voir la figure 2).

En revanche, il faut noter que les clichés obtenus montrent seulement les cavités de la surface et les ouvertures externes des macropores.

B. Caractérisation Chimique

Les résultats obtenus (TABLEAU 3) montrent que le charbon actif NJAP présente une surface de groupements fonctionnels à caractère acide (total basique = 0,93 meq/g) attribué à la nature de l'agent chimique imprégné. La basicité de l'échantillon, est due partiellement à l'oxygène libre des sites basiques de Lewis qui est souvent attribué aux électrons π des plans graphitiques [14,15]. Concernant les fonctions acides, les groupements phénols sont les plus nombreux pour le charbon NJAP, et qui a un caractère basique.

TABLEAU 3
GROUPEMENTS CHIMIQUES DE SURFACE DE CHARBON ACTIF NJAP

Groupements chimiques de surface (meq/g)			
Acide	Carboxyliques	0,33	1,43
	Lactones	0,78	
	Phénoliques	0,32	
Basiques			0,08

Les valeurs des pH_{pzc} obtenues (TABLEAU 4) permettent de déterminer le caractère acide ou basique d'un charbon actif et de connaître, selon le pH de la solution, sa charge nette de surface. Le charbon actif NJAP présente une surface de groupements fonctionnels à caractère acide (total acide = 1,43 meq/g) spécifiquement lactone, ceci est attribué au mode d'activation chimique par l'acide phosphorique, alors que le charbon actif CAC présente une surface basiques qui libère



**Le 3^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et
Renouvelables**
**The 3rd International Seminar on New and Renewable
Energies**

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa - Algérie 13 et 14 Octobre 2014



des ions OH⁻. Le pH_{PZC} du charbon actif CAC est basique très proche du milieu neutre. Donc, on peut dire qu'il se comporte comme acide, puis comme base (comportement amphotère) Par ailleurs, on constate que l'activation chimique par H₃PO₄ entraîne une diminution de la valeur de la charge nulle.

TABLEAU 4
VALEURS DE PH_{PZC} DES CHARBONS ACTIFS ETUDIE

Charbon actif	NJAP	CAC
pH _{PZC}	3,66	8,29

Comme prévu, on constate une certaine cohérence entre les valeurs de pH_{PZC} obtenus et les proportions en fonctions acides et basiques.

C. Isotherme d'Adsorption

Les résultats des isothermes d'adsorption du colorant sur les deux charbons actifs (NJAP et CAC) pour le même temps d'adsorption (24 heures) sont présentés sur la figure 3.

Les isothermes montrent dans les étapes initiales avec une plus haute inclinaison à faible concentration C_e et le Q_e évalué indiquent qu'initialement il y a nombreux sites accessibles aisément. Alors qu'un autre plateau est atteint dans les deux courbes qui indiquent finalement que l'adsorbant est saturé à ce niveau.

Selon la classification des isothermes d'adsorption de GILES [16,17], les isothermes sont de type L montrant une grande affinité entre le colorant examiné et le charbon mésoporeux NJAP par rapport au charbon actif microporeux CAC.

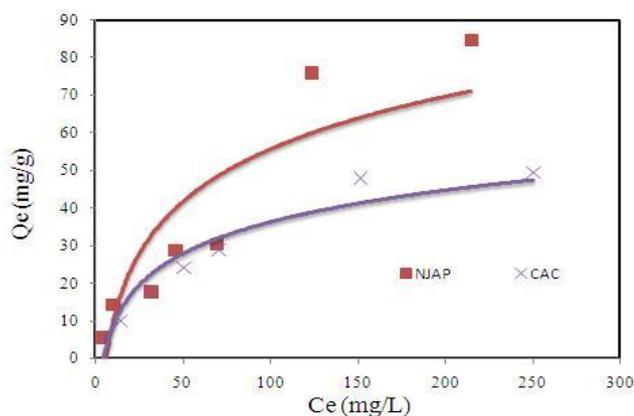


Figure 3 Isothermes d'adsorption de Rouge S-MAX (100 mg/L) par les charbons actifs

D. Modèles des Isothermes d'Adsorption

Les figures 4 et 5 représentent les transformées linéaires de Langmuir et Freundlich respectivement; d'après ces droites nous avons déduit les valeurs des capacités maximales et les valeurs des constantes d'adsorption déterminées dans les conditions expérimentales précitées.

1) Le modèle de Langmuir

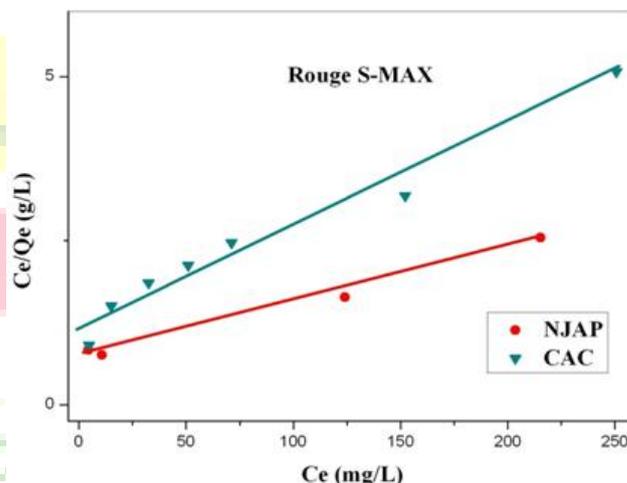


Figure 4 Transformées linéaires des isothermes d'adsorption de Langmuir

2) Modèle de Freundlich

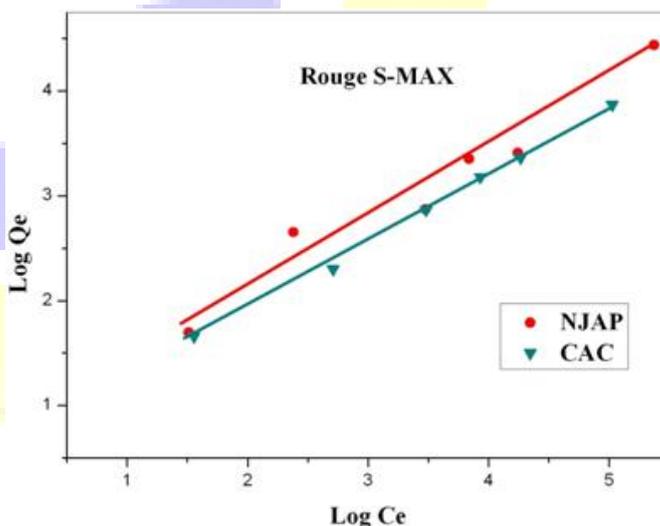


Figure 5 Transformées linéaires des isothermes d'adsorption de Freundlich



Le 3^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables

The 3rd International Seminar on New and Renewable Energies

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa - Algérie 13 et 14 Octobre 2014



Les valeurs de K_L , Q_0 , K_F et n , ainsi que les coefficients de corrélation sont regroupés dans le TABLEAU 5.

TABLEAU 5
CONSTANTE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DE LANGMUIR ET FREUNDLICH DE ROUGE S-MAX SUR LES CHARBONS ACTIFS

Charbon Actif		NJAP	CAC
Langmuir	Q_0 (mg/g)	121,95	32,05
	K_L (L/mg)	0,011	0,022
	R^2	0,99	0,99
Freundlich	n	1,44	2,05
	K_f (mg/g)	2,033	2,161
	R^2	0,95	0,93

Les résultats regroupés dans le TABLEAU 5, montrent que la capacité d'adsorption de Rouge S-MAX sur les deux charbons actifs est en fonction de la porosité de ces derniers. En effet la valeur de la capacité ultime Q_0 croit quand la surface spécifique du charbon actif augmente (l'ordre d'évolution suit la séquence NJAP > CAC). Donc, la différence observée sur les valeurs des capacités d'adsorption peut être attribuée à la texture de ces adsorbants. E.L. Grabowska et al [18] ont montré qu'il existe une corrélation entre la capacité d'adsorption de Langmuir et le degré de développement des mésopores.

Les coefficients de corrélation R^2 sont voisins de 1 pour les deux modèles; ceci montre que les deux modèles de Freundlich et Langmuir sont applicables pour les deux charbons actifs.

Les valeurs de n sont comprises entre 1 et 10, confirment que les matériaux carbonés utilisés ont une bonne affinité pour le colorant utilisé [19].

E. Effet de pH de la Solution

Le pH est un facteur important dans les études de l'adsorption du fait qu'il peut influencer le mécanisme d'adsorption. Nous avons présenté sur la figure 6 les variations de la quantité de colorant adsorbée en fonction de pH du milieu.

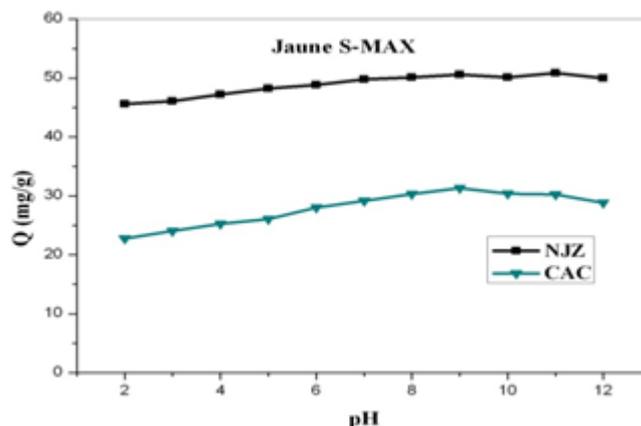


Figure 6 Variations de la quantité adsorbée du Rouge S-MAX (100 mg/L) en fonction du pH de milieu

Il a été établi que le caractère amphotère d'un charbon actif ne dépend pas seulement des fonctions de surface mais aussi de la valeur de son point de charge nulle (PZC) [20]. L'adsorption des molécules anionique est favorisée à $pH < pH_{PZC}$ [20].

L'adsorption du Rouge S-MAX (anionique) peut s'envisager par une interaction électrostatique entre le groupe sulfonique du colorant (négatif) et la charge positive du charbon (l'oxygène libre des sites basiques de Lewis) qui est peut-être renforcée par la polarité de la molécule de colorant (interaction entre dipôles permanents). Cette interaction diminue lorsque le pH augmente en tendant vers le pH_{PZC} du charbon car la charge de surface du charbon devient peu à peu nulle puis change alors de signe pour $pH > pH_{PZC}$. Dans ce cas, la diminution de l'adsorption s'explique par la répulsion électrostatique entre la molécule de colorant (négative) et la surface du charbon qui devient de plus en plus négative lorsque le pH devient basique [21-23].

IV. CONCLUSIONS

Les résultats déduits de cette étude montrent que :

- Le charbon actif étudié NJAP présente une grande capacité d'adsorption du Rouge S-MAX par rapport au charbon actif commercial CAC (Q_0 (mg/g) = 121,95; 32,05 respectivement).
- Les modèles de Langmuir et Freundlich sont applicables pour l'adsorption du polluant étudié.
- L'adsorption du Rouge S-MAX est favorisée en milieu acide ($pH > pH_{PZC}$).
- L'étude de la caractérisation du charbon actif NJAP par activation chimique au H_3PO_4 à 475 °C, conduit à des charbons mésoporeux, le rapport $S_{més}/S_{tot}$ (%) atteint 96,90 % et à une valeur de la surface



spécifique est égale à 1720,70 m²/g, par rapport au charbon actif CAC qui possède une texture microporeuse ($V_{\text{micro}}/V_{\text{tot}}$ (%) = 68.20 %) et une surface spécifique de 1009.54 m²/g.

REFERENCES

- [1] T. Rana, S. Gupta, D. Kumar, S. Sharma, M. Rana, VS . Rathore, M.J. Pereira ; *J. Environ. Toxicol. Pharmacol.* 18 (1), 1-7, 2004.
- [2] M. Ali, T.R. Sreerishnan ; *J. Adv. Environ. Res.* 5 (2), 175-196, 2001.
- [3] W. H. Lee, P.J. Reucroft ; *J. Carbon.* 37(1), 15, 1999.
- [4] O.S. Benturki, A. Donnot, S. Molina, A. Merlin, F. Addoun ; *J. Mat.Cat.Env.* 7, 463, 2009.
- [5] P. Le Cloirec, E. Subrenat, C. E .Brasquet ; *J. Energy. Fuels.* 1, 331, 1997.
- [6] A. Masivayam, K. Kadirvelu ; *J. Carbon.* 37(1), 179, 1999.
- [7] J. Avom, J. Ketcha Mbadcam, C. Noubactep, P.Germain ; *J. Carbon.*, 35 (3), 365, 1997.
- [8] A. Aygun, S. Yenisooy-Karakas, I. Duman ; *J. Micropor. Mesopor. Mats.* 66, 189, 2003.
- [9] S. Brunauer, P.H, Emmett, E. Teller, *J. Amer, Chem, Soc.* 60, 309, 1938.
- [10] M. Jagtoyen, M. Thwaites, J. Stencil, B. Mc.Enaney, F. Derbyshire; *J. Carbon*, 30, 1089, 1992.
- [11] I.Langmuir; *J.the American Chemical Society*, 40, 1361, 1916.
- [12] H. M. F.Freundlich; *J. of Physical Chemistry*, 57A, 385, 1906.
- [13] F. Rouquerol, *J. Rouquerol, K.Sing; Academic Press*, London, 1999.
- [14] N. Wibowo, L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji; *J. Hazardous Materials*, 146, 237, 2007.
- [15] M. C. Almazán-Almazán, M. Pérez-Mendoza, M. Domingo-García, I. Fernández- Morales, del Rey-Bueno, A. García-Rodríguez, F.J.López-Garzón; *J. Carbon*, 45, 1777, 2007.
- [16] C.H .Giles, D .Smith, A. Huitson; *J. Colloid Int, Sci*, 47, 755, 1974.
- [17] C.H .Giles, A.P .Dsilva, I.A .Easton; *J. Colloid, Int, Sci*, 47, 766, 1974.
- [18] E.L.Grabowska, G.Z. Gryglewicz; *J. Dyes and Pigments*, 74, 34, 2007.
- [19] A. Aygeun, S. Yenisooy-Karakas, I. Duman; *Micropor. Mater*, 66, 189, 2003.
- [20] S. Wang, Z. H. Zhu, Anthony Coomes, F. Haghseresht, G. Q. Lu; *J. of Colloid and interface siente*, 284, 440, 2005.
- [21] P.C.C .Faria, J.J.M .Órfão, M.F.R .Pereira; *J. Wat, Res*, 38 (8), 2043, 2004.
- [22] M.F. R. Pereira, S.F. Soares, J. J.M. O' rfaõ, J.L. Figueiredo; *J. Carbon*, 41, 811, 2003.
- [23] J.J.M. Órfão, A.I.M. Silva, J.C.V. Pereira, S.A. Barata, I.M. Fonseca, P.C.C. Faria, M.F.R. Pereira; *J. Colloid and Interface Science*, 296, 480, 2006.