

Estimation de l'hétérogénéité d'un charbon actif oxydé à différentes températures à partir de l'adsorption des molécules sondes

S. Zeroual^{1*}, K. Guerfi¹, S. Hazourli^{1†} et C. Charnay²

¹ Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels
Département de Chimie, Faculté des Sciences
Université Badji Mokhtar, B.P. 12, Annaba, Algérie

² Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques,
UMR 5072, Université Montpellier II, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5.

(reçu le 23 Juin 2011 – accepté le 26 Décembre 2011)

Résumé - L'hétérogénéité de la surface de la poudre du charbon actif oxydée à différentes températures a été étudiée à partir des isothermes d'adsorption des surfactants chargés en solution aqueuse, tels que: le bromure benzyle diméthyle dodécyle ammonium (BDDAB) et le dodécyle sulfate de sodium (SDS) à 25 °C. Pour visualiser l'influence de l'oxydation thermique sur le caractère Hydrophile-Hydrophobe de la surface, différents échantillons de charbon ont été préalablement caractérisés: granulométrie, MEB, potentiel Zêta et adsorption de N₂. La détermination du caractère hydrophile-hydrophobe de la surface des échantillons est déduite de la quantité adsorbée des molécules sondes.

Abstract - The surface heterogeneity of the powder surface of activated carbon oxidized at different temperatures was examined using adsorption of charged surfactants in aqueous solution as: benzyl dimethyl dodecyl ammonium bromide (BDDAB) and sodium dodecyl sulfate (SDS) at 25 °C. In the order to study the influence of thermal oxidation upon hydrophilic-hydrophobic character of the surface, the different samples of carbon were previously characterized: granulometry, MES, potential Zeta and adsorption of N₂. The determination of hydrophilic-hydrophobic surface of the samples is inferred from the adsorbed amount of probes molecules.

Mots clés: Charbon actif - Oxydation thermique - Hétérogénéité de surface - Balance hydrophobe-hydrophile - Adsorption des molécules sondes.

1. INTRODUCTION

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse ou en phase gazeuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption, capacité liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité [1]. A cet effet, les charbons ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle de l'homme.

Parmi ceux-ci, les charbons actifs à pouvoir adsorbant très élevé, ont une place privilégiée dans la purification de l'eau [2], la décoloration des sucres [3], la récupération de solvants volatiles [4], la fixation de colorants et le traitement des gaz [5-7].

* zeroualsabrina@yahoo.fr

† hazourlisab@yahoo.fr

L'analyse précise des mécanismes d'adsorption à l'interface solide - liquide doit nécessairement prendre en compte l'hétérogénéité superficielle de charbon. La caractérisation des propriétés de surface de charbon actif et d'autres solides divisés est fondamentale [8].

Toutefois, il est bien connu que l'hétérogénéité d'une surface est causée par sa topologie et sa composition chimique. Cette hétérogénéité est un paramètre important pour l'interaction entre les minéraux de surface et les différentes molécules [9].

Actuellement, les concepts de l'hétérogénéité (hydrophilie / hydrophobie) sont réduits aux différentes interactions qui agissent entre les molécules, dispersion (Van der Waals de type London, Debye et Keesom), polaire (acide-base de Lewis), forces électrostatiques et browniennes. De ce point de vue, l'interaction entre la surface solide et les molécules de fluide (à l'exception de la dissolution du solide et des liaisons chimiques) apparaît comme un cas particulier des forces intermoléculaires.

L'hydrophilie d'une surface est en rapport avec son affinité pour l'eau, et de là avec sa capacité à former des liaisons hydrogène [10].

Plusieurs auteurs définissent l'hydrophobie comme une force répulsive entre les molécules non polaires et l'eau, appelée aussi effet hydrophobique [11, 12]. La classification de l'hydrophilie et l'hydrophobie des surfaces solides devrait être donc considérée comme approximative. La plupart des méthodes visant à étudier les propriétés de surface, telles que l'adsorption de gaz, la calorimétrie d'immersion, et la détermination des angles de contact.

Cependant, il n'y a pas une méthode standard pour déterminer la répartition hydrophile / hydrophobe de la surface d'un solide [13-15].

La composition chimique de charbon suggère un caractère hydrophobe, mais la dispersion de la poudre de charbon dans l'eau [16-18] montrent un caractère hydrophile bien prononcé due à l'existence des fonctions acido-basiques au niveau de sa surface.

Garnier (2007) a mis en évidence l'hétérogénéité de la surface du charbon à partir de la méthode chromatographique 'solide/liquide' et 'solide/gaz' [19].

La présente étude porte sur l'estimation de l'hétérogénéité d'un charbon actif d'origine végétal oxydé à différentes températures en basant sur une méthode alternative consiste à l'étude de l'adsorption des tensions actifs ioniques: le benzyle diméthyle dodécyl ammonium bromide (BDDAB) et le dodécyle sulfate de sodium (SDS).

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 Matériels

Solides. Les échantillons de charbons (C_1 , C_2 et C_3) ont été préparés dans notre laboratoire à base de noyaux de dattes ; matériau lignio-cellulosique provenant de sud Algérien dont l'abondance est signalée. Le mode d'obtention des charbons C_1 , C_2 et C_3 est résumé dans le **Tableau 1**.

L'analyse élémentaire des différents échantillons (**Tableau 2**) a été effectuée au laboratoire de l'entreprise Arcelor Mittal / Annaba, en utilisant la méthode des silicates. Elle montre effectivement la présence de certains oxydes, tels que: Na, Mg, alumine, etc. On remarque cependant, que le taux de carbone est suffisamment élevé que ce soit pour la carbonisation ou l'activation.

Tableau 1: Mode d'obtention des charbons

Dénomination	C ₁	C ₂	C ₃
Température de carbonisation (°C)	600	600	600
Durée de carbonisation (h)	1	1	1
Température d'oxydation (°C)	-	800	1000
Durée d'oxydation (h)	-	1	1

Tableau 2: Analyse élémentaire des charbons fabriqués

Elément	Teneur (%)		
	C ₁	C ₂	C ₃
Carbone	85,09	86,13	87,11
Soufre	0,05	0,04	0,04
SiO ₂	0,14	0,19	0,09
Al ₂ O ₃	1,11	0,78	0,69
Fe ₂ O ₃	0,05	0,05	0,06
CaO	0,70	0,51	0,60
MnO	0,61	0,69	0,05

Les résultats de la caractérisation (**Tableau 3**) montrent que quelque soit le charbon activé à 800 ou à 1000 °C, le pH de la suspension est basique avec des valeurs négatives du potentiel Zêta. C'est un signe de la possibilité de la présence des groupements fonctionnels oxygénés [16, 17 et 20].

Globalement, les résultats de caractéristiques physico-chimiques, importants pour contribuer à l'explication de processus d'adsorption, montrent que le charbon fabriqué soit carbonisé seulement ou oxydé à deux températures choisies 800 et 1000 °C. Ils présentent des caractéristiques physico-chimiques et structurales acceptables, en accord avec ceux qui sont trouvés dans la littérature [1, 18].

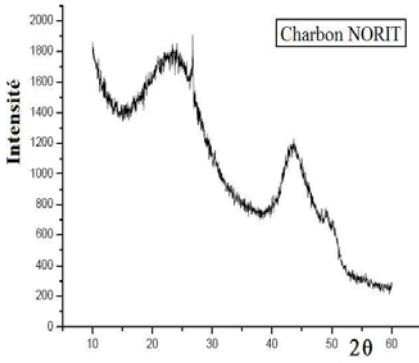
Tableau 3: Quelques caractéristiques physico-chimiques des charbons

Dénomination du charbon	C ₁	C ₂	C ₃
Surface B.E.T. (m ² /g)	280	390	600
Diamètre de particule (µm)	80	80	80
Z Potentiel zêta (mV)	-23,7	-22,9	-20,2
pH de la dispersion de charbon	5,81	8,42	9,05
Taux d'humidité (%)	9,17	5,75	2,88
Taux de cendres (%)	7,14	7,21	8,67

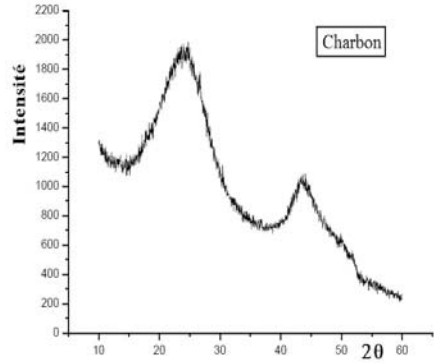
Le diffractogramme de Rayons X (Fig. 1), qui a été enregistré pour la poudre de charbon C₃ à l'aide d'un goniomètre Philips équipé d'une anticathode de Cu K α , qui nous a permis d'observer qu'après une oxydation poussée, le charbon fabriqué conserve sa structure, comme le montre la comparaison de son diffractogramme avec celui de charbon actif commercialisé 'NORIT'.

La morphologie des particules des charbons étudiés a été observée par microscopie électronique à balayage 'MEB' 'JOELJEM 100B' possédant un accessoire de balayage (ASID) et un analyseur EDAX. D'après la figure 2, on ne remarque pas une différence

significative entre le C₁ et C₂, contrairement à C₃ où on observe un aspect tourmenté de la surface avec l'existence de macro fractures, on peut tirer que la structure est affecté par l'oxydation thermique à haute température. Il est clair qu'aux agrandissements pratiqués, les micropores et les mésopores, ne pourront être mis en évidence.

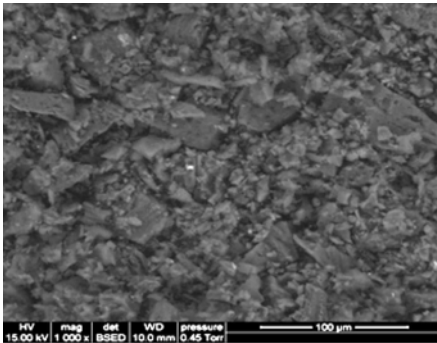


a- Charbon actif commercialisé Norit

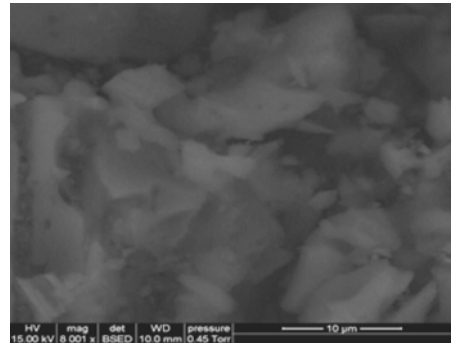


b- Charbon actif de noyaux de dattes

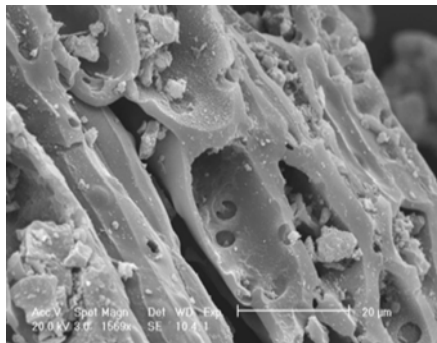
Fig. 1: Diffraction de Rayons X par la poudre de charbon oxydé



C₁



C₂



C₃

Fig. 2: Morphologie des particules des charbons C₁, C₂ et C₃

Surfactant. L'estimation de l'hétérogénéité de nos charbons a été déterminée en utilisant deux types de tensioactifs ioniques:

- le premier est de type cationique, le bromure benzyle diméthyle dodécyle ammonium (BDDAB). C'est un produit Fluka (pureté 99 %). Sa tête polaire est un ammonium quaternaire avec un contre ion bromure et sa queue hydrophobe est une chaîne alkyle constituée de 12 atomes de carbone: $C_6H_5-CH_2-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25}, Br^-$.

- Le second est anionique, dodécyle sulfate de sodium (SDS), provenant de chez Biochima (pureté 99 %): $C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le **Tableau 4**.

Tableau 4: Caractéristiques physico-chimiques des deux tensio-actifs [4]

Paramètres	BDDAB	SDS
Poids moléculaire (g/mol)	384	288
Concentration micellaire critique (CMC à 25 °C, (mol/kg))	$5,36 \times 10^{-3}$	$8,5 \times 10^{-3}$
Aire occupée par une molécule De tensio-actifs à 25 °C (Å^2)	71	47

2.2 Méthodes

Traitement d'oxydation. Les échantillons de charbons sont broyés, tamisés à 80 μm , puis séchés à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures. Leur refroidissement est effectué dans un dessiccateur. On introduit une masse de 100 g de charbon 'selon le cas' dans un litre de HCl 1N, on agite le mélange à l'aide d'un agitateur aimanté pendant 24 heures en nettoyant de temps en temps le barreau magnétique. Le mélange est filtré sur un verre fritté.

Le substrat récupéré est ramené à pH 7 avec une solution de NaOH 1N, puis filtré et lavé une seconde fois avec l'eau bidistillée, puis le solide subit un séchage pendant 24 heures dans une étuve à une température entre 105 et 110 °C, ensuite, les poudres de charbon sont mises dans un four à moufle pour subir le traitement thermique d'oxydation.

Cette dernière est bien prononcée dans le cas des hautes températures. Nous avons appliqué un traitement thermique d'oxydation à deux températures : 800 et 1000 °C pendant 1 heure 'temps optimisé'. Enfin le charbon fabriqué est refroidi.

Isotherme d'adsorption. Une série de solution de tensioactifs aux concentrations désirées est préparée. La masse de solide utilisée est de 0.5 g pour 20 g de solution. Ces solutions sont ensuite placées sous agitation à 25 °C pendant 24 heures.

Une fois l'équilibre atteint, on sépare le surnageant par centrifugation, la détermination de la concentration des ions tensioactifs dans le surnageant à l'équilibre est effectuée par spectrophotométrie à une longueur $\lambda_{\text{max}} = 262,5 \text{ nm}$ pour le BDDAB et par le dosage de carbone total (Shimadzu TOC 5000) pour le SDS.

La quantité adsorbée de toutes les espèces chimiques est déterminée par la méthode de reste. Elle consiste à mesurer la différence de la concentration initiale et à l'équilibre après adsorption. La quantité est calculée par la relation suivante:

$$\Gamma = m_{\text{SV}} \times (C_0 - C_e) / m \quad (1)$$

C_0 , C_e sont respectivement la concentration initiale et d'équilibre de tensioactif, (mol/kg). m_{sv} est la masse de solvant, (kg). m est la masse de solide (g). Γ représente le nombre de moles adsorbées, (mol/g).

La dépendance $\Gamma = f(C_e)$ représente l'isotherme d'adsorption.

La surface hydrophile des particules peut être déterminée à partir de la quantité de BDDAB adsorbée à partir de la relation suivante:

$$S_{\text{hydrophile}} = \Gamma_{\text{max}} \times N \times s \quad (2)$$

Γ_{max} : Valeur limite d'adsorption, N : Nombre d'Avogadro, s : Aire occupée par une molécule de tensioactif (\AA^2).

On peut aussi calculer la surface hydrophobe sur laquelle les molécules tensioactives sont adsorbées selon la relation suivante:

$$S_{\text{hydrophobe}} = n_{\text{agrégat}} \times \sigma_{\text{agrégat}} \quad (3)$$

n est le nombre d'agrégation. Pour une micelle sphérique de SDS dans une solution aqueuse, il est égal à 60 monomères, le nombre de la surface d'agrégation est supposé égal à la moitié du nombre d'agrégation [11]. Les agrégats adsorbés sont supposés être demi-circulaires, ce qui nous donne:

$$\sigma_{\text{agrégat}} = (\pi \times r^2) = 10 \text{ nm}^2 \quad (4)$$

r est le diamètre de la molécule du SDS, il est d'environ 1,8 nm [11].

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les isothermes d'adsorption des agents de surface sur les différents échantillons de charbon à 25 °C sont illustrées par les figures 4 et 5 suivantes:

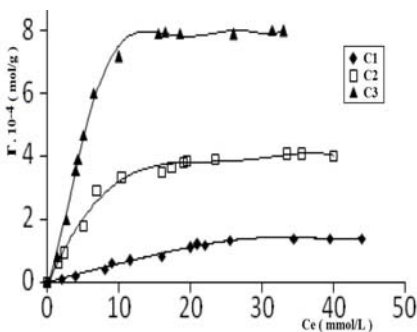


Fig. 3: Isothermes d'adsorption de BDDAB sur différents échantillons de charbon à 25°C et pH libre

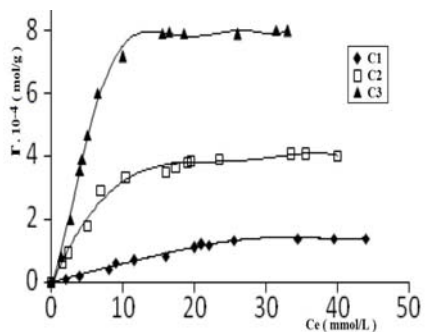


Fig. 4: Isothermes d'adsorption de SDS sur différents échantillons de charbon à 25°C et pH libre

L'ensemble de ces isothermes présente une allure de type Langmuir, quel que soit le charbon étudié. Aux faibles concentrations d'équilibre en soluté, les ions tensioactifs

s'adsorbent individuellement, cette adsorption résulte des forces électrostatiques attractives entre les ions tensioactifs et les sites chargés de solide.

Au fur et à mesure que la concentration de tensioactif augmente, l'adsorption augmente aussi, ceci est dû à l'association des ions tensioactifs entre eux, il y a donc dans cette région la conjugaison de deux types d'interactions. Les attractions électrostatiques entre les têtes ioniques et la surface chargée du solide et les interactions hydrophobes entre les queues hydrocarbonées [20, 21].

Aux alentours de CMC 'concentration micellaire critique', c'est l'atténuation de la pente de l'isotherme qui conduit au degré ultime d'agrégation. Ceci s'explique par le fait que les sites les plus favorables sont remplis et l'équilibre entre la surface et la solution est atteint.

Afin de mieux visualiser l'évolution des fractions hydrophile et/ ou hydrophobe de la surface de charbon en fonction du traitement subi, nous avons calculé la quantité adsorbée des tensioactifs. Les résultats obtenus sont consignés dans les **Tableaux 5 et 6**.

Tableau 5: Détermination de la fraction de surface hydrophile des particules des charbons

Solide	S _{BET} m ² /g	Γ _{max} µmole/g	S _{hydrophile} m ² /g	% de surface hydrophile/S _{BET}
C ₁	280	139	50,23	17,93
C ₂	350	402	145,27	41,50
C ₃	565	789	285,12	50,46

Tableau 6: Détermination de la fraction de surface hydrophobe des particules des charbons

Solide	S _{BET} m ² /g	Γ _{max} µmole/g	S _{hydrophobe} m ² /g	% de surface hydrophobe/S _{BET}
C ₁	280	270	54,20	19,35
C ₂	350	346	69,46	19,84
C ₃	565	820	164,62	29,13

Les isothermes d'adsorption de tension actif cationique à 25 °C (Fig. 3), montrent une augmentation de la quantité de BDDAB adsorbée par unité de surface de 17 à 50 % selon l'échantillon considéré. La surface des particules devient alors plus hydrophile avec l'augmentation de la température d'oxydation.

En analysant l'évolution de la surface B.E.T., on constate une bonne corrélation proportionnelle entre celle-ci et la température de traitement. Ceci permet d'expliquer que durant le processus d'activation, nous avons chassé la majeure partie de l'hydrogène et de l'oxygène, sous forme de CO, CO₂ et principalement d'H₂O, et le produit ainsi obtenu se trouve plus riche en carbone.

Pour l'estimation de la fraction de surface hydrophobe des différents échantillons, à partir des isothermes d'adsorption de tensioactif anionique SDS à 25 °C (Fig. 4), nous constatons que le charbon traité à basse température 'C₁' apparaît moins efficace dans la rétention du SDS avec un changement de l'allure de la courbe.

Ce changement a pour origine de la formation d'une monocouche de SDS sur la surface hydrophobe pour des valeurs de la quantité adsorbée varient entre 100 et 180 $\mu\text{mole}/\text{m}^2$.

D'une manière générale, les résultats illustrés par le **Tableau 7** montrent que la somme des deux fractions hydrophobes et hydrophiles est inférieure à la surface B.E.T. mais, en réalité, cette somme devrait être égale à S_{BET} .

Si l'on admet que cette surévaluation est de l'ordre de 20 %, les résultats obtenus reflètent bien la réalité de partage de surface B.E.T. en surface hydrophile et hydrophobe.

La littérature donne une estimation d'erreur de l'ordre de 10 % à 20 % [22]. Dans notre cas, nous avons calculé une erreur de l'ordre de 20 %, pour le charbon C_3 , contrairement aux deux autres charbons C_1 et C_2 où l'erreur dépasse cette valeur.

Tableau 7: Comparaison de deux fractions de surface (hydrophile/hydrophobe) déterminées par les encombrements moléculaires par rapport à la surface B.E.T.

Solide	S_{BET} m^2/g	$S_{\text{hydrophile}}$ m^2/g	$S_{\text{hydrophobe}}$ m^2/g	Somme ($S_{\text{phile}} + S_{\text{phobe}}$) m^2/g	$(\sum S/S_{\text{BET}})$ $\times 100\%$
C_1	280	50,23	54,20	104,43	37,29
C_2	350	145,27	69,46	214,73	61,35
C_3	565	285,12	164,62	449,74	79,6

La grandeur de l'erreur relative peut s'expliquer par le fait que l'encombrement des molécules sondes peut être différent d'une surface à l'autre, ainsi que le changement de la qualité physico chimique de charbon après traitement thermique qui est bien corrélée avec la température. Le maximum d'adsorption est réalisé pour le charbon ' C_3 ', il est égal à 820 $\mu\text{mole}/\text{g}$.

En effet, la réaction d'oxydation est un procédé qui se fait à une température élevée, de manière à produire un matériau poreux de masse inférieure. D'après certains auteurs, l'augmentation de la température d'activation provoque un développement prononcé de la mésoporosité au détriment de la microporosité, et entraîne une augmentation du volume poreux [23, 24]. Ce qui confirme la mise en structure et texture de notre matériau de départ [25].

Le phénomène d'adsorption sur le charbon actif, généralement commence par une adsorption sur ces sites et les molécules adsorbées deviennent à leur tour des sites d'adsorption secondaires, ce qui entraîne la formation d'agrégats de molécules sondes qui se connectent entre eux et entraîne le remplissage des micropores [26].

4. CONCLUSION

En commun avec d'autres solides divisés, le charbon actif d'origine végétale présente une hétérogénéité polaire et non polaire de surface liée à sa structure. L'adsorption de tensioactifs cationiques et anioniques sur le charbon actif oxydé à différentes températures a été appliquée pour déterminer la balance hydrophile / hydrophobe 'HLB'.

L'adsorption de surfactant cationique se produit par l'interaction électrostatique entre les charges positives de BDDAB et les sites chargés négativement de la surface du charbon. Il est aussi démontré que l'adsorption de tensioactif anionique SDS se produit essentiellement par le biais d'interactions dispersives entre les chaînes hydrocarbonées non polaires de la molécule et la surface hydrophobe du matériau.

La somme des surfaces hydrophile et hydrophobe du charbon obtenue avec les agents de surface est proche de la valeur de la surface déterminée par la méthode de B.E.T.

Aussi cette étude a confirmée que le caractère hydrophile de la surface de charbon est beaucoup plus influencé par l'augmentation de la température d'oxydation.

En tenant compte des différents résultats obtenus, on peut dire que cette étude nous donne une bonne approximation de l'état physico-chimique de surface de charbon en termes d'hétérogénéité.

REMERCIEMENTS

Le collectif des chercheurs du Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels de l'Université de Annaba, remercie vivement Mr C. Charnay, Maître de Conférences à l'Université de Montpellier II, France, pour nous avoir associé à cet effort de recherche et pour nous avoir donné les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.

REFERENCES

- [1] J. Avom, 'Préparation et Etude Physicochimique de Charbons de Rafles de Régimes de Palmes', Thèse de Doctorat de 3^{ème} Cycle, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé-Cameroun, 1982.
- [2] M. Zarrouki, 'Etude de l'Adsorption dans un Système Liquide-Solide: Solution d'Ion Dicyanoaurate-Charbon Actif', Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne-France, 1990.
- [3] W.H. Lee and P.J. Reucroft, 'Vapor Adsorption on Coal-and Wood-Based Chemically Activated Carbons (II) Adsorption of Organic Vapors', Carbon, Vol. 37, N°1, pp. 15 - 20, 1999.
- [4] W.H. Lee and P.J. Reucroft, 'Vapor Adsorption on Coal-and Wood-Based Chemically Activated Carbons (III) NH₃ and H₂S Adsorption in the Low Relative Pressure Range', Carbon, Vol. 37, N°1, pp. 21 - 26, 1999.
- [5] C. Namasivayam and K. Kadirvelu, 'Uptake of Mercury (II) from Wastewater by Activated Carbon from an Unwanted Agricultural Solid By-Product: Coir-Pith', Carbon, Vol. 37, N°1, pp. 79 - 84, 1999.
- [6] J. Avom, J. Ketch-Mbadcam, C. Noubactep and P. Germain, 'Adsorption of Methylene Blue from an Aqueous Solution on to Activated Carbons from Palm-Tree Cobs', Carbon, Vol. 35, N°3, pp. 365 - 369, 1997.
- [7] A. Houas, I. Bakir, M. Ksibi et E. Elaloui, 'Etude de l'Elimination du Bleu de Méthylène dans l'Eau par le Charbon Actif Commercial CECA 40', Journal de Chimie-Physique et de Physico-Chimie Biologique, Vol. 96, N°3, pp. 479 - 486, 1999.
- [8] M. Drach, L. Lajtar, J.N. Michalek, W. Rudzinski and J. Zajak, 'Adsorption of Cationic Surfactants on Hydrophilic Silica: Effects of Surface Energetic Heterogeneity', Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 145, N°1, pp. 243 - 261, 1998.

- [9] C. Charnay, S. Lagerge and S. Partyka, 'Assessment of the Surface Heterogeneity of Talc Materials', *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 233, N°2, pp. 250 - 258, 2000.
- [10] A.W. Adamson, '*Physical Chemistry of Surface*', Wiley, New York, Fifty Edition, 777 p., 1990.
- [11] J.N. Israelashvili, '*Intermolecular and Surface Forces*', 2nd Edition, Academic Press, London, 1991.
- [12] C. Tanford, '*The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*', Wiley, New York, 1973.
- [13] A.J. Groszek and S. Partyka, 'Measurements of Hydrophobic and Hydrophilic Surface Sites by Flow Microcalorimetry', *Langmuir*, Vol. 9, N°10, pp. 2721 – 2725, 1993.
- [14] V. Médout- Marère, A. El Ghzaoui, C. Charnay, J.M. Douillard, G. Chauveteau and S. Partyka, 'Surface Heterogeneity of Passively Oxidized Silicon Carbide Particles: Hydrophobic-Hydrophilic Partition', *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 223, N°2, pp. 205 - 214, 2000.
- [15] J.M. Cases, F. Villieras and L. J. Michat, 'Adsorption exchange and retention phenomena at the solid-aqueous solution interface', *Earth and Planetary Sciences*, Vol. 331, pp. 763 - 773, 2000.
- [16] J.S. Mattson, L. Lee, H.B.Jr. Mark, A.D.Jr. Walter and W.J.Jr. Weber, 'Surface Oxides of Activated Carbon: Internal Reflectance Spectroscopic Examination of Activated Sugar Carbons', *Journal Colloid and Interface Science*, Vol. 33, N°2, pp. 284 – 293, 1970.
- [17] B. Steenberg, '*Adsorption and Exchange of Ions on Activated Charcoal*', Almquist and Wiksells, Uppsala, Sweden, 1994.
- [18] E. Papirer, '*Application des Procédés d'Adsorption: Texture et Méthodes d'Analyse des Charbons Actifs*', Séminaire de Crutte, Mulhouse, 1981.
- [19] C. Garnier, T. Görner, F. Villieras, P. De Donato, M. Polakovic, J.L. Bersillon and L.J. Michot, 'Activated Carbon Surface Heterogeneity Seen by Parallel Probing by Inverse Liquid Chromatography at the Solid/Liquid Interface and by Gas Adsorption Analysis at the Solid/Gas Interface', *Carbon*, Vol. 45, N°2, pp. 240 - 247, 2007.
- [20] R. Zhang and P. Somasundaran, 'Advances in Adsorption of Surfactants and their Mixtures at Solid/Solution Interfaces', *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 123-126, pp. 213 - 229, 2006.
- [21] M.J. Rosen, '*Surfactants and Interfacial Phenomena*', 3rd Edition Wiley, Hoboken, NewYork, 2004.
- [22] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, '*Adsorption by Powders and Porous Solids*', Principles Methodology and Application, Academic Press, San Diego, 1999.
- [23] V.A. Carten et D.E. Weiss, *Revue, Pure Application, Chimie*, 1957.
- [24] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoekli, C. Moreno-Castilla and F. Carrasco- Marin, 'On the Characterization of Acidic and Basic Surface Sites an Carbons by Various Techniques', *Carbon*, Vol. 37, N°8, pp. 1215 – 1221, 1999.
- [25] J.S. Mattson and H.B.Jr. Mark, '*Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution*', Marcel Dekker, New York, pp. 64 – 68, 1971.
- [26] M.M. Dubinin and V.V. Sherpincky, *Carbon*, 1981.