表面酸性官能基の有無が活性炭の 鉛イオン吸着におよぼす影響

山中 慎也, 町田 基, 相川 正美*, 立本 英機

千葉大学大学院工学研究科 (〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1-33)

*木更津工業高等専門学校 (〒290-0041 千葉県木更津市清見台東2-11-1)

[平成19年12月17日受付, 平成20年 4 月14日受理]

Influence of Acidic Surface Factional Groups on Lead(II) ions Adsorption by Activated Carbons

Shinya YAMANAKA, Motoi MACHIDA, Masami AIKAWA* and Hideki TATSUMOTO

Graduate School of Engineering, Chiba University
(1-33 Yayoi, Inage, Chiba, Chiba 263-8522)

* Faculty of Science, Kisarazu College of Technology
(2-11-1 Kiyomidai-higashi, Kisarazu, Chiba 292-0041)

[Received December 17, 2007; Accepted April 14, 2008]

Summary

Influence of solution temperature and acidic surface factional groups on lead(II) ions adsorption onto activated carbons (ACs) were studied. ACs with no surface oxygen, OG-ACs were made by heating at 1273 K under helium flow, and those introduced acidic surface factional groups were prepared with nitric acid, Ox-ACs. The amount of proton released from carbon was measured after the lead(II) ions adsorption was completed. Adsorption of lead(II) ions onto OG-ACs were caused by electrostatic interaction between C π electrons on the graphene layer and lead(II) ions, whereas the adsorption onto Ox-ACs were took place by ion exchange. The thermodynamic parameters such as Gibbs free energy change (ΔG^0), enthalpy change (ΔH^0), and entropy change (ΔS^0) were calculated from van't Hoff plots. Adsorption onto OG-ACs resulted in spontaneous and exothermal process. Though the adsorption by Ox-ACs was also spontaneous from ΔG^0 , the ΔH^0 was nearly equal to zero because temperature dependence could not be observed for the adsorption onto oxidized carbons. The adsorption kinetics was examined using the Langmuir type rate equation, indicating that adsorption rate constants were greater for Ox-ACs than for OG-ACs. The adsorption kinetic constants were significantly enhanced with increasing solution temperature and/or decreasing in particle size, revealing that the rate determining step of adsorption onto Ox-ACs could be effectively shifted from inter-particle diffusion to collision between adsorbate and adsorption sites.

Key words: Adsorption, Activated carbon, Solution temperature, Particle size, Surface functional groups

1. はじめに

ここ数十年來、重金属イオンの無配慮な廃棄によって水源は汚染され、世界的な環境問題となっている¹⁾。重金属イオンは多くの有機物と異なり、水環境中で分解して最終的に消滅することはないので、水中の動植物を始めとする生態系にとって有害性が持続する²⁾。特に鉛イオンは、代表的な汚染物質の一つであり、蓄電池や塗料など様々な工場排水中に存在している³⁾。また、鉛製水道管から鉛イオンが水道水へ溶出するとも報告されている。日本においても、2003年より鉛の排出基準は、従来の0.05mg から WHO の指針と同等の0.01mg/ℓと厳しくなった⁴⁾。

これらの物質の除去手段として、吸着は経済的かつ簡便な方法であるため、世界中で広く研究されており、なかでも活性炭は、代表的な吸着剤の一つである。活性炭は、細孔が発達し表面積が広大であることから、有機物の吸着性能に非常に優れているが、重金属イオン吸着においても、これまで様々な報告がされている⁵⁻⁷⁾。活性炭の重金属イオンの吸着性能は水温や pH など溶液の条件だけでなく^{8,9)}、吸着剤の表面積や細孔構造、カルボキシル基やラクトン基などの表面酸性官能基、灰分の含有量や組成などにも依存する^{10,11)}。特に、酸性官能基は重要な要素であり、その存在の有無によって吸着機構は劇的に変化する¹²⁾。例えば、酸性官能基を炭素表面上に含まない活性炭(脱気活性炭)は、鉛イオンと炭素表面上の π 電子雲との静電的相互作用によって吸着する。一方、酸性官能基を炭素表面上に豊富に含む活性炭(酸化活性炭)では、カルボキシル基やラクトン基などの酸性官能基上で重金属イオンとイオン交換することで吸着する。

これら2つの活性炭を明確に比較検討した報告例は少なく、特に、熱力学的な観点から検討を試みたものはほとんどない。

また、ラングミュア型速度式を用いて吸着の律速段階も検討した。活性炭の吸着過程は、活性炭外表面境界内および活性炭細孔内における吸着質の拡散、そして、吸着質による吸着サイトへの衝突(吸着点衝突)に分けられる¹³⁾。これまで、吸着質の拡散過程を律速とした解析が多く報告されてきた。しかしながら、活性炭によるカドミウム吸着など、吸着点衝突の段階を律速とした例も一部報告されている¹⁴⁾。

本研究では、吸着サイトの異なる脱気および酸化活性炭の鉛吸着イオン性能を比較検討した。また、水溶液の温度が、それらの鉛吸着性能にどのような影響を及ぼすかを検討した。ギブス自由エネルギー変化 (ΔG^0)、エンタルピー変化 (ΔH^0) およびエントロピー変化 (ΔS^0) のような熱力学的な定数は、ファントホフプロットから算出した。吸着容量と吸着親和力は、ラングミュア型の

吸着等温式から算出した。さらに、吸着速度も、吸着点衝突の過程を律速段階と仮定したラングミュア型速度式を用いて評価した。吸着の律速段階は、吸着量の時間変化を実験値と予測値で比較することにより検討した。

2. 実験方法

2. 1 供試炭

市販の椰子殻活性炭(三菱化学カルゴン製/W10-30)を脱灰し、粉碎、脱気処理したものを脱気活性炭(OG-W10)とした。また、脱気活性炭を硝酸酸化処理したものを酸化活性炭(Ox-W10)とした。脱灰処理は活性炭に含まれる灰分を除去するために、1 mol/ℓの塩酸、次に濃フッ酸で洗浄した。その後、pH が一定になるまで蒸留水で煮沸洗浄した。脱灰した活性炭を乳鉢にてすり潰し、ふるいを用いて粒径を0.25~0.50mm(細粒, fine)、0.50~2.00mm(粗粒, coarse)の2種類を調製した。さらに、活性炭を高純度ヘリウム気流中1273 Kで1時間保持し熱処理することで、炭素表面上の酸性官能基を除去した。最後に、硝酸酸化処理として、脱気活性炭1gに対して7.5mol/ℓの硝酸を25mℓの割合で添加し、およそ363 Kで6時間加熱酸化した。その後、蒸留水で残った酸を煮沸洗浄し、383 Kで乾燥した後、623 Kで4時間焼成した。

2. 2 吸着質

鉛溶液は塩化鉛(関東化学製 試薬特級)を4.8mmol-Pb/ℓに調製し保存用水溶液とした。この溶液を純水で所定濃度に希釈し使用した。鉛イオン水溶液はpHが6.0以下の範囲で、全てPb²⁺として存在する。本実験においても、鉛イオン水溶液のpHは、5.5~6.0の非常に狭い範囲に収まったことから、pHの調整は行わなかった。

2. 3 比表面積測定

供試炭の比表面積および細孔分布を比表面積・細孔分布測定装置(Beckman Coulter 製 SA3100)を用いて測定した。供試炭100mgを測定用試験管に入れ573 Kで90分脱気後、液体窒素温度(77 K)における窒素吸脱着等温線からBET表面積および細孔径分布を得た。また、マイクロ孔表面積をt-plot法¹⁵⁾により算出した。

2. 4 表面官能基量測定

Boehm¹⁶⁾らの方法により、炭素表面上の酸性官能基(カルボキシル基、ラクトン基、フェノール性水酸基)および塩基性サイトを定量した。0.3gの吸着剤に対し、それぞれ0.1mol/ℓのNaHCO₃、Na₂CO₃、NaOHおよびHClを15mℓずつ加え、二日間振とうした。その後、溶液を5mℓ採取し、0.1mol/ℓ HClで中和滴定した。弱塩基

性溶液である NaHCO_3 はカルボキシル基のみと中和反応する。 Na_2CO_3 はカルボキシル基とラクトン基に、また、強塩基性の NaOH はカルボキシル基、ラクトン基およびフェノール性水酸基とそれぞれ中和反応する。従って、活性炭と接触後、3種の塩基性水溶液間では濃度変化量に差が生じる。中和滴定によりそれらの差を定量し各酸性官能基量を算出した。塩基性サイトについては塩酸により中和し、塩酸濃度変化から総塩基性サイト量を求めた。

2. 5 吸着実験

100mℓの共栓付き三角フラスコに鉛イオン水溶液25mℓを振とう恒温槽に入れた。水溶液が所定温度(298 K ~ 323 K)で安定した後、供試炭50mgを加え、100rpmで0.33~24時間振とうした。24時間振とうした溶液を吸着平衡に達したとみなした。その後、鉛水溶液の初濃度と最終濃度を、原子吸光光度計(リガク社製 novAA 300)にて測定し、その差から平衡吸着量を算出した。初濃度として、鉛イオン水溶液を0.06~0.72mmol/ℓの範囲に希釈して使用した。

3. 結果と考察

3. 1 活性炭の物性

2種の粒径に調整した脱気活性炭(OG-GAC)と酸化活性炭(Ox-GAC)のBET比表面積、細孔分布および表面官能器量をTable 1に示す。

脱気処理によって、カルボキシル基やラクトン基などの酸性官能基を、ほぼ完全に除去することができた。塩基性サイトは、主に炭素表面における π 電子雲に起因するものと思われる。

硝酸酸化処理によって、酸性官能基量が著しく増加したのに対し、塩基性サイトの量は減少した。カルボキシル基やラクトン基などの電子吸引基の増加によって、炭素表面上の π 電子密度が低下したためと思われる¹²⁾。

BET比表面積とマイクロ孔は10~20%程減少した。高温、高濃度の激しい硝酸処理によって、マイクロ孔が崩壊し、メソ孔へ拡張されたためと考えられる¹⁷⁾。

なお、粒径によるBET比表面積、細孔分布および表面官能器量の変化は認められず、その影響はなかったとした。

3. 2 吸着等温線

各温度における脱気および酸化活性炭の鉛吸着等温線を作成し、Fig. 1 および2に示した。温度の上昇に伴い、脱気活性炭の平衡吸着量は減少した。

一方、酸化活性炭の平衡吸着量は、温度を298 Kから323 Kに上げてほとんど変化しなかった。

次に、得られた結果を、以下に示すラングミュア型の吸着等温式に適用した¹⁸⁾。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{X_m K_e} + \frac{C_e}{X_m} \quad (1)$$

Q_e は平衡吸着量、 C_e は平衡濃度を表す。(1)式が成り立つとすると、縦軸に C_e/Q_e 、横軸に C_e をとると、良好な直線関係が得られる。この時鉛イオン吸着は、均一なサイトに単分子層吸着していると仮定できる。直線の傾きと切片から、 X_m および K_e を算出しTable 2に示した。 X_m および K_e はラングミュア定数と呼ばれ、それぞれ最大吸着容量、吸着親和力を表す。

脱気活性炭は、温度の上昇に伴い X_m および K_e がともに減少したのに対し、酸化活性炭のラングミュア定数は、温度に依存せずほぼ一定の値を示した。さらに、酸化活性炭の K_e は、脱気活性炭よりも明らかに大きな値を示した。これらのことより、脱気活性炭は酸化活性炭と吸着サイトが全く異なることが推測される。

なお、脱気活性炭および酸化活性炭ともに、粒径の違いによる K_e 、 X_m の明確な差は見られなかったため、吸着性能、特に吸着容量と吸着親和力に対する粒径の影響はないものとした。

Table 1 Properties of activated carbons

	OG-W10 (coarse)	OG-W10 (fine)	Ox-W10 (coarse)	Ox-W10 (fine)	OG-S60 (coarse)
Surface functional groups (mmol/g)					
Carboxylic groups	0.00	0.00	1.18	1.19	0.00
Lactonic groups	0.01	0.01	0.04	0.04	0.00
Phenolic groups	0.08	0.08	0.23	0.23	0.09
Total acidic groups (mmol/g)	0.09	0.09	1.45	1.46	0.09
Total basic groups/sites (mmol/g)	0.80	0.80	0.08	0.08	0.94
Surface area (m²/g)					
BET surface area	1026	977	806	823	1241
Micropore surface area	925	888	611	635	692
Meso & Macropore surface area	101	89	195	189	549

3. 3 鉛イオン吸着に伴うプロトンの放出

吸着に伴い溶液中へ放出されたプロトン量に対して、脱気および酸化活性炭の鉛イオン吸着量をプロットし、その結果を Fig. 3 に示した。プロトンの放出量は、鉛イオン水溶液の吸着前後における pH の差から算出した。鉛イオンを 2 価として考慮すると、活性炭の鉛イオン吸着量と水素イオン放出量の当量比がほぼ 1 : 1 となった。従って、酸化活性炭では、カドミウム吸着と同様に¹⁰⁾、酸性官能基のプロトンと鉛イオンとのイオン交換により吸着がおこると考えられる。

また、脱気活性炭では、プロトンの放出が認められなかったが、これについては、炭素表面の π 電子が、鉛イオンと静電的に相互作用して吸着がおこるためと考えられている¹⁰⁾。

Fig. 1 Isotherms for Pb(II) adsorption onto OG-W10 at various temperatures

3. 4 熱力学的定数の検討

水溶液の温度が、脱気および酸化活性炭の鉛吸着に及ぼす影響を検討するため、ギブス自由エネルギー変化 ΔG^0 、エンタルピー変化 ΔH^0 およびエントロピー変化 ΔS^0 のような熱力学定数を算出した。本来、熱力学的議論を行うためには、熱力学濃度 (mol/kg) を用いる必要があるが、本実験では鉛イオン溶液濃度が希薄であることから分析濃度 (mol/L) を使用しても、得られた熱力学定数の値にはほとんど影響を与えないとみなした。ギブス自由エネルギー変化 ΔG^0 は次の式で表される^{19,20)}。

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e \quad (2)$$

R は気体定数、 T は水溶液の温度である。また、 K_e はラングミュア定数を使用した。次に、エンタルピー変化 ΔH^0 とエントロピー変化 ΔS^0 を、次のファントホッフ式

Fig. 2 Isotherms for Pb(II) adsorption onto Ox-W10 at various temperatures

Table 2 Langmuir and kinetic parameters for adsorption of Pb(II) ion in aqueous solutions

	Temperature (K)	X_m (mmol/g)	K_e (ℓ/mmol)	k_{ADS} (ℓ/mmol・h)	k_{DES} (h ⁻¹)
OG-W10(coarse)	298	0.12	11.5	2.30	0.20
	308	0.09	9.1	-	-
	323	0.08	4.9	3.23	0.66
OG-W10(fine)	298	0.16	10.5	2.52	0.24
	308	0.09	9.1	-	-
	323	0.08	5.2	4.68	0.90
Ox-W10(coarse)	298	0.19	43.9	2.63	0.06
	308	0.19	46.1	-	-
	323	0.19	52.0	4.68	0.09
Ox-W10(fine)	298	0.19	54.3	10.3	0.19
	308	0.18	54.2	-	-
	323	0.18	49.2	13.3	0.27

より算出した^{19,20)}。

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (3)$$

縦軸に $\ln K_e$ に対して、横軸を $1/T$ でプロットした結果を、Fig. 4 に示した。得られた直線の傾きと切片から、 ΔH^0 および ΔS^0 をもとめ、 ΔG^0 とともに Table 3 に示した。なお、Ox-W10 の ΔH^0 は、酸化活性炭の鉛イオン吸着量が温度にほとんど依存しないことから、 $\Delta H^0 = 0$ と仮定した。

脱気活性炭の鉛イオン吸着は、 ΔG^0 と ΔH^0 がともに負の値を取ることから、自発的過程で進行し、発熱を伴うことがわかった。それに対して、酸化活性炭の鉛イオン吸着も、 ΔG^0 が負の値を示したことから、自発的過程であることが認められた。イオン交換における鉛吸着のエ

ンタルピー変化が 0 kJ/mol 程度と非常に小さくなったのは、イオン交換に伴う発熱と、水溶液中で鉛イオンの周りに形成されている水和クラスターの解離における吸熱が熱の出入りとして釣り合ったためと思われる。一方、 $C\pi$ 電子による鉛イオン吸着はイオン交換よりも相互作用が弱いと推測されるが、エンタルピー変化は $C\pi$ 電子の方がイオン交換よりも大きくなった。 π 電子系による静電的吸着は、鉛イオンが水和状態のまま水クラスターを解離せずに吸着すると考えられる。また、酸化活性炭の鉛イオン吸着の自由エネルギー変化は温度が上昇してもほとんど変化がなかった。これは、イオン交換における吸着は、化学的吸着エネルギーと鉛イオンの水和クラスターの解離エネルギーが釣り合った状態であるためと思われる。また、脱気活性炭の鉛イオン吸着は温度が上

Fig. 3 Relationship between amount of adsorbed Pb(II) and released H^+

Fig. 4 van't Hoff plots for the Pb(II) adsorption onto activated carbons. K_e is the Langmuir adsorption affinity in ℓ/mmol

Table 3 Thermodynamic parameters for adsorption of Pb(II) ion in aqueous solutions at various temperatures

	Temperature (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (Jmol $\cdot$ K)
OG-W10(coarse)	298	-6.1		
	308	-5.7	-27.8	-72.6
	323	-4.9		
OG-W10(fine)	298	-5.8		
	308	-5.6	-22.7	-56.3
	323	-5.4		
Ox-W10(coarse)	298	-9.4		
	308	-9.5	0	30.9
	323	-9.8		
Ox-W10(fine)	298	-9.9		
	308	-9.9	0	31.8
	323	-9.7		

昇するにつれて、自由エネルギー変化が減少した。 π 電子系吸着が発熱反応であるためと推測される。

3. 5 吸着速度

298 K および 323 K における、脱気および酸化活性炭の鉛イオン吸着量の経時変化を作成した。また、予測曲線をラングミュア型の速度式を用いて算出し実験値と比較した。

ラングミュア型の速度式は、単分子層吸着の吸着等温式から速度論的に導いたもので、その速度は吸着質による吸着サイトへの衝突（吸着点衝突）の過程を律速段階と仮定している。そのため、実験値が予測値に従えば、その吸着過程では吸着点への衝突が律速段階になり、また、実験値が予測値を下回れば、それだけ活性炭粒子細孔内での拡散過程が律速段階に寄与していると考えた。

Fig. 5 Adsorption kinetics of Pb(II) ions onto OG-W10 for various initial concentration at 298K. Solid line; predicted for fine particle, dotted line; predicted for coarse

Fig. 6 Adsorption kinetics of Pb(II) ions onto OG-W10 for various initial concentration at 323 K

Fig. 7 Adsorption kinetics of Pb(II) ions onto Ox-W10 for various initial concentration at 298 K

Fig. 8 Adsorption kinetics of Pb(II) ions onto Ox-W10 for various initial concentration at 323 K

えられる。なお、ラングミュア型の速度式は以下の式で表される^{21,22)}。

$$\frac{dQ_e}{dt} = k_{ADS} C_t (X_m - Q_e) - \frac{K_{ADS}}{K_e} Q_e \quad (4)$$

Q_e は平衡吸着量、 C_t は時間 t における溶液の濃度、 k_{ADS} は吸着速度定数である。 X_m 、 K_e はTable 2の値を使用した。従って、予測曲線の形状は k_{ADS} の値によって決まるが、その基準となる k_{ADS} の値は、溶液の初濃度が最も低い時の実験値を再現できるように定めた。そして、その予測値が、初濃度の高い時でも実験値を再現できるか否かを検討した。なお、脱着速度定数 k_{DES} を $Ke = k_{ADS}/k_{DES}$ の関係から算出し、 k_{ADS} ともにTable 2に示した。

298 Kおよび323 Kにおける、脱気活性炭と酸化活性炭の鉛イオン吸着量の経時変化およびそれらの予測曲線をFigs. 5～8にそれぞれ示した。図中の濃度は初濃度を表わす。予測曲線は、実線をfine、点線をcoarseとした。

脱気活性炭は全ての条件で、また、酸化活性炭はcoarseの場合のみ水溶液温度が298 Kの時に、実験値が予測値を下回ったことから、それらの吸着過程は拡散の段階を律速に含むと推測できる。酸化活性炭は、いずれの場合も脱気活性炭よりも予測線に漸近しており、水溶液の温度が323 Kまで上昇すると、律速段階は吸着点衝突の過程にシフトした。酸化活性炭は、親水性のカルボキシル基を豊富に含んでおり、疎水性である脱気活性炭よりも細孔内を速やかに拡散できたと考えられる。

Table 2により、酸化活性炭の速度定数は、脱気活性炭のそれよりも大きな値を示した。従って、イオン交換による吸着は、炭素表面上の π 電子による吸着よりも、吸着速度が速いと考えられる。

また、水溶液の温度は298 Kよりも323 Kの方が、活性炭の粒径はcoarseよりもfineの方が吸着速度定数は大きくなり、予測曲線により接近した。このことから、水溶液の温度を上昇させる、あるいは、活性炭の粒径を小さくさせることによって、吸着質の拡散過程における抵抗を緩和し²³⁾、その速度を促進できる可能性があることが推測された。

吸着平衡値の熱力学的解析結果を考慮すると、温度によって吸着量が変わらない酸化活性炭は、温度を上げるほど吸着速度が向上して有利である。一方、脱気活性炭への鉛イオン吸着は、発熱過程であるため、温度を上げると速度定数は増大するが、平衡吸着量は減少する。このため、工業的観点からは、脱気活性炭では、要求される吸着量・吸着時間によって、最適吸着速度が存在することになる。

4. まとめ

- 1) 脱気活性炭は、鉛イオンと炭素表面上の π 電子雲との静電的相互作用によって吸着し、酸化活性炭は、イオン交換により吸着する。
- 2) 脱気活性炭による鉛イオン吸着は、温度が上昇するにつれて吸着量が減少し、自発的過程で発熱を伴うことがわかった。一方、酸化活性炭による鉛イオン吸着も、自発的に進行したが、そのエンタルピー変化は0 kJ/molとなった。イオン交換に伴う発熱と、水溶液中で鉛イオンの周りに形成されている水和クラスターの解離における吸熱が熱の出入りとして釣り合ったためと思われる。
- 3) イオン交換による吸着は、炭素表面上の π 電子による吸着よりも速い。また、水溶液の温度を上昇させる、あるいは、活性炭の粒径を小さくさせることによって、拡散速度を促進できる可能性がある。
- 4) 脱気活性炭による鉛イオン吸着は、いずれの条件でも拡散の段階を律速に含むことが推察された。一方、酸化活性炭による鉛イオン吸着も水溶液温度が298 Kの時では拡散の段階を律速に含むが、水溶液の温度が323 Kまで上昇すると、律速段階は吸着点衝突の過程にシフトした。

要 約

水溶液の温度が、脱気および酸化活性炭の鉛吸着性能に及ぼす影響を比較検討した。鉛吸着に伴うプロトンの放出量を測定した結果、脱気活性炭は、炭素表面上の π 電子の静電引力により、また、酸化活性炭はイオン交換により吸着がおこることが確認された。ファントホッフ式プロットにより熱力学的な定数を算出した。その結果、脱気活性炭は自発的過程で進行し、発熱を伴うことがわかった。酸化活性炭も自発的に進行したが、 ΔH^0 に関しては、その値がゼロに近かったため、吸着に伴う熱の出入りはほとんどないとした。ラングミュア型の速度式により吸着速度を検討したところ、水温を上昇させ、粒径を細かくすることで吸着速度が上昇した。

文 献

- 1) Nadeem, M., Mahmood, A., Shahid, S.A., Shah, S.S., Khalid, A.M. and McKaye, G.: Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents. *J. Hazard. Mater.*, **B138**, 604-613 (2006)
- 2) Sari, A., Tuzen, M., Citak, D. and Soylak, M.: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto

- Turkish kaolinite clay. *J. Hazard. Mater.*, **149**, 283–291 (2007)
- 3) Günay, A., Arslankaya, E. and Tosun İ.: Lead removal from aqueous solution by natural and pre-treated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.*, **146**, 362–371 (2007)
 - 4) Kaikake, K., Hoaki, K., Sunada, H., Dhakal, R.P. and Baba, Y.: Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium(II). *Bioresour. Technol.*, **98**, 2787–2791 (2007)
 - 5) Kula, I., Ugurlu, M., Karaoglu, H. and Celik A.: Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Bioresour. Technol.*, **99**, 492–501 (2008)
 - 6) Suzuki, N., Machida, M., Fujimura Y., Aikawa M. and Tatsumoto H.: Enhancement of Pb(II) ions adsorption onto magnesium loaded activated carbon in aqueous solution. *TANSO*, **229**, 242–248 (2007)
 - 7) Kobya, M., Demirbas, E., Senturk, E. and Ince M.: Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour. Technol.*, **96**, 1518–1521 (2005)
 - 8) Sekar, M., Sakthi, V. and Rengaraj S.: Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *J. Colloid Interface Sci.*, **279**, 307–313 (2004)
 - 9) Kato, Y., Machida M., Qian, Q. and Tatsumoto, H.: Influence of surface functional groups and solution pH on removal of organic compounds and a heavy metal by activated carbon. *TANSO*, **223**, 215–219 (2006)
 - 10) Machida, M., Mochimaru, T. and Tatsumoto, H.: Lead(II) adsorption onto the grapheme layer of carbonaceous materials in aqueous solution. *Carbon*, **44**, 2681–2688 (2006)
 - 11) Machida, M., Yamazaki, R., Aikawa, M. and Tatsumoto, H.: Role of minerals in carbonaceous adsorbents for removal of Pb(II) ions from solution. *Sep. Purif. Technol.*, **46**, 88–94 (2005)
 - 12) Sato, S., Yoshihara, K., Moriyama, K., Machida, M. and Tatsumoto, H.: Influence of activated carbon surface acidity on adsorption of heavy metal ions and aromatics from aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 8554–8559 (2007)
 - 13) Kalavathy, M.H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S. and Miranda, L.R.: Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust. *J. Colloid Interface Sci.*, **292**, 354–362 (2005)
 - 14) Yoshihara, K., Fujimura, Y., Aikawa, M., Machida, M. and Tatsumoto, H.: Influence of surface acidic nature of activated carbon on the adsorption kinetics of heavy metal ions. *Journal of Environmental Chemistry*, **17**(4), 635–641 (2007)
 - 15) Lippenns, B.C. and De Boer, J.H.: Studies on pore systems in catalysts V. *J. Catal.*, **4**, 319–323 (1964)
 - 16) Boehm, H.P.: Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, **40**, 145–149 (2002)
 - 17) Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F., Maldonado-Hodar, F.J. and Rivera-Utrilla, J.: Effects of non-oxidant and oxidant acid treatment on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. *Carbon*, **36**, 145–151 (1998)
 - 18) Su, F., Lv, L., Hui, T.M. and Zhao, X.S.: Phenol adsorption on zeolite-templated carbons with different structural and surface properties. *Carbon*, **43**, 1156–1164 (2005)
 - 19) Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C. and Karatas, M.: Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *J. Hazard. Mater.*, **141**, 77–85 (2007)
 - 20) Boonamnuyvitaya, V., Chaiya, C. and Tantapanichakoon W.: Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Sep. Purif. Technol.*, **35**, 11–22 (2004)
 - 21) Machida, M., Aikawa, M. and Tatsumoto, H.: Prediction of simultaneous adsorption of Cu (II) and Pb (II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations. *J. Hazard. Mater.*, **B120**, 271–275 (2005)
 - 22) Chiron, N., Guilet, R. and Deydier, E.: Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. *Water Res.*, **37**, 3079–3086 (2003)
 - 23) Zhang, X., Li, A., Jiang, Z. and Zhang, Q.: Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: Effect of adsorbate size and pore size distribution, *J. Hazard. Mater.*, **B137**, 1115–1122 (2006)