



## Adsorption du cuivre en solution par le kaolin Adsorption of the copper in solution by the kaolin

T. Chouchane<sup>1</sup>, M. Yahi<sup>1</sup>, A. Boukari<sup>1</sup>, A. Balaska<sup>1</sup>, S. Chouchane<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Research Center in Industrial Technologies CRTI, P.O.Box 64, Cheraga 16014 Algiers, Algeria

<sup>2</sup>Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar ANNABA, Algeria

Received 21 Jun 2015; Revised 1 July 2016; Accepted 5 July 2016  
Corresponding author: E-mail: [Chouchane\\_toufik@yahoo.fr](mailto:Chouchane_toufik@yahoo.fr) ; Phone: +231662842549; Fax: +21338871729

### Abstract

The physico-chemical characterization showed that this adsorbent is mostly silica and alumina and. The specific surface area measured is more important for purified. The proposed disposal is in batch system. The results of investigations carried out show that the equilibrium is reached after 30 minutes. This sorption is maximum at 20°C, for stirring speed of 200 tr/min a size of between 150 and 200 µm and at pH 4. The maximum amount adsorbed at equilibrium per gram is 46.18 mg/g. The model of adsorption obeys to the Langmuir equation. The plot of the sorption isotherm is confirmed by the presence of a slow landing. The kinetics is pseudo first order. The external transport of metal ions considered in the solution towards the adsorbent seems a step controlling the overall speed of the process. Therefore internal transport in the pores is not the only mechanism limiting the kinetics of sorption. The probably other mechanisms involved. This adsorption is divided into two zones: a diffusion region and a kinetic area controlled by the reaction. The thermodynamic parameters show that the sorption is spontaneous ( $\Delta G < 0$ ), exothermic ( $\Delta H < 0$ ) and no changes have been made in its structure ( $\Delta S < 0$ ). Measured activation energy is 24.45 kJ/mol.

*Keywords*, Kaolin, copper, adsorption, water, depollution

### Résumé

La caractérisation physico-chimique a montré que notre adsorbant est constitué en majorité de silice et d'alumine. La surface spécifique mesurée est plus importante pour un kaolin purifié. L'élimination est envisagée en régime discontinu. Les résultats des investigations réalisés montrent que l'équilibre est atteint au bout de 30 minutes. Cette sorption est maximum à 20°C, pour une vitesse d'agitation de 200 tr/min, une granulométrie comprise entre 150 et 200 µm et un pH égale 4. La quantité maximale adsorbée à l'équilibre par gramme est 46,18 mg/g. Le modèle d'adsorption obéit à l'équation de Langmuir. Le tracé de l'isotherme de sorption le confirme par la présence d'un lent palier. La cinétique est du pseudo premier ordre. Le transport externe de l'ion métallique considéré de la solution vers l'adsorbant semble une étape contrôlant la vitesse du processus globale. Par contre le transport interne dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption. Il y a probablement d'autres mécanismes impliqués. Cette sorption est partagée en deux zones: une zone de diffusion et une zone cinétique contrôlée par la réaction. Les paramètres thermodynamique montrent que cette sorption est spontanées ( $\Delta G < 0$ ), exothermique ( $\Delta H < 0$ ) et qu'aucun changement n'a été effectuée au niveau de sa structure ( $\Delta S < 0$ ). L'énergie d'activation mesurée est de 24,45 kJ/mol.

*Mots clés* : Kaolin, cuivre, adsorption, eau, dépollution

### 1. Introduction

Les solides poreux en général et les argiles en particulier, se caractérisent par leur capacité d'adsorber les métaux ainsi que les substances organiques contenus dans des solutions aqueuses. Cette propriété est due essentiellement à leur acidité naturelle et à leurs surfaces spécifiques élevées. Son importance reste toutefois

soumise à l'influence de plusieurs paramètres : température, pH, nature de l'élément adsorbé. Le kaolin de la région de Guelma fait partie de cette catégorie de solides. Son abondance lui vaut actuellement d'être utilisé dans l'industrie des céramiques. Son utilisation dans la lutte antipollution, peut également être envisagée en raison de son non toxicité. Le principe consiste à fixer sur le solide les éléments traces métalliques (ETM), susceptibles d'être présents dans les eaux de rejet industriel et qui présentent un grand danger pour l'environnement.

Dans cet esprit, nous avons orienté notre travail en utilisant le kaolin de djebel Edbagh de Guelma comme support adsorbant pour l'élimination du cuivre. Les solutions aqueuses de  $\text{Cu}^{++}$  ont été préparées à partir du nitrate de cuivre dans de l'eau bidistillée. L'optimisation des paramètres pouvant conduire à améliorer la capacité d'adsorption du solide poreux, a permis ensuite d'étudier l'effet de la température, de l'agitation et ainsi que de la taille du grain du kaolin, sur sa capacité d'adsorption.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1 Matériels

Les différents appareils de mesures utilisés sont : une absorption atomique modèle Perkin Elmer 3110, dispositif coulturnic Micrométrics 2100 E, un pH mètre modèle Ericsson, une Fluorescence X modèle Siemens SRS 300. Les réactifs employés dans les différentes étapes de ce procédé sont: l'acide chlorhydrique et le nitrate de cuivre produit Merck.

### 2.2 Méthodes

#### 2.2.1 Préparations des échantillons.

Les échantillons de kaolin sous forme de bloc sont broyés et tamiser à une granulométrie inférieure à  $300\mu\text{m}$ . Ces derniers sont soumis aux plusieurs lavages. Le premier lavage se fait à partir d'une solution à base de chlorure de sodium. Il consiste à éliminer toutes les phases cristallines [1,2]. Ce traitement est suivi directement par d'autres lavages avec de l'eau bidistillée pour l'élimination des sels résiduels [3]. Ensuite ces échantillons seront filtrés [4], séchés à  $40^\circ\text{C}$  pendant 24 et conservés dans des flacons en verre teintés [5].

#### 2.2.2 Protocole opératoire.

Le protocole opératoire se traduit par la dispersion d'une quantité de 1 gramme de kaolin préparé dans un bêcher de volume 1litre contenant du cuivre sous forme de solution synthétique, obtenu par dissolution du nitrate de cuivre dans l'eau bidistillée. L'ensemble est relié à un dispositif comportant un indicateur de température et de la vitesse d'agitation. L'agitation est assurée par un agitateur à hélices et la température est mesurée par thermomètre. La cinétique d'adsorption a été suivie en faisant des prélèvements de cinq millilitres toutes les deux minutes.

#### 2.2.3 Analyse.

Le dosage du cuivre a été réalisé par spectrométrie d'absorption atomique [6] à l'aide d'une lampe de cathode creuse mono couche, utilisant la flamme oxydante: air- $\text{C}_2\text{H}_2$ . Les paramètres de réglage adoptés sont recommandés par Perkin Elmer [7]. La caractérisation du kaolin a été effectuée par fluorescence X (FRX) [8]. La surface spécifique a été déterminée par le modèle BET [9].

#### 2.2.4 Condition opératoires

Les conditions opératoires utilisées dans ce procédé sont représentés comme suite

- Mesure du temps d'équilibre:  $C_{\text{initiale}}$ : 30 mg/L;  $V_{\text{agitation}}$ : 100 tr/min; pH: 5; T:  $20^\circ\text{C}$ ; granulométrie:  $100 \leq \emptyset_{\text{kaolin}} < 150 \mu\text{m}$ ;  $M_{\text{kaolin}}$  : 1 g
- Optimisation de la vitesse d'agitation du milieu:  $C_{\text{initiale}}$ : 30 mg/L;  $V_{\text{agitation}}$ : 100, 150, 200, 250 tr/min; pH: 5; T:  $20^\circ\text{C}$ ; granulométrie:  $100 \leq \emptyset_{\text{kaolin}} < 150 \mu\text{m}$ ;  $M_{\text{kaolin}}$  : 1 g
- Optimisation du pH du milieu:  $C_{\text{initiale}}$ : 30 mg/L;  $V_{\text{agitation}}$ : 200 tr/min; pH: 2,5; 4; 5; T:  $20^\circ\text{C}$ ; granulométrie:  $100 \leq \emptyset_{\text{kaolin}} < 150 \mu\text{m}$ ;  $M_{\text{kaolin}}$  : 1 g
- Optimisation de température du milieu:  $C_{\text{initiale}}$ : 30 mg/L;  $V_{\text{agitation}}$ : 200 tr/min; pH: 4; T:  $20^\circ\text{C}$ ; granulométrie:  $100 \leq \emptyset_{\text{kaolin}} < 150 \mu\text{m}$ ;  $M_{\text{kaolin}}$  : 1 g
- Optimisation de la granulométrie du solide:  $C_{\text{initiale}}$ : 30 mg/L;  $V_{\text{agitation}}$ : 200 tr/min; pH: 4; T:  $20^\circ\text{C}$ ; granulométrie:  $\emptyset_{\text{kaolin}} < 100 \mu\text{m}$ ,  $100 \leq \emptyset_{\text{kaolin}} < 150 \mu\text{m}$ ,  $150 \leq \emptyset_{\text{kaolin}} < 200 \mu\text{m}$ ;  $\emptyset_{\text{kaolin}} > 200 \mu\text{m}$ ,  $M_{\text{kaolin}}$  : 1 g

- Mesure de la capacité maximale adsorbé :  $V_{\text{agitation}}$ : 200 tr/min; pH: 4; T: 20°C; granulométrie:  $150 \leq \varnothing_{\text{kaolin}} < 200 \mu\text{m}$ ;  $M_{\text{kaolin}}$  : 1 g
- Isotherme d'adsorption :  $V_{\text{agitation}}$ : 200 tr/min; pH: 4; T: 20°C; granulométrie:  $150 \leq \varnothing_{\text{kaolin}} < 200 \mu\text{m}$ ;  $M_{\text{kaolin}}$  : 1 g

### 3. Traitement des résultats

#### 3.1 Caractérisation chimique

La composition chimique de kaolin a été déterminée par diffraction des rayons X (FRX). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 1. Le matériau étant un kaolin hydrothermal [10], il présente une dominance en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  de 82.02%. Les oxydes restants, représentent des taux relativement faibles ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) ou sont à l'état de traces ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{NaO}_2$ ).

Enfin, le calcul de la perte au feu du solide à partir de la masse moléculaire de la kaolinite (258 g/mol) et celle des deux molécules d'eau (36 g/mol) [11, 12], montre que celle-ci est de l'ordre de 13,55%. En comparaison avec la perte de masse d'un kaolin pur, évaluée à 13,95% [13], ce résultat montre que le kaolin étudié est proche du pur.

**Table 1.** Regroupe La teneur des éléments en % massique du kaolin de djebel edbagh

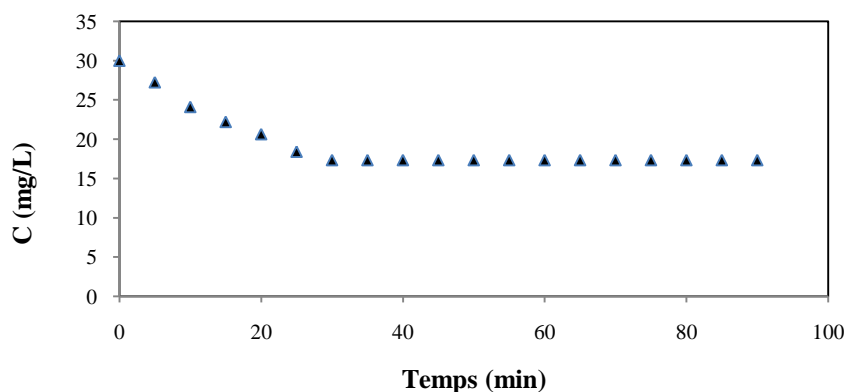
Composition chimique	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{NaO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	PF	$\text{H}_2\text{O}$
% Massique	46,58	36,82	0,730	Trace	Trace	Trace	Trace	0,051	0,029	13,55	1,43

#### 3.2 Surface spécifique BET

La surface spécifique a été déterminée pour deux échantillons en l'occurrence kaolin brut, et kaolin purifié. Ce dernier a présenté une surface très importante de  $294,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , le kaolin par contre le kaolin brut a présenté une surface moyennement faible ( $92,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

#### 3.3 Etude cinétique: Mesure du temps d'équilibre

L'étude de la cinétique d'élimination du cuivre par le kaolin en milieu aqueux montre que le pseudo équilibre est atteint au bout de 30 minutes (Figure 1). En effet, Au delà de cette durée la concentration résiduelle reste inchangées, c'est-à-dire que le rapport  $C_{\text{init}}/C_{\text{résid.}}$  est constant. Ce constat nous permet de conclure que le kaolin est arrivé à la phase de saturation. Par ailleurs, le temps d'équilibre mesuré lors de l'élimination du cuivre par le sable modifié, l'oxyde de graphène et les nano-poreux MOF-5 sont respectivement : 30, 50 et 30 minutes [14-16].



**Figure 1.** Concentration résiduelle du cuivre en fonction du temps

#### 3.4 Optimisation des paramètres influençant

L'optimisation des paramètres influençant est une étape essentielle dans les procédés d'extraction solide-liquide. Elle nous permet d'étudier la cinétique de sorption, fixer les valeurs des paramètres influençant et déterminer la quantité maximale adsorbée par le solide.

### 3.4.1 Influence de la vitesse d'agitation

L'influence de la vitesse d'agitation est utilisée comme facteur important dans ce procédé d'adsorption. En effet, elle contribue à la distribution de l'adsorbat dans l'adsorbant et la détermination de la quantité maximale adsorbée [17]. Les vitesses utilisées sont comprises entre 50 et 250 tr/min (Figure 2).

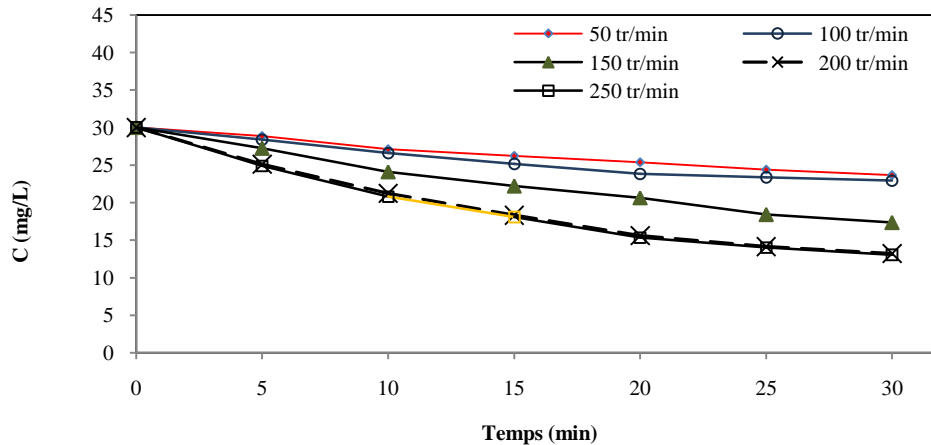


Figure 2. Concentration résiduelle du cuivre en fonction du temps

L'optimisation de la vitesse d'agitation a permis de mesurer la concentration maximale adsorbée à l'équilibre. La valeur de la concentration résiduelle minimale enregistrée est de l'ordre de 13,24 mg/L pour une vitesse de 200 tr/min pour un temps de contact égale à 30 minutes (Figure 2). En effet, la fixation du cuivre par le kaolin est meilleure à 200 tr/min avec un rendement maximal de l'ordre de 56,53 %. (Figure.3).

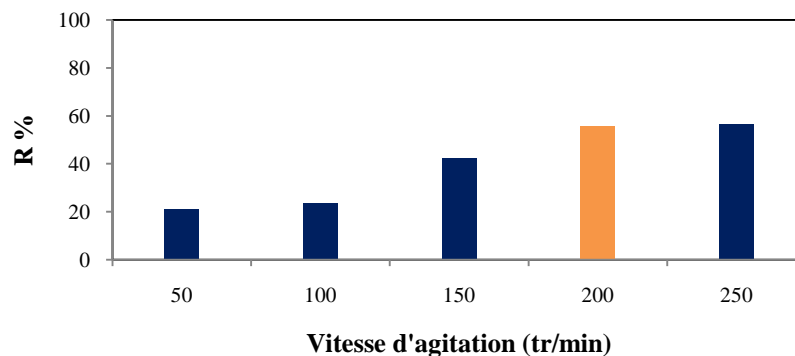


Figure 3. Rendement de l'élimination du cuivre en fonction de la vitesse d'agitation

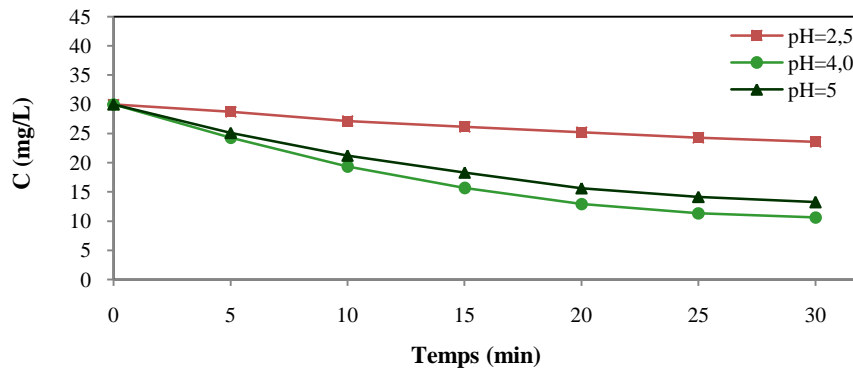
Au delà de cette vitesse, c'est à dire à 500 tr/min la concentration résiduelle du cuivre reste inchangée et cela est dû probablement au phénomène d'interface [18,19]. Pour des vitesses d'agitation modérées de 50 à 150 tr/min, la fixation du cuivre sur le kaolin est moins rapide et croît avec ces dernières. Les valeurs des rendements obtenues sont respectivement de l'ordre de: 21,13%, 23,53% et 42,15% (Figure 3). Suite à ces résultats expérimentaux, nous concluons que la vitesse d'agitation contribue énormément dans le transfert du cuivre de la solution vers l'adsorbant ce qui lui donne un rôle important dans la diffusion externe [20].

### 3.4.2 Influence du pH

Le pH de la solution est une variable importante, qui peut avoir une incidence sur l'étendue de l'adsorption, car elle influe sur le métal en solution, ainsi que les propriétés de surface de l'adsorbant [21,22]. La gamme de pH du milieu explorée s'étend de 2,5 à 5 (Figure 4).

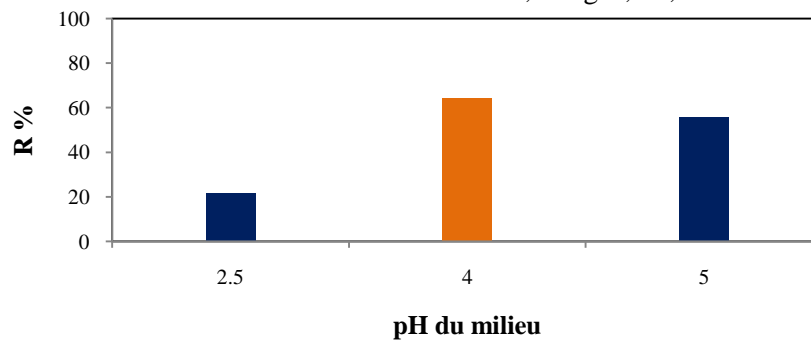
L'effet du pH de la solution sur l'adsorption de l'ion cuivre montre qu'à pH 4 la fixation du métal sur le kaolin en solution aqueuse est la plus favorable (Figure 4). Par contre, les mesures effectuées à des pH fortement acides (pH 2,5), montrent que l'adsorption du cuivre sur le solide est ralentie. La concentration résiduelle

maximale mesurée pour ce pH est de 23,56 mg/L soit un rendement de 21,64 % (Figure 4, 5). En effet, quand le pH du milieu est de 2,5, l'excès en proton ralentit le transfert du cuivre par ses déplacements rapides de la solution vers le kaolin [23-25].



**Figure 4.** Concentration résiduelle du cuivre en fonction du temps

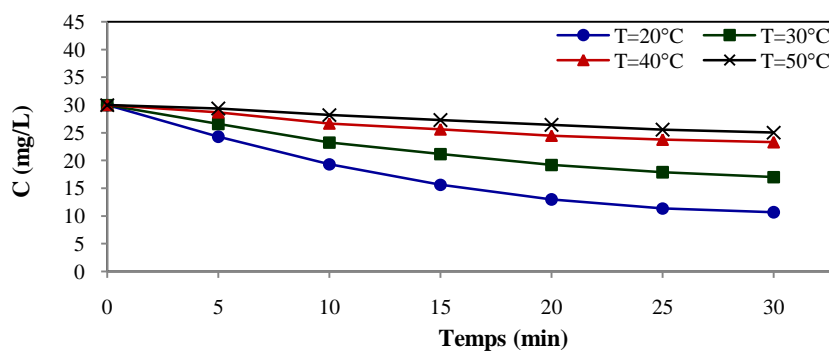
Au delà de cet intervalle et précisément à un pH 4 l'élimination devient plus efficace avec une fixation meilleure en cuivre (Figure 4). Cette effet a été donné expérimentalement par la valeur de la concentration résiduelle mesurée ( $C_{\text{résid.}} = 10,65 \text{ mg/L}$ ) et le rendement calculé ( $R = 64,5\%$ ). Pour la valeur élevée du pH, l'adsorption du cuivre est moins importante et commence à diminuer à mesure que le pH augmente. La concentration résiduelle mesurée et le rendement calculé sont : 13,24mg/L, 55,8%.



**Figure 5.** Rendement de l'élimination du cuivre en fonction du pH

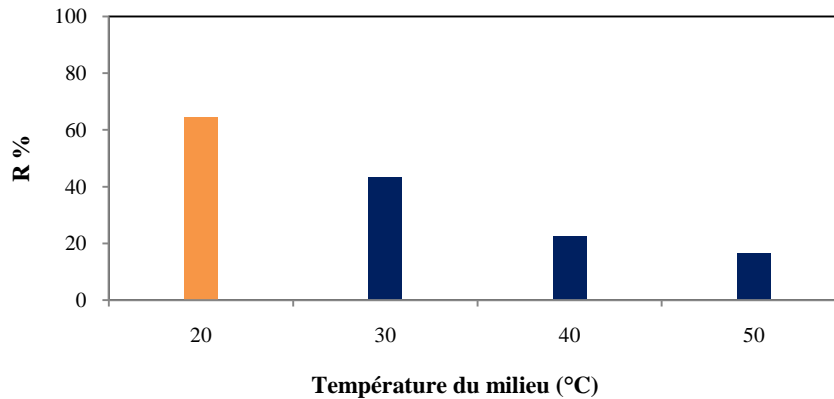
### 3.4.3 Influence de la température

La température du milieu est très importante sur la fixation des cations métalliques sur l'adsorbant, car elle exerce une influence considérable sur le taux de sorption [26]. Les températures adoptées dans cette étape varient de 20 à 50°C (Figure 6). L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption du cuivre à la surface du kaolin montre l'existence d'une relation température-quantité d'ion adsorbé (Figure 6). En effet, les mesures réalisées montrent clairement que la fixation du cuivre est plus importante à 20°C et commence à diminuer à partir de 30°C (Figure 6, 7).



**Figure 6.** Concentration résiduelle du cuivre en fonction du temps

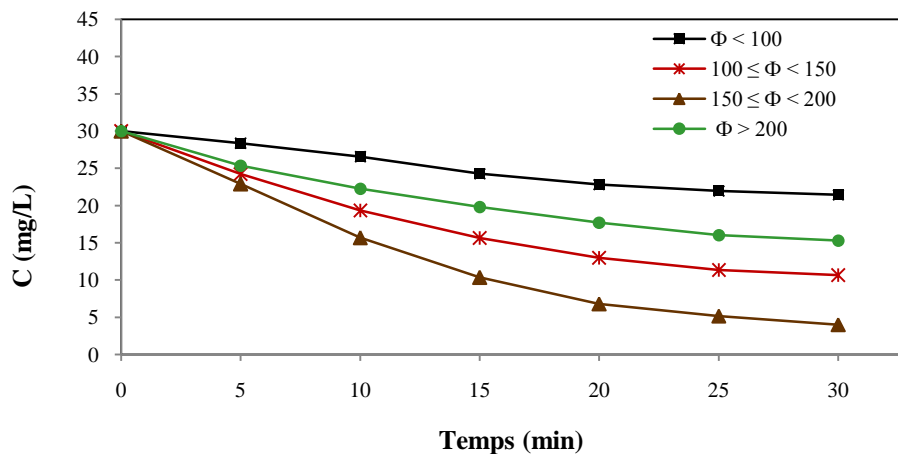
Les concentrations résiduelles et les rendements correspondants de 30 à 50°C sont respectivement : 10,65 mg/L, 51,15%; 17,02 mg/L, 41,4%; 23,28 mg/L, 37,6%; 25,04 mg/L, 37,6%, (Figure 7). Cet effet montre que les ions cuivre ont tendance à évoluer de la phase pleine à la phase en bloc avec l'élévation de température [27,28]. Ce résultat explique aussi que la sorption du cuivre en milieu aqueux sur le kaolin est exothermique.



**Figure 7.** Rendement de l'élimination du cuivre en fonction de la température

#### 3.4.4 Influence de la granulométrie

La granulométrie de l'adsorbant, joue donc un rôle prépondérant sur la vitesse du transfert du cation, de la solution vers l'adsorbant [29-31]. Pour cette raison, nous avons procédé à l'optimisation de la granulométrie en utilisant des grains de différents (Figure 8). En faisant varier la granulométrie du kaolin, nous apercevons que le meilleur rendement obtenu est celui où les grains du kaolin possèdent un diamètre compris:  $150 \leq \Phi < 200$  (Figure 8).

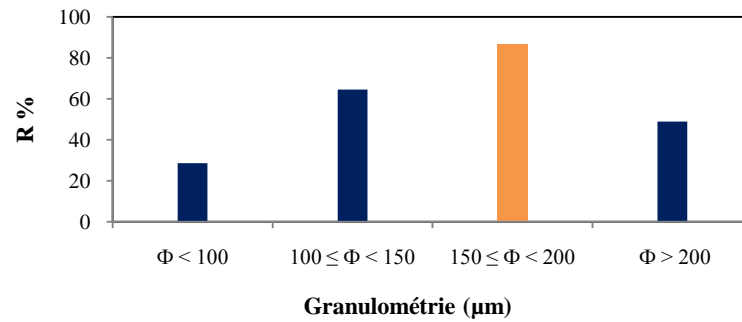


**Figure 8.** Concentration résiduelle en fonction du temps

Les essais réalisés révèlent que l'adsorption du cuivre sur le kaolin pour des grains de diamètre  $\Phi < 100 \mu\text{m}$  est considérée défavorable. En effet, la concentration résiduelle mesurée et le rendement calculé sont 21,44 mg/L et 28,53% (Figure 8, 9). Cette conséquence est due probablement au phénomène de coalescent [32]. Pour des grains de diamètres compris entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ , nous obtenons une meilleure fixation du cuivre sur le kaolin.

La plus grande quantité adsorbée est obtenue pour une granulométrie comprise entre 150 et 200  $\mu\text{m}$ , avec un rendement égale à 86,6% (Figure 9). Pour la dernière granulométrie, c'est-à-dire à  $\Phi > 200 \mu\text{m}$ , la cinétique d'adsorption du cuivre en solution sur le kaolin devient lente, probablement en raison des phénomènes de transfert mis en jeu au cours de cette sorption.

La valeur de la concentration résiduelle pour cette granulométrie a augmenté de 11,21 mg/L (Figure 8).



**Figure 9.** Rendement de l'élimination du cuivre en fonction de la granulométrie du kaolin

### 3.5 Mesure de la capacité maximale

L'élimination du cuivre par le kaolin dans des solutions synthétiques [10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 mg/L] dans un volume d'un litre et dans les conditions optimales déjà précitées. A été réalisée en vue de déterminer la quantité maximale adsorbée à l'équilibre (Figure 10) en s'appuyant sur la méthode des restes (éq. 1) [33,34].

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

Soient :

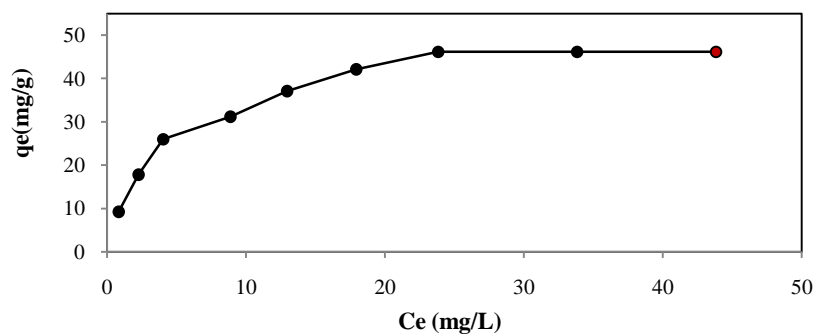
$C_0$  : concentration initiale en soluté ;

$C_e$  : concentration résiduelle en soluté à l'équilibre

$m$  : masse de l'adsorbant

$V$  : volume de la solution

L'isotherme d'adsorption du cuivre à la surface du solide est obtenue en traçant la quantité adsorbée en fonction de la concentration de  $\text{Cu}^{++}$  à l'équilibre (Figure 10). L'allure de la courbe présentée dans la figure 10 est croissante et se termine par un palier de saturation. La valeur de la concentration adsorbée à ce niveau est: 46,18mg/g. Ce résultat nous permet de conclure que cette grandeur représente la quantité maximale qui peut être fixée par un gramme de kaolin.



**Figure 10.** Quantité adsorbée en cuivre en fonction de la concentration initiale

### 3.6 Isothermes d'adsorption

#### 3.6.1 Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse [35]. Sa formule empirique est:

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Avec :

$q_e$  : la quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre par l'adsorbant ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

$C_e$  : la concentration résiduelle à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ),

$K_F$  et  $1/n$  : les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité

La relation Linéaire de Freundlich s'écrit comme suit :

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

### 3.6.2 Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir [36], dérivée de la cinétique où des arguments d'équilibre sont communément appliqués à la chimisorption des gaz a pour expression dans le cas de l'adsorption en solution:

$$q_e = \frac{b \cdot q_m \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (4)$$

Avec :

$q_e$  : la quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre par l'adsorbant ( $mg\ g^{-1}$ ),

$C_e$  : la concentration résiduelle à l'équilibre ( $mg\ L^{-1}$ ),

$q_{max}$  : la capacité maximale de saturation de l'adsorbant ( $mg\ g^{-1}$ )

$b$  : la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption ( $L \cdot mg^{-1}$ ).

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est représentés ci-dessous (éq.4) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max} b} \quad (4)$$

L'application de ces équations aux mesures expérimentales obtenues sont représentées par les figures 11, 12.

Les paramètres de ces équations sont rapportés dans le tableau 2. Selon les résultats obtenus, le modèle de Langmuir est plus adapté à cette sorption que celui de Freundlich. Ce résultat est justifié par les valeurs des coefficients de régression et les quantités maximales adsorbées (table. 2).

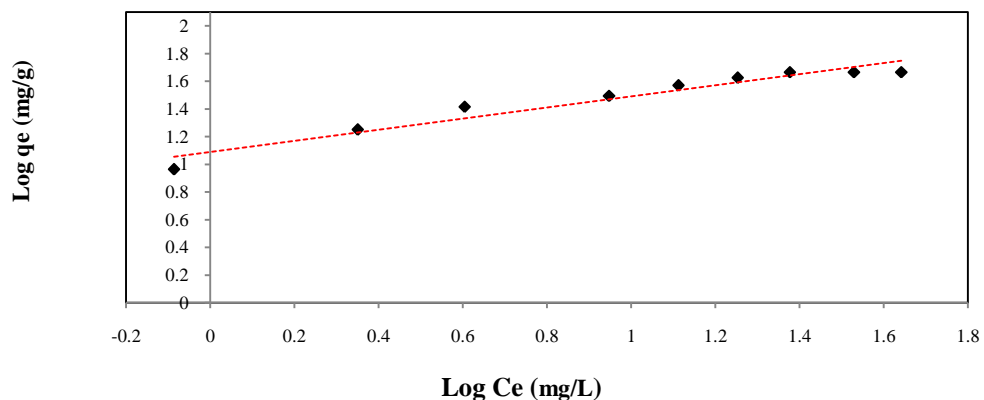


Figure 11. Présentation du Modèle de Freundlich

Table 2. Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich

Modèle Freundlich				Modèle de Langmuir		
$K_F$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )( $ml \cdot mg^{-1}$ ) <sup>1/n</sup>	n	$q_{max}$ ( $mg/g$ )	$R^2$	$q_{max}$ ( $mg/g$ )	b ( $L \cdot mg^{-1}$ )	$R^2$
12,27	2.49	51,12	0,93	48,64	0,23	0,99

### 3.6.3 Les isothermes d'adsorptions

La figure 13 représente l'isotherme d'adsorption du cuivre sur le kaolin de Guelma en solution aqueuse obtenue expérimentalement et les trois modèles mathématiques déjà abordés: le modèle de Freundlich, le modèle de Langmuir première et deuxième version.



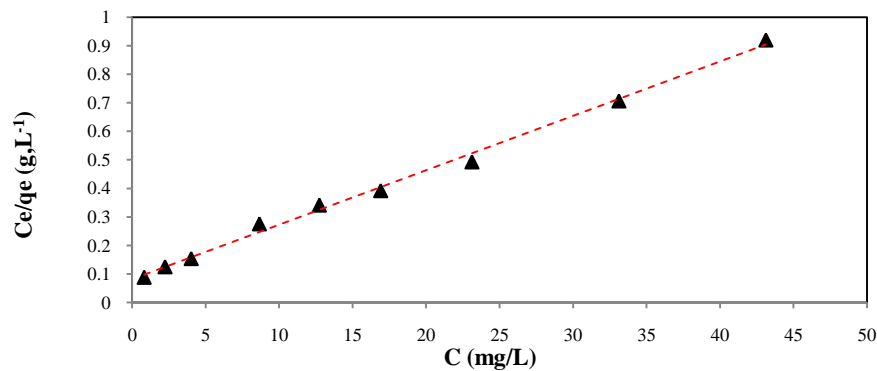


Figure 12. Présentation du modèle de Langmuir

L'isotherme d'adsorption présente une allure classique d'isotherme de type I. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de Saturation. La quantité maximale adsorbée est 46,6mg/g. Cet adsorbant présente une particularité intéressante: il est efficace dès les faibles concentrations ( $1/n < 1$ ) et son type d'isotherme est identique aux caractéristiques d'un adsorbant microporeux [37].

L'équation de Langmuir donne une bonne représentation de l'isotherme du cation mis en examen. La présence d'un long plateau indique une faible formation des multicouches (Figure 13) [38-41].

Même si l'équation de Langmuir obtenue ne permet pas de rendre compte précisément des mécanismes d'adsorption, elle présente une relation empirique simple permettant de décrire les courbes expérimentales obtenues. Il est à noter que dans le domaine des faibles concentrations les deux modèles ne permettent pas de reproduire convenablement l'isotherme d'adsorption expérimentale.

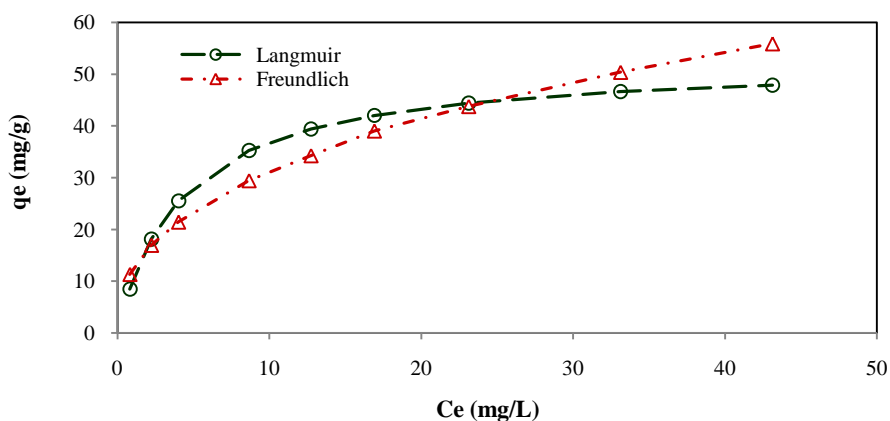


Figure 13: Présentation de l'isotherme d'adsorption du cuivre sur kaolin

### 3.6.4 Détermination de la qualité de l'adsorption

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé est déterminée par le rapport  $R_L$  [42,43]. Ce dernier est une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que  $R_L$  tend vers zéro et d'autant plus défavorable que  $R_L$  tend vers un [44,45]. Le rapport est calculé en fonction de la constante de Langmuir et les valeurs des concentrations initiales comme est présentés ci-dessous (éq. 7):

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 b} \quad (7)$$

$R_L$ : rapport indiquant la qualité de l'adsorption

$b$ : constantes thermodynamiques de Langmuir à l'équilibre

$C_0$ : la concentration de la solution initiale

Selon la figure 14, nous constatons que la valeur du rapport  $R_L$  décroît avec l'augmentation de la concentration initiale. Ce résultat nous permet de conclure que le solide utilisé présente une bonne capacité d'adsorption.

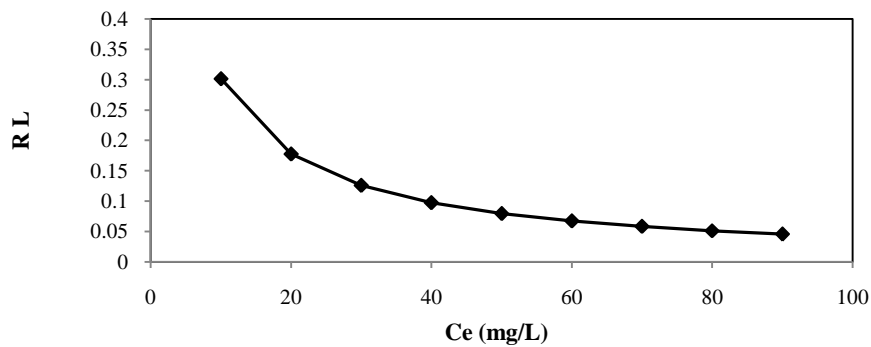


Figure 14.  $R_L$  en fonction de la concentration initiale du cuivre

### 3.7 Cinétique de l'adsorption du cuivre

Le suivi de la cinétique et la mesure de l'équilibre sont deux étapes importantes dans le phénomène d'adsorption. L'adsorption des métaux lourds de la phase liquide à la phase solide peut être considérée comme une réaction réversible à l'équilibre étant établi entre les deux phases [46]. La détermination de l'ordre de la réaction a été réalisée sur des solutions de différentes concentrations à savoir 30, 50 et 70 mg/L. Ces essais ont été effectués dans les conditions optimales. Le pseudo ordre de la réaction est calculé par les deux modèles cinétiques : le modèle Lagergren et le modèle de Blanchard.

#### 3.7.1 Pseudo premier ordre

La relation de Lagergren [47] basée sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique de sorption dans un système liquide-solide. Ce modèle de pseudo premier ordre est représenté par la relation suivante:

$$\frac{dq}{dt} = k_{Lag}(q_e - q) \quad (8)$$

L'intégration de l'équation 8 pour les conditions aux limites:  $q=0$  à  $t=0$  et  $q=q$  à  $t=t$  :

$$\ln \frac{q_e - q}{q_e} = -k_{Lag}t \quad (9)$$

$q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$q$ : quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g)

$t$ : temps du processus d'adsorption pour notre cas il est de 0 à 16 minutes

$k_{Lag}$ : constante de vitesse de sorption de pseudo premier ordre ( $s^{-1}$ )

$$\ln(q_e - q) = -k_{Lag}t + \ln q_e \quad (10)$$

Si la relation de Lagergren est vérifiée, en portant  $\ln(q_e - q)$  en fonction du temps  $t$ , nous devons obtenir une droite de pente  $-k_a$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln(q_e)$  [48]. Dans ce cas les coefficients de corrélation doivent être  $R^2 \geq 0,9$  et les valeurs de la capacité maximale de sorption à l'équilibre déterminée théoriquement sont proches aux valeurs expérimentales [49,50].

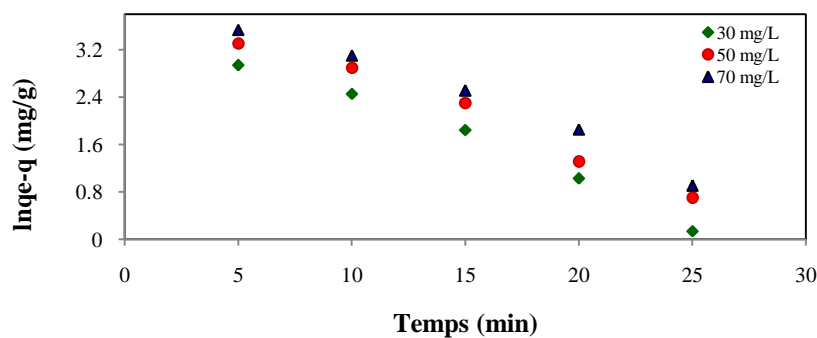


Figure 15. Présentation du modèle Lagergren

Le tracé des courbes de  $\ln(q_e - q)$  en fonction de temps sont présentées sur la figure 15 et les paramètres du modèle de Lagergren sont donnés dans le tableau 3. Selon le tableau 3, nous constatons clairement que la régression dans les trois cas est supérieure à 90% et les capacités maximales adsorbées théoriques et expérimentales sont très proches pour les trois milieux utilisés.

**Table 3.** Paramètres cinétique du modèle de Lagergren

C initiale (mg/L)	$K_{Lag}$ (Min <sup>-1</sup> )	$q_e$ théo. (mg/g)	$q_e$ exp. (mg/g)	Régression %
30	0,14	27,21	25,98	0,98
50	0,135	38,86	37,06	0,94
70	0,13	48,17	46,18	0,96

### 3.7.2 Pseudo second ordre

L'application du modèle de Blanchard [51], nous permet de définir le pseudo seconde ordre de la réaction dans un procédé de sorption. L'équation du pseudo seconde ordre a été rapportée par Y.S. Ho et McKay [52] sous la forme suivante (éq.11):

$$\frac{dq}{dt} = k_b (q_e - q)^2 \quad (11)$$

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$q$  : quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g)

$t$  : temps du processus d'adsorption pour notre cas il est de 0 à 16 minutes

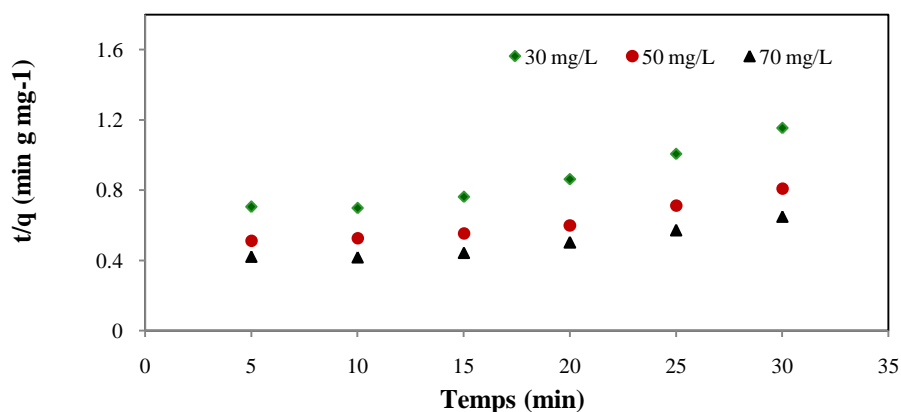
$k_b$ : constante de vitesse de sorption de pseudo seconde ordre (min<sup>-1</sup>)

En intégrant l'équation 11 et en appliquant les conditions aux limites nous obtenons la relation suivante (éq. 12) :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_b q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

En portant  $t/q$  en fonction du temps  $t$ , nous devons obtenir une droite de pente  $1/q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $1/k_b \cdot q_e^2$ . Le modèle de Blanchard est vérifié seulement si les coefficients de corrélation  $R \geq 0.9$  % et les valeurs des capacités maximales théoriques et expérimentales sont proches [53,54].

Le tracé des courbes  $t/q$  en fonction de temps est présenté dans la figure 16 et les paramètres du modèle de Blanchard sont donnés dans le tableau 4. Les paramètres cinétiques calculés du modèle de Blanchard donnent une bonne régression (table 4). Par contre les valeurs des quantités maximales théoriques calculées sont loin des valeurs expérimentales dans les trois cas (table 4). En ajoute aussi la décroissance de la constante de vitesse avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution.



**Figure 16.** Présentation du modèle Blanchard

**Table 4.** Paramètres cinétiques du modèle de Blanchard

C initiale (mg/L)	K <sub>b</sub> (g/mg.min)	q <sub>e</sub> théo. (mg/g)	q <sub>e</sub> exp. (mg/g)	Régression %
30	6,02 x 10 <sup>-4</sup>	35,55	25,98	0,91
50	2,95 x 10 <sup>-4</sup>	50,90	37,06	0,89
70	2,41 x 10 <sup>-4</sup>	61,11	46,18	0,9

De ces deux modèles, nous concluons que la cinétique d'adsorption du cuivre par le kaolin en milieu aqueux sous les conditions opératoires optimale est du pseudo premier ordre.

### 3.8 Détermination des étapes limitantes

L'adsorption d'un soluté en phase liquide sur un sorbant est contrôlée par différentes étapes incluant des phénomènes de diffusion et des phases de fixation proprement dite. Les étapes limitantes de la cinétique de sorption du cuivre en solution à été réalisée en déterminant :

- Transfert du composé de la couche limite vers la surface de l'adsorbant (transport externe),
- Diffusion du soluté de la surface vers l'intérieur des pores ; il s'agit de la diffusion intraparticulaire.

Cette travaille a été effectué sur des solutions à différentes concentrations 30, 50 et 70mg/L de cuivre dans les conditions opératoires optimale.

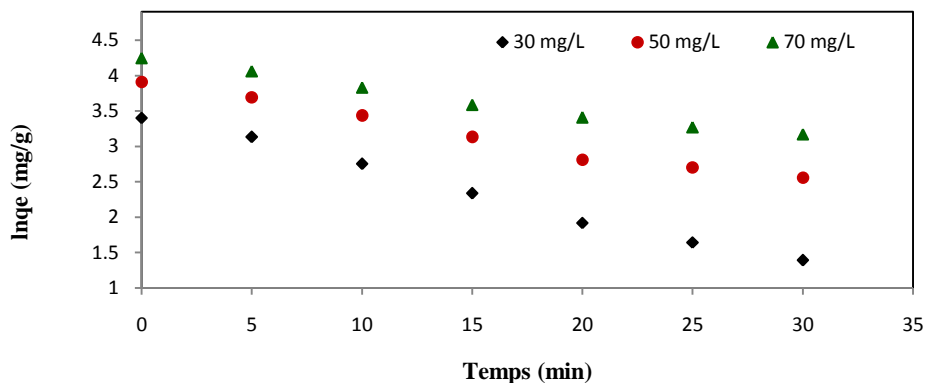
#### 3.8.1 Transport externe

Lorsque le processus de l'adsorption est contrôlé par le transport externe (résistance due à la couche limite), le tracé du logarithme de la concentration résiduelle en fonction du temps doit être linéaire [55].

Le tracé des droites issue de la fonction logarithme de la concentration résiduelle en fonction du temps [lnC=f(t)], nous a permis de conclure que le transport externe semble une étape contrôlant la vitesse du processus globale de la sorption du cuivre en solution aqueuse par le kaolin (Figure 17). Ce phénomène est justifié par les résultats des essais réalisés, où nous constatons que les coefficients de corrélation pour les trois milieux choisis et dans les conditions opératoires optimales sont supérieures à 0,95 (table 5).

**Table 5.** Coefficients de régression en fonction des concentrations initiales

C (mg/L)	30	50	70
Régression %	99,3	98,1	98,3



**Figure 17.** Évolution du logarithme de la concentration résiduelle du cuivre en fonction du temps

#### 3.8.2 Transport interne

Weber et Morris [56] ont rapporté que si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus de sorption, en portant la quantité adsorbée en fonction de la racine carré du temps, nous devons obtenir une droite. Cette étape est limitante si la droite passe par l'origine.

Dans le cas, où ces droites ne passent pas par l'origine, ceci indique que la diffusion dans les pores mais n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption. Il apparaît que d'autres mécanismes sont impliqués [57,58]. La relation de Weber et Morris est présenté comme suit:

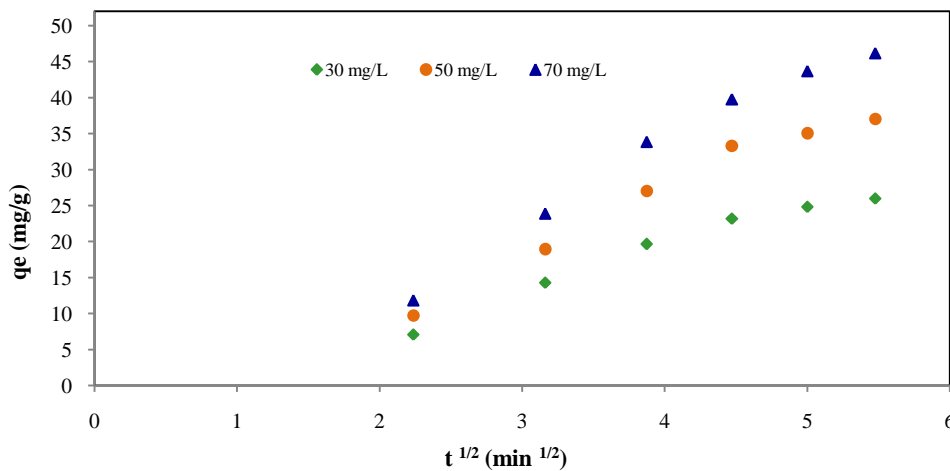
$$q = k_{d,int} \sqrt{t} \quad (13)$$

$q$ : quantité sorbée au temps  $t$

$t$ : temps mesuré en minute

$k_{d,int}$ : la constante de vitesse de diffusion dans les pores ( $mg/m. min^{1/2}$ )

La pente  $k_d$  est définie comme un paramètre de vitesse qui caractérise la cinétique d'adsorption dans la région où la diffusion dans les pores est l'étape limitante. L'ordonnée à l'origine renseigne sur l'effet de la couche limite, plus est grande plus la contribution de la diffusion externe dans la limitation de vitesse de sorption est indépendante [59-61].



**Figure 18.** Évaluation de la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps

Dans notre cas, pour mieux interpréter la diffusion intraparticulaire du cation considéré dans le kaolin, nous appliquons l'équation.13 sur nos données expérimentales. Les courbes réalisées sont représentées dans la figure 18. Les paramètres de Weber et Morris et les coefficients de corrélations sont donnés dans le tableau 6.

De ces dernières étapes, nous remarquons que l'ensemble des droites tracées issue de la fonction  $q_e=(t^{1/2})$  ne passent pas par l'origine, ce qui démontre que la diffusion du cuivre dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption, il y a sûrement d'autres mécanismes impliqués. En plus avec l'augmentation de température, nous observons la diminution de la constante de diffusion et l'augmentation de l'ordonnée à l'origine ce qui implique que le transport externe contrôle mieux le procédé d'adsorption du cuivre sur le kaolin.

**Table 6.** Les paramètres de Weber et Morris et les coefficients de corrélations

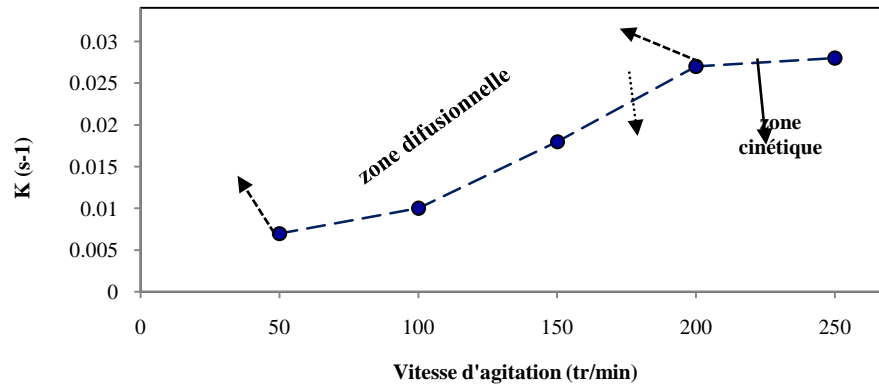
$C_{initiale}$ (mg/L)	$K_d$ (mg/g.min)	$y_0$	$R^2$
30	5,941	4,807	0,96
50	8,727	8,363	0,96
70	10,81	10,42	0,97

### 3.9 Détermination des domaines limités par la diffusion

La diffusion du cation métallique de la solution vers l'adsorbant se fait en deux étapes une étape rapide (diffusion externe) et une étape lente (diffusion interne) [62,63]. Ces deux derniers eux même se divisent en deux zones: zone contrôlée par la réaction (zone réactionnelle) et zone contrôlée par la diffusion (zone diffusionnelle) [64,65].

### 3.9.1 Diffusion externe

En fonction du tracé de la courbe  $\ln C = f(t)$ , nous déterminons la constante cinétique pour chaque vitesse d'agitation. Ce qui nous permet de représenter l'évolution de la constante apparente  $K_{app}$  en fonction de la vitesse d'agitation (Figure 19). Sur la figure 19, nous constatons la présence de deux droites de pentes différentes avec une intersection pour une vitesse de l'ordre de 200tr/min. Cette figure met également en évidence l'existence de deux domaines: domaine de régime cinétique et domaine de régime diffusionnel.



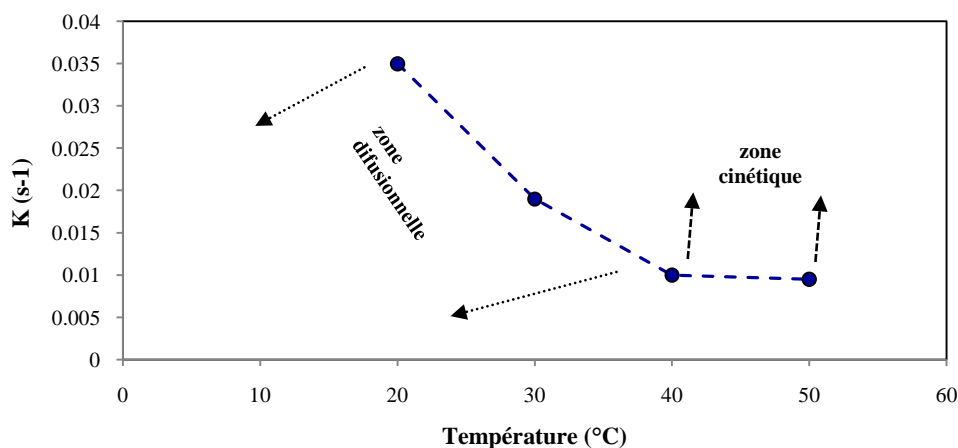
**Figure 19.** Constante de vitesse en fonction de la vitesse d'agitation

En effet, à une vitesse d'agitation supérieure à 200 tr/min, la constante cinétique apparente  $k_{app}$  est affranchie de la vitesse d'agitation. Le processus est contrôlé par la cinétique réactionnelle. C'est le régime chimique qui permet d'atteindre la constante cinétique vraie. Nous obtenons alors le constante apparente  $k_{app}$  de l'ordre de  $0,027 \text{ s}^{-1}$  (Figure 22).

Lorsque la vitesse d'agitation est inférieure à 200tr/min, la constante cinétique apparente  $k_{app}$  en fonction de la vitesse d'agitation, et est inférieure à la constante cinétique vraie. Le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion externe qui est limitant, c'est le régime diffusionnel externe.

### 3.9.2 Diffusion interne

Pour déterminer la zone de limitation interne, la vitesse d'agitation est fixée à 200tr/min ce qui permet de s'affranchir des limitations diffusionnelle externes. Les seuls régimes possibles sont alors le régime cinétique et le régime de diffusion interne. Les températures variant entre 20 à 50°C. Pour chaque température, nous déterminons la constante de vitesse à partir de la variation de la fonction  $\ln C$  en fonction du temps.



**Figure 20.** Constante de vitesse en fonction de la température du milieu

Sachant que la constante de vitesse dépend de la température, nous représentons alors la variation de  $k_{app}$  en fonction de la température (Figure 20). Dans cette dernière, nous constatons que la droite de la fonction  $k_{app} = f(T)$  est différente dans deux domaines de température. La zone obtenue pour une température supérieure à 40°C correspond au régime diffusionnel. La zone obtenue pour une température inférieure 40°C, correspond au domaine de limitation par la diffusion interne.

Dans les deux zones diffusionnelles, nous remarquons que la constante de vitesse diminue avec l'accroissement de la température ce qui nous laisse à prédire que le phénomène d'adsorption est exothermique.

### 3.10 Détermination de l'énergie d'activation

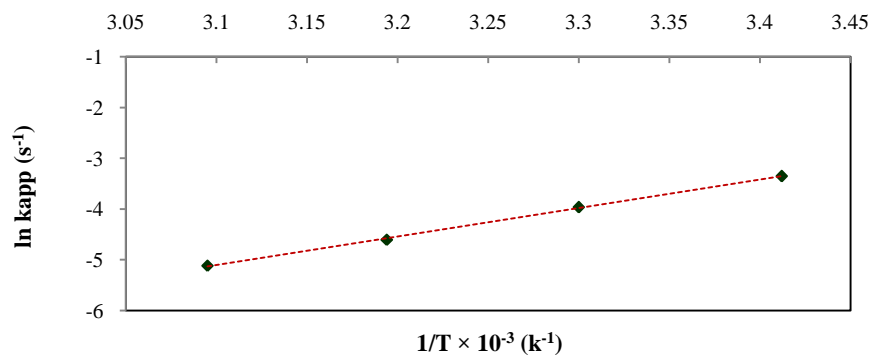
L'énergie d'activation est obtenue à partir de la courbe de la fonction linéaire  $\ln k_{app} = f(1/T)$  et elle est calculée à partir de la loi d'Arrhenius [66], qui est représentée par l'équation 14.

$$k_{app} = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (14)$$

L'intégration de l'équation 14 donne :

$$\ln k_{app} = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (15)$$

De la pente de la droite (Figure 21) nous déterminons l'énergie d'activation. Les résultats sont rapportés dans le tableau 7.



**Figure 21.** Logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température

**Table 7.** Rassemble la valeur des l'énergie d'activation

Cation métallique	Cuivre
Energie d'activation (Kj/mole)	25,45

### 3.11 Etude thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques tels que la variation de l'enthalpie standard  $\Delta H^0$ , la variation de l'entropie standard  $\Delta S^0$  et la variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^0$  de l'adsorption du cuivre par le kaolin peut être lié au coefficient de distribution du corps dissous entre la phase pleine et le phase liquides ( $k_c$ ) par l'équation suivante [67, 68]:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln k_c \quad (16)$$

Négative en début de réaction,  $\Delta G^0$  devient nulle quand l'équilibre est atteint et  $\Delta G^0$  peut être alors exprimé par l'équation 17.

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_c \quad (17)$$

Avec :

*R*: constate de gaz parfait

*T*: température en kelvin

*K<sub>c</sub>*: coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution

D'où

$$\ln k_c = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (18)$$

Nous savons, d'après les lois de la thermodynamique des solutions que la variation de l'enthalpie libre est donnée par la relation suivante (éq. 19):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (19)$$

En remplaçant la valeur de  $\Delta G^0$  de l'équation 18 dans l'équation 17, nous obtenons l'équation suivante (éq. 20):

$$\ln k_c = -\frac{\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (20)$$

En traçant le logarithme du coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution  $k_c$  en fonction de l'inverse de la température [ $\ln k_c = f(1/t)$ ], nous obtenons une droite qui nous permet déterminer en premier lieu l'enthalpie. L'entropie  $\Delta S$  est calculée par l'équation ci-dessous (éq. 21).

$$\Delta S^0 = -\frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T} \quad (21)$$

Le coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution est défini par l'équation ci-dessous [69,70].

$$k_c = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{M} = \frac{q_e}{C_e} \quad (22)$$

Les valeurs du coefficient de distribution  $k_c$  sont rapporte dans le tableau 8 et La droite issue de la fonction  $\ln k_c = f(1/T)$  est représentée dans la figure 22.

Du tableau 9, nous constatons les effets suivants:

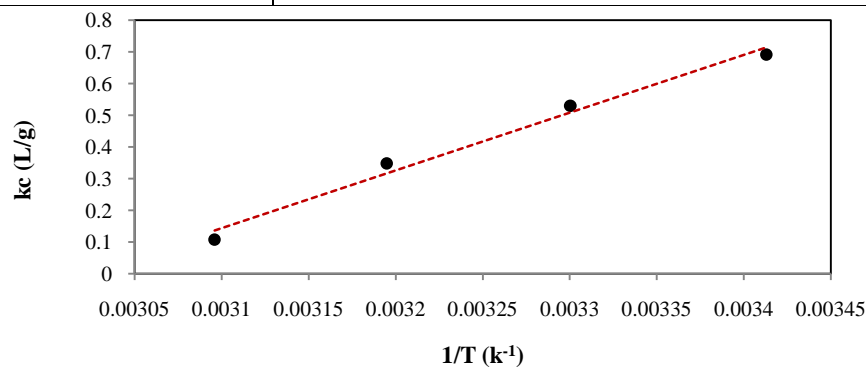
- La valeur de l'enthalpie libre pour les différentes températures est inférieure à zéro ( $\Delta G^0 < 0$ ), ce qui prouve que le processus d'élimination du manganèse par le kaolin en solution est instantané [71,72].
- Les valeurs calculées de l'enthalpie à différentes températures sont aussi inférieure à zéro ( $\Delta H^0 < 0$ ), ce qui montre que ce procédé est exothermique [73,74].
- La valeur négative de l'entropie, reflètent qu'aucun changement crucial ne s'est produit dans la structure interne de kaolin durant l'adsorption de ces ions métalliques, c'est la diminution du caractère aléatoire à l'interface solide / solution pendant le processus d'adsorption [75,76].

**Tableau 8.** Valeurs du coefficient de distribution à différentes température

T (K)	$k_c$ (L/g)
293	1,997
303	1,506
313	1,268
323	1,114

**Tableau 9.** Paramètres thermodynamiques à différents température

Température (k)	293	303	313	323
$\Delta H^0$ (j/mole)	-15496,1			
$\Delta G^0$ (j/mole)	-1719,09	-1333,84	-905,71	-289,82
$\Delta S^0$ (j/mole.k)	-47,05			



**Figure 22.** Évolution du logarithme du coefficient de distribution en fonction de l'inverse de la température



## Conclusion

L'étude physico-chimique réalisée sur le kaolin de djebel edbagh a montré que ce dernier se compose en grand pourcentage de la kaolinite et en pourcentage minime du quartz.

L'étude des propriétés sorptionnelles du kaolin, nous a permis de conclure que la fixation du cuivre en milieu aqueux est réalisable avec un rendement maximum de 86,6% pour un pseudo équilibre de 30 minutes. La quantité maximale du cuivre fixée par gramme de kaolin est 46,18 mg/g. cette adsorption se réalise sur mono couches de fait qu'elle obéit au modèle de Langmuir avec une cinétique est du premier pseudo ordre. Le rapport d'affinité  $R_L$  montre que le kaolin présente une bonne capacité d'adsorption.

L'étude réalisée sur la détermination des étapes limitantes a montré que le transport externe semble une étape contrôlant la vitesse du processus global de la sorption du cuivre en solution par le kaolin. Par contre, le transport interne du cuivre dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption. Dans la même tendance, l'étude effectuée sur les domaines limités par la diffusion a montré que la diffusion cuivre possède deux domaines: domaine du régime cinétique et domaine du régime diffusionnel.

L'étude thermodynamique a montré que ce procédé est spontané, exothermique et la fixation du cuivre sur le kaolin n'a pas changé la structure du kaolin. L'énergie d'activation est de l'ordre de 25,45 kJ/mole.

## References

1. Adebawale K. O., Unuabonah I. E., Olu-Owolabi B. I., *Appl. Clay Sci.* 29 (2005) 45.
2. Adebawale K. O., Unuabonah E. I., Olu-Owolabi B. I., Bamidele I., *J. Hazard. Mater.* B134 (2006) 130.
3. Unuabonah E. I., Adebawale K.O., Olu-Owolabi B. I., Yang L. Z., Kong L. X., *Hydrometal.* 93 (2008) 1.
4. Burch C. R., *Water Res.* 33 (1999) 3689-3694.
5. Galan E., Aparicio P., Miras A., Michailidis K., Tsirambides A., *Appl. Clay Sci.* 10 (1996) 477.
6. Norme FD T 90-112. 1998. Indice de classement NF T 90-112
7. Perkin Elmer, *Analytical methods for atomic adsorption spectrometry* Part No.0303-0152.
8. Edition SIEMENS. *support technique fluorescence X SRS 3000* (2004) France.
9. Brunauer S., Emmet P. H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
10. Boulmouk A., Berredjem Y., Guerfi K., Gheid AEK., *J. Soc. Alg. Chim.* 14 (2004) 155.
11. Daupley X. 2004, Thèse de Doctorat, E. N. S. M. Paris France.
12. Montes H. G., Daupley X., Martinez L., Escoer S., Rousset D., *Appl. Clay Sci.* 25 (2004)187.
13. Miranda-Trevino J. C., Coles C. A., *Appl. Clay Sci.* 23 (2003) 133.
14. Gusain D., Srivastava V., Sharma Y. C., *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 841.
15. Jiang T., Liu W., Mao Y., Zhang L., Cheng J., Gong M., Zhao H., Dai L., Zhang S., Zhao Q., *Chem. Eng. J.* 259 (2015) 603
16. Bakhtiari N., Azizian S., *J. Molecular Liq.* 206 (2015) 114
17. Wang X. S., Huang J., Hu H. Q., Wang J., Qin Y., *J. Hazard. Mater.* (2007) 468.
18. Figueira M. M., Volesky B., Ciminelli V. S. T., *Biotechno. Bioengin.* 57 (1997) 344.
19. Sekar M., Sakthi V., Rengaraj S., *J. Coll. Inter. Sc.* 279 (2004) 307.
20. Özacar M., Engil I. A. S., *Biores. Techno.* 96 (2005) 791-795.
21. Zhi-rong L., Shao-qi Z., *Proc. Safety Env. Protec.* 88 (2010) 62.
22. Bensacia N., Fechete O., Moulay S., Hulea O., Boos A., Garin F., *C. R. Chimie* 17 (2014) 869.
23. Abollino O., Giacomino A., Malandrino M., Mentasti E., *Appl. Clay Sci.* 38(2008) 227.
24. Katsou E., Malamis S., Haralambous K. J., *J. Hazard. Mater.* 182 (2010) 27.
25. Depci T., Kul A. R., Onal Y., *Chem. Eng.* 200 (2012) 224-236.
26. Kumar P. S., Ramalingam S., Dinesh Kirupha S., Murugesan A., Vidhyadevi T., Sivanesan S., *Chem. Eng. J.* 167 (2011) 122.
27. Malkoc E., *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 899.
28. Crini G., Badot P-M., *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 399.
29. Elizalde-Gonzalez M. P., Mattusch J., *Chem. Eng. J.* 81 (2001b) 187.
30. Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A.P., Namieśnik J., *J. Colloid Interface Sci.* 304 (2006) 21.
31. Ghosh D., Bhattacharyya K. G., *Appl. Clay Sci.* 20 (2002) 295.
32. Satapathy D., Natarajan G. S., *Ads.* 12 (2006)147-154.
33. Igberase E., Osifo P., Ofomaja A., *J. Env. Chem. Eng.* 2 (2014) 362.
34. Gercel O., Gercel H. F., *Chem. Eng. J.* 132 (2007) 289

35. Kalavathy M.H., Miranda L.R., *Desalination* 255 (2010) 165
36. Li H., Xiao D., He H., Lin R., Zuo P., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23 (2013) 2657.
37. Ho Y. S., Mckay G., *Ads. Sci. Technol.* 20 (2002) 795.
38. Sun L. M., Meunier F., *Tech. Ing.* 1 (2003) 2.
39. Perinau F., Molinier J., Farag K., *Can. J. Chem. Eng.* 60 (1982) 377.
40. Sun F. Y., Chen J. L., Li A. M., Liu F. Q., Zhang Q. X., *Ads. Sc. Tech.* 23 (2005) 335.
41. Veli S, Pekey B., *Fresenius Env. Bull.* 13 (2004) 244-250.
42. Weber T. W., Chakraborty R. K., *J. Am. Inst. Chem. Eng.* 20 (1974) 228.
43. Sönmezay A., Öncel M. S., Bektaş N., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22 (2012) 3131.
44. Gunay A., Arslankaya E., Tosun I., *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 362-371.
45. Mohan D., Sharma R., Singh V. K., Steele P., Pittman C. U., *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 905.
46. Onundi Y. B., Mamun A. A., Al Khatib M. F., Ahmed Y. M. Int., *J. Env. Sci. Technol.* 7 (2010) 751.
47. Haerifar M., Azizian S., *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 1129.
48. Cochrane E. L., Lu S., Gibb S. W., Villaescusa I., *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 198.
49. Ahmad R., Wdust S. A., *Water Air Soil Pollut.* 163 (2005) 169.
50. Agrawal A., Sahu K. K., *J. Hazard. Mater* B137 (2006) 915.
51. Blanchard G., Maunage M., Martin M., *Water Res.* 18 (1984) 1501.
52. HO Y. S., Mckay G., *Proc. Biochem.* 38 (2003) 1047-1061.
53. HO Y., *Water Res.* 40 (2006) 119-125.
54. Al-Rashdi B., Tizaoui C., Hilal N., *Chem. Eng. J.* 183 (2012) 294.
55. Nevshia D. M., Santianes A., Munoz V., Guerrero-Ruizi A., *Carbon* 37 (1995) 1065.
56. Weber W. J., Morris J. C., *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 3.
57. Sarkara M., Acharya P. M., bhattacharya B., *J. Colloid and Interface Sc.* 266 (2003) 28.
58. Srivastava V. C., Swamy M. M., Malli D., Prasad B., Mishra I.M., *Physicochemi. Eng. Asp.* 272 (2006) 89.
59. Karagag D., *Dyes and Pigments* 74 (2007) 659.
60. Mohd Din A. T., Hameed B. H., Ahmad A. L., *J. Hazard Mater.* 161 (2009) 1522.
61. Tan I. A. W., Hameed B. H., Ahamd A. L., *J. Chem. Eng.* 127 (2007) 111.
62. Liu C., Huang P.M., *Soil Sci.* 80 (2000) 445-454.
63. Qin F., Wen B., Shan X., Xie Y., Liu T., Zhang S., Khan S., *Environ. Pollut.* 144 (2006) 669.
64. Chen J.P., Wu S., Chong K.-H., *Carbon* 41 (2003.) 1979.
65. Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., *Dyes Pigm.* 74 (2007) 34.
66. Van Hullebusch E. D., Peerbolte A., Zandvoort M. H., Lens P. N., *Chemosphere* 58 (2005) 493.
67. Olgun K. A., Atar N.J., *Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 1751.
68. Igberase E., Osifo P., Ofomaja A., *J. Env. Chem. Eng.* 2 (2014) 362.
69. Agrawal A., Sahu K. K., *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 915.
70. Alkan M., Demirbaş Ö., Doğan M., *Micropor. Mesopor. Mater.* 101 (2007) 388.
71. Tong K.S., Jain Kassim M., Azraa A., *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 145
72. Bouhamed F, Elouear Z, Bouzid J. *J. Taiw. Inst. Chem. Eng.* 43 (2012) 741.
73. Sari A., Tuzen M., *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1004.
74. Karaa M., Yuzera H, Sabah E., *Water Res.* 37 (2003) 224.
75. Ada K, Sema Tan A. E., Yalcin E., *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 637
76. Manasi . Rajesh V., Rajesh N., *Chem. Eng. J.* 248 (2014) 342-351.

(2016) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>