



Adsorption d'un mélange binaire « plomb-nickel » par le kaolin Adsorption of binary mixture « Lead Nickel » by kaolin

Toufik Chouchane^{1*}, Sabiha Chouchane², Atmane Boukari¹, Abdelrani Mesalhi²

¹Welding and NDT Research centre (CSC). BP 64 CHERAGA ALGERIA

²Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar ANNABA, ALGERIA

Received 14 July 2014; Revised 23 February 2015; Accepted 23 February 2015.

*Corresponding Author. E-mail: chouchane_toufik@yahoo.fr; Tel: (+33662842549)

Abstract.

The kaolin was used as adsorbent to remove the nickel and lead in mono adsorption and binary mixture. The process envisaged under static and mono adsorption showed that one gram of kaolin can fix 43.2 mg / g of nickel and 35.69 mg / g of lead according to the Langmuir model with a first pseudo order kinetics where the equilibrium of the pseudo time is 16 minutes for Ni⁺⁺ and 14 minutes for Pb⁺⁺. The relative affinity R_L showed that kaolin has good adsorption capacity. For the binary mixture, experience has shown that the adsorption of nickel is the most important and the pseudo equilibrium is slower than that of the ion alone. However, we have show approximately the mixture model with the generalized Langmuir and Generalized modified Langmuir ones, using both data and single component mixture. Of these two representations, we found a reversal of selectivity for the generalized Langmuir's model and a similar experimental isotherm for Langmuir generalized and modified model..

Key words. Water-pollution-lead-nickel-adsorption-kaolin

Résumé.

Le kaolin a été utilisé comme adsorbant pour éliminer le nickel et le plomb en mono adsorption et en mélange binaire. Le processus envisagé en régime statique et en mono adsorption a montré qu'un gramme de kaolin peut fixer 43,2 mg/g de nickel et 35,69 mg/g de plomb selon le modèle de Langmuir avec une cinétique de pseudo 1^{er} ordre où le temps du pseudo équilibre est de 16 minutes pour Ni⁺⁺ et de 14 minutes pour Pb⁺⁺. Le rapport d'affinité R_L a montré que le kaolin présente une bonne capacité d'adsorption. Pour le mélange binaire, l'expérience a montré que l'adsorption du nickel est la plus importante et le pseudo équilibre est plus lent que celui de l'ion seul. Toutefois, nous avons représenté approximativement le mélange avec le modèle de Langmuir généralisé et Langmuir généralisé modifié, en utilisant à la fois des données en mono constituant et en mélange. De ces deux représentations, nous avons constaté une inversion de sélectivité pour le modèle de Langmuir généralisé et une isotherme proche de celle de l'expérimentale pour le modèle de Langmuir généralisé et modifié.

Mots clés. Eau -dépollution- plomb- nickel- adsorption- kaolin

1. Introduction

La pollution des milieux hydriques par les métaux toxiques peut être une vraie source de risques sanitaires pour l'homme et son environnement. Ainsi, la gestion de ces derniers doit passer par la mise en place de procédés spécifiques. Parmi ces techniques, nous citons, l'extraction par membrane émulsionnée [1], la coagulation-floculation [2], l'électrolyse [3], l'extraction par solvant [4], l'osmose inverse [5], et l'adsorption sur charbon actif [6]. L'utilisation de ce dernier, qui est considéré comme un traitement de choix, reste freinée par le prix élevé du matériau adsorbant.

L'objectif de ce travail est l'élimination du nickel et du plomb en milieu aqueux par un adsorbant moins coûteux, en l'occurrence, le kaolin de djebel Edbagh de Guelma. La première étape de cette étude est orientée vers l'élaboration de notre adsorbant (broyage, tamisage, caractérisation physico-chimique) et la préparation des solutions synthétiques à base de nitrate, du nickel et du plomb. En second lieu, nous procédons par la cinétique d'élimination du nickel et du plomb seuls afin de déterminer la quantité maximale adsorbée et présenter les isothermes d'adsorption. Nous terminons ce travail par l'étude de l'adsorption du mélange binaire Ni-Pb. Il est à

noter que l'adsorption des ions considérés se fait en mode batch, sous l'influence de la température du milieu, de la vitesse d'agitation, du pH du milieu et de du diamètre du kaolin.

2. Matériels et méthodes

2.1 Matériels et réactifs

Les différents appareils de mesures utilisés dans cette étude sont une absorption atomique modèle Perkin Elmer 3110, un pH mètre modèle Ericsson et une Fluorescence X modèle SIEMENS SRS 3000.

Les réactifs employés dans les différentes étapes de ce procédé d'élimination sont l'acide chlorhydrique et le nitrate de nickel produit respectivement par Isi et Merck.

2.2 Matériaux utilisés

Les échantillons rapportés de djebel Edbagh de Guelma, sous forme de bloc sont broyés et tamisés à une granulométrie inférieure à 200 μ m. Ces derniers sont soumis à plusieurs lavages. Le premier lavage se fait à partir d'une solution à base de chlorure de sodium et consiste à éliminer toutes les phases cristallines [7,8]. Ce traitement est suivi directement par d'autres lavages avec de l'eau bidistillée pour l'élimination des sels résiduels [9]. Ensuite, ces échantillons seront filtrés [10], séchés à 40°C pendant 24 heures et conservés dans des flacons en verre teinté [11].

La composition chimique du kaolin a été donnée par fluorescence X (FRX) après préparation de creusé. Cette opération consiste à dissoudre le kaolin dans un creuset en carbone vitreux avec un mélange de composé constitué de tétraborate de lithium $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ à 75%, de l'oxyde de lithium Li_2O_3 à 20,9% et de l'oxyde de borate B_2O_3 à 3,5%. Ce fondon est appelé fluoside 21. Après la mise en solution de notre solide, une fusion est réalisée à 1100 °C pendant 10 minutes suivie d'une coulée et c'est ainsi que l'échantillon est prêt à être analysé [12].

2.3 Protocole opératoire

Le protocole opératoire se traduit par la dispersion d'une quantité de 1 gramme de kaolin préparé dans un bêcher (1L), contenant soit du nickel, soit du plomb soit du nickel-plomb sous forme de solution synthétique, obtenue par dissolution du nitrate de nickel et du plomb dans une eau bidistillée. L'ensemble est relié à un dispositif de contrôle de la température et de la vitesse d'agitation, assuré par un agitateur à hélices. L'ajustement du pH de la solution aqueuse est réalisé par addition de quelques gouttes d'ammoniaque. La cinétique d'adsorption a été suivie en faisant des prélèvements de cinq millilitres chaque deux minutes.

Les conditions opératoires utilisées lors de l'optimisation des paramètres influençant sont comme suit :

- Vitesse d'agitation de l'ion : 100, 200, 300, 400, 500 tr/min
- pH du milieu : 2,5 ; 4 ; 4,8 ; 5,6 et 6,4
- Température du milieu : 20, 30, 40 et 50 °C
- Granulométrie du solide : $\emptyset < 60$, $60 \leq \emptyset < 80$, $80 \leq \emptyset < 100$ et $\emptyset \geq 100 \mu\text{m}$.
- Concentration initiale en Ni^{++} = 30 mg/L
- Concentration initiale en Pb^{++} = 30 mg/L

Pour l'isotherme d'adsorption, l'adsorption des polluants métalliques étudiés est réalisée en réacteur discontinu dans une série de béchers en verre de 1,00 L. Nous introduisons des masses constantes de kaolin de 1 g, auxquelles nous ajoutons des solutions métalliques de concentration allant de 10 à 100 mg/L. Cette partie a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- Masse du kaolin (M_{kaolin}) : 1g
- Vitesse d'agitation (V_{ag}) : 400tr/min
- pH du milieu : 4
- Température (T°) : 20°C
- Granulométrie : $80 \leq \emptyset < 100$
- Solution initiale (C_{Ni}): 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg/L
- Solution initiale (C_{Pb}) : 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg/L

Les conditions opératoires utilisées en mélange binaire sont celles où la mono adsorption est maximale, c'est-à-dire : V_{ag} : 400tr/min, $\text{pH}_{\text{milieu}}$: 4, T_{milieu} : 20°C, $\emptyset_{\text{kaolin}}$: $80 \leq \emptyset < 100\mu\text{m}$, C_{Ni} : 15 mg/L, C_{Pb} : 15 mg/L, M_{kaolin} : 1g. Le dosage du nickel et du plomb a été effectué par spectrométrie d'absorption atomique [13, 14] .

3. Résultats et discussion

3.1 Caractérisation du solide

Le kaolin est une roche hydrothermale [15]. La composition chimique de ce matériau est rapportée dans le tableau 1, où nous constatons une dominance en Al_2O_3 et SiO_2 de l'ordre de 82,02%. Les oxydes restants sont partagés en deux catégories, ceux qui ont un pourcentage massique faible (Fe_2O_3 , MnO , TiO_2) et ceux qui sont à l'état de trace (MgO , CaO , Na_2O). Une perte au feu est de 15%.

Table 1. Teneur massique des éléments contenus dans le kaolin brut

Composition chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	PaF	H ₂ O
% Massique	44,00	38,02	0,620	0,021	Trace	Trace	0,041	0,029	15,00	1,43

3.2 Etude cinétique en mono adsorption

3.2.1 Mesure du temps d'équilibre

La cinétique d'adsorption du nickel et du plomb seuls sur le kaolin en milieu aqueux, montre que le pseudo équilibre est atteint respectivement au bout de 16 et 14 minutes (figure 1).

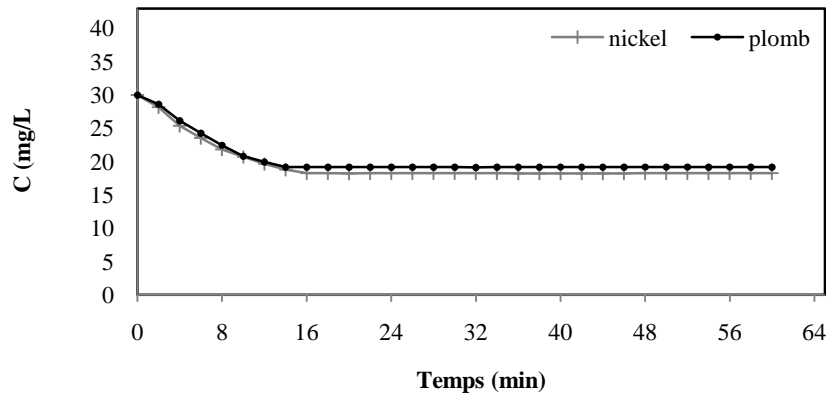


Figure 1. Concentration résiduelle de Ni et Pb seuls en fonction du temps:

C_{Ni} : 30 mg/L; C_{Pb} : 30 mg/L; V_{ag} : 300 tr/min; pH_{milieu} : 4,8; T_{milieu} : 20°C; ϕ_{kaolin} : $60 \leq \phi < 80 \mu m$; M_{kaolin} : 1 g

3.2.2 Optimisation des paramètres influençant en mono adsorption.

La cinétique de sorption du nickel et du plomb sur le kaolin, soumise à l'influence de la vitesse d'agitation, de la concentration initiale, du pH, de la température du milieu réactionnel et de la taille du grain du solide a permis de mettre en évidence les conditions optimales pour une adsorption maximale de l'ion à la surface du solide [$C_{initiale}$: 30mg/L, pH: 4; V_{ag} : 400 tr/min; $T = 20^\circ C$; granulométrie kaolin: $80 \leq \phi < 100 \mu m$; M_{kaolin} : 1g]. Ces résultats sont obtenus suite aux étapes suivantes :

3.2.2.1 Optimisation de la vitesse d'agitation

La cinétique d'élimination du nickel et du plomb, seuls, en solution par le kaolin a montré que l'adsorption est la plus favorable à 400 tr/min. Au delà de cette vitesse, les concentrations résiduelles restent inchangées, ce qui nous permet de conclure que cet effet est dû probablement au phénomène d'inter face [16,17]. Les valeurs des concentrations résiduelles maximales mesurées du nickel et du plomb sont respectivement 14,11 mg/L et 15,11mg/L (figures 2, 3). D'après nos résultats expérimentaux, nous pouvons conclure que l'adsorption des ions métalliques étudiés sur le kaolin est influencée par la vitesse d'agitation de la solution. Une meilleure adsorption est observée à 400 tr/min, ce qui mène à supposer que l'adsorption est contrôlée par la diffusion.

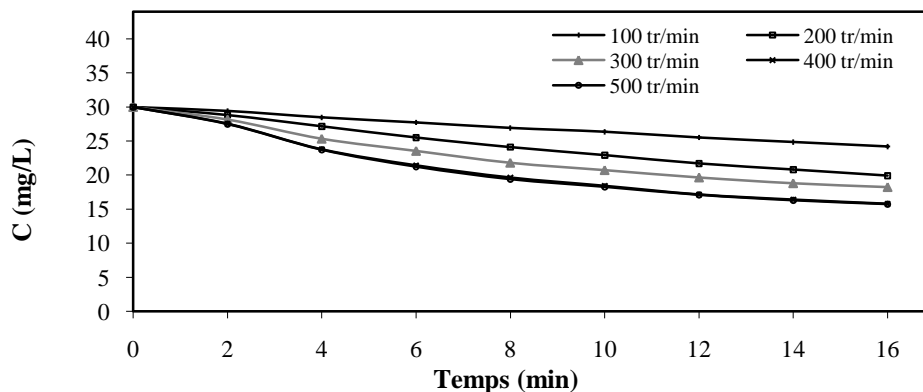


Figure 2. Concentration résiduelle de Ni en fonction du temps

C_{Ni} : 30 mg/L; pH_{milieu} : 4,8; T_{milieu} : 20°C; ϕ_{kaolin} : $60 \leq \phi < 80 \mu m$; M_{kaolin} : 1 g

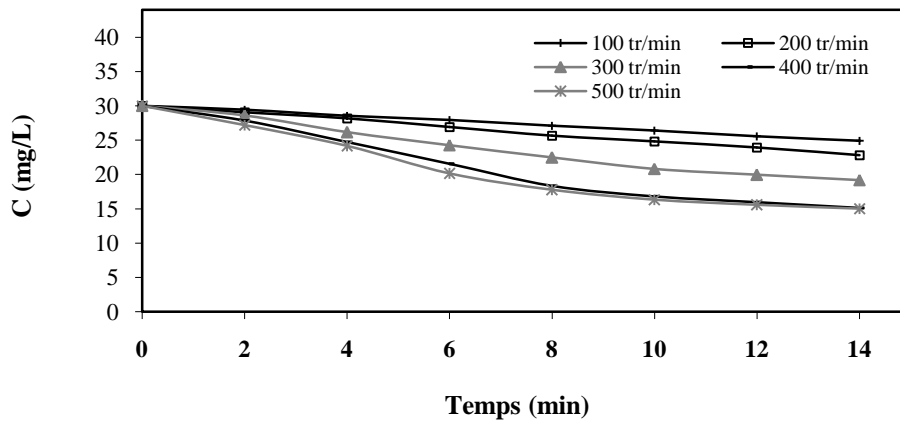


Figure 3. Concentration résiduelle de Pb en fonction du temps
 C_{Pb} : 30 mg/L; pH_{milieu} : 4,8; T_{milieu} : 20°C ; \varnothing_{kaolin} : $60 \leq \varnothing < 80 \mu m$; M_{kaolin} : 1 g

3.2.2.2 Optimisation du pH du milieu

Les résultats des mesures réalisées ont montré que la fixation du nickel et du plomb sur le kaolin en solution aqueuse est meilleure à un pH égal à 4. Les concentrations résiduelles mesurées dans ce milieu sont 12,92mg/L pour le nickel et 11,32mg/L pour le plomb (figures 4, 5). Il est important de signaler qu'à un pH égal à 2,5, l'adsorption est défavorable pour cause de présence d'un nuage de protons qui fait ralentir le transfert des ions métalliques de la solution vers le kaolin [18,19]. Les résultats obtenus montrent que le pH de la solution influence directement sur la capacité d'adsorption du kaolin. Pour les deux ions considérés la quantité adsorbée augmente entre les valeurs du pH 2,5 et 4 puis diminue progressivement.

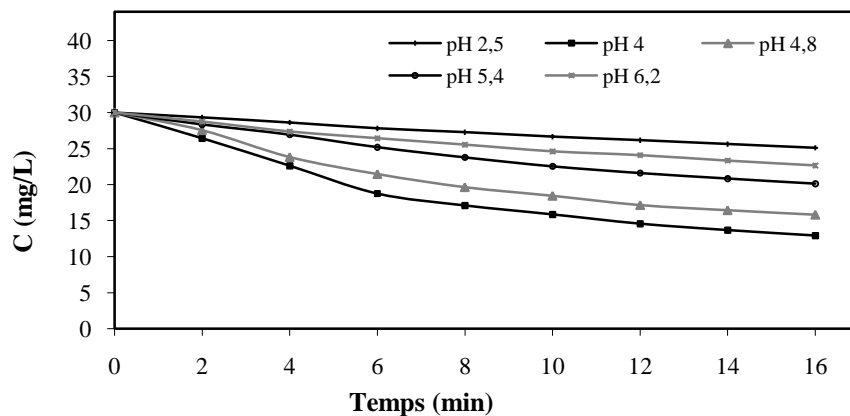


Figure 4. Concentration résiduelle de Ni en fonction du temps
 C_{Ni} : 30 mg/L ; V_{ag} : 400 tr/min; T_{milieu} : 20°C ; M_{kaolin} : 1 g ; \varnothing_{kaolin} : $60 \leq \varnothing < 80 \mu m$

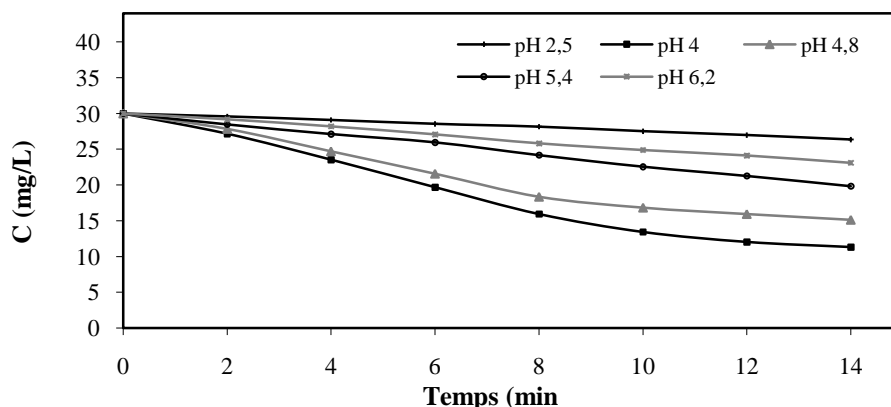


Figure 5. Concentration résiduelle de Pb en fonction du temps
 C_{Pb} : 30 mg/L; V_{ag} : 400 tr/min; T_{milieu} : 20°C ; M_{kaolin} : 1 g ; \varnothing_{kaolin} : $60 \leq \varnothing < 80 \mu m$

3.2.2.3 Optimisation de la température du milieu

La cinétique de l'adsorption du nickel et du plomb a révélée que l'élimination la plus importante est à 20°C. Les concentrations résiduelles mesurées sont : 12,92mg/L de nickel et 11,32mg/L de plomb (figure 6, 7). Ce résultat montre que l'augmentation de la température du milieu a un effet défavorable sur l'adsorption des deux ions métalliques dans le domaine de température considérée. Ceci, détermine le caractère exothermique de leur adsorption à la surface du kaolin [20].

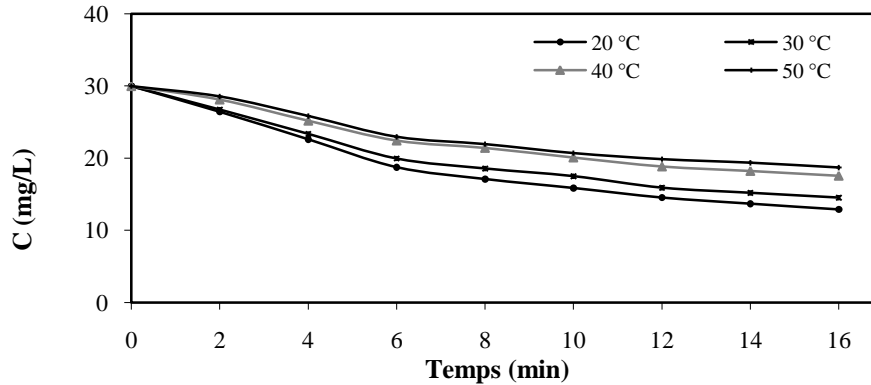


Figure 6. Concentration résiduelle de Ni en fonction du temps
 $C_{Ni}: 30 \text{ mg/L}; V_{ag}: 400 \text{ tr/min}; pH_{milieu}: 4; M_{kaolin}: 1 \text{ g}; \Phi_{kaolin}: 60 \leq \Phi < 80 \mu\text{m}$

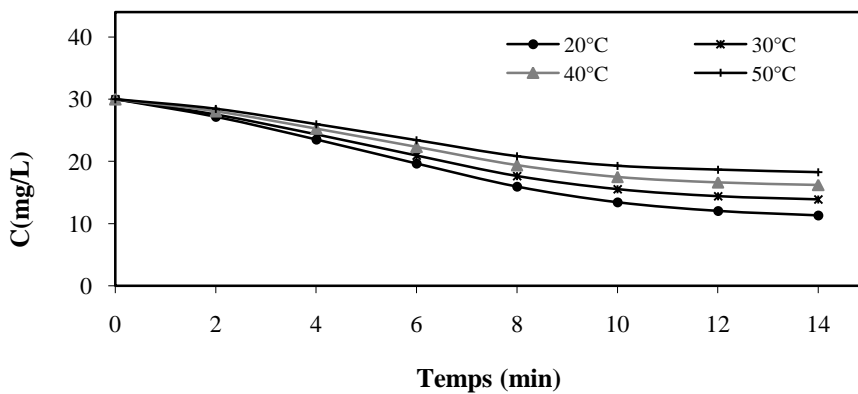


Figure 7. Concentration résiduelle de Pb en fonction du temps
 $C_{Pb}: 30 \text{ mg/L}; V_{ag}: 400 \text{ tr/min}; pH_{milieu}: 4; M_{kaolin}: 1 \text{ g}; \Phi_{kaolin}: 60 \leq \Phi < 80 \mu\text{m}$

3.2.2.4 Optimisation de la granulométrie

La cinétique d'adsorption du nickel et du plomb, seuls, en solution par le kaolin, nous a permis de savoir que la fixation est meilleure pour une granulométrie comprise entre $80 \leq \Phi < 100 \mu\text{m}$. Les concentrations résiduelles mesurées pour cette granulométrie sont: 9,81 mg/L de nickel et 6,14mg/L de plomb (figures 8, 9). Il est à noter que ce procédé est défavorable à $\Phi < 60\mu\text{m}$ (figures 8, 9).

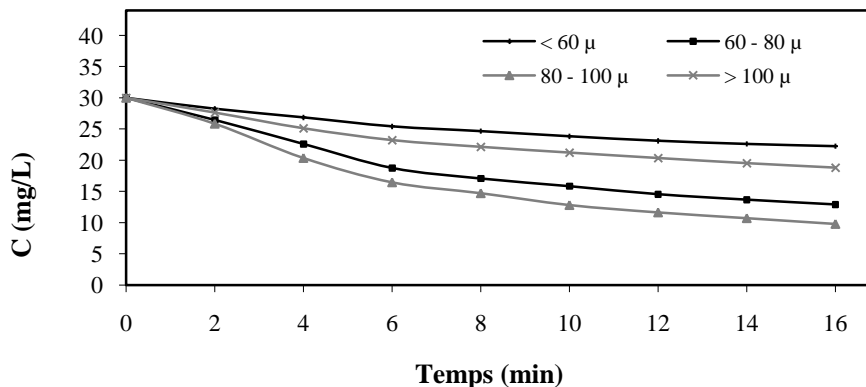


Figure 8. Concentration résiduelle de Ni en fonction du temps
 $C_{Ni}: 30 \text{ mg/L}; V_{ag}: 400 \text{ tr/min}; M_{kaolin}: 1 \text{ g}; pH_{milieu}: 4; T_{milieu}: 20 \text{ }^\circ\text{C}$

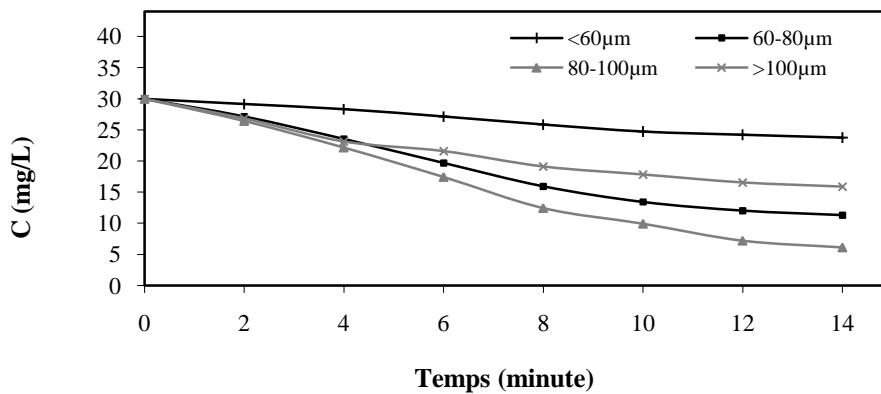


Figure 9. Concentration résiduelle de Pb en fonction temps
 C_{Pb} : 30 mg/L ; V_{ag} : 400 tr/min ; M_{kaolin} : 1 g, pH_{milieu} : 4; T_{milieu} : 20 °C

Cette conséquence est due probablement au phénomène de coalescence [21]. Suite aux résultats obtenus, nous pouvons dire que la taille du grain de notre adsorbant, joue donc un rôle prépondérant sur la vitesse du transfert des cations considérés, de la solution vers l'adsorbant.

3.2.3 Effet de l'activation chimique du kaolin.

Afin d'améliorer le rendement d'adsorption, nous avons activé chimiquement la surface de notre solide par différents acides à savoir, l'acide sulfurique, nitrique, chlorhydrique et phosphorique. Les résultats ont montré que l'activation est meilleure dans le cas de l'acide chlorhydrique. Par la suite, nous avons optimisé la concentration de l'acide utilisé dans le cas de l'adsorption du nickel.

Les mesures expérimentales réalisées ont montré que la concentration optimale d'acide donnant une meilleure fixation de nickel est de 0,2M (figure 10). En effet, Après activation du kaolin par l'acide chlorhydrique à 0,2M et en appliquant l'ensemble des paramètres déjà optimisés, nous avons aperçu une diminution de la concentration résiduelle en nickel de 3,24 mg/L à l'équilibre (figure 11).

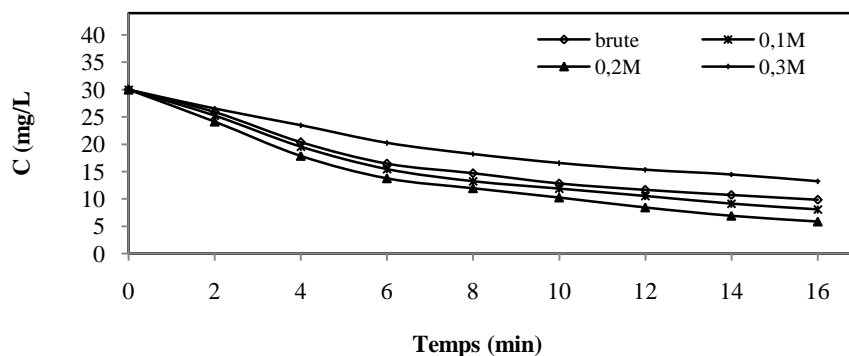


Figure 10. Concentrations résiduelles de Ni en fonction du temps
 C_{Ni} : 30 mg/L ; V_{ag} : 400 tr/min ; M_{kaolin} : 1 g, pH_{milieu} : 4; T_{milieu} : 20 °C

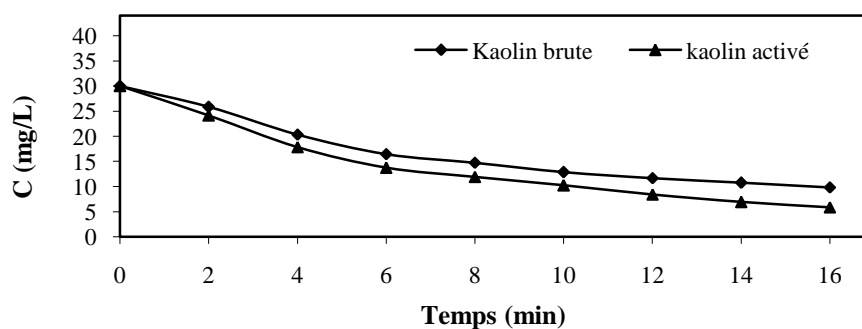


Figure 11. Concentration résiduelle de Ni en fonction temps
 C_{Ni} : 30 mg/L ; V_{ag} : 400 tr/min ; M_{kaolin} : 1 g, pH_{milieu} : 4; T_{milieu} : 20 °C

Nous concluons que le traitement du matériau aurait probablement augmenté le nombre de sites et favorisé le processus de fixation conduisant à un meilleur rendement. Il est important de signaler que l'activation du kaolin a été effectuée dès le départ, c'est-à-dire, avant l'étude cinétique, pour les cas du plomb et du mélange.

3.2.4 Effet de la concentration initiale

L'application du procédé d'élimination du nickel et du plomb, seuls, par le kaolin sur des solutions synthétiques à différentes concentrations (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg/L) dans les conditions optimales (C_{initiale} : 30mg/L, pH: 4; V_{ag} : 400 tr/min; T_{milieu} = 20 °C; granulométrie kaolin : $80 \leq \varnothing < 100 \mu\text{m}$; M_{kaolin} : 1g), pour un volume d'un litre, nous a permis d'étudier la cinétique d'adsorption et de déterminer la quantité maximale adsorbée à l'équilibre en s'appuyant sur la méthode des restes [22,23].

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

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

Les figures 12 et 13 représentent les courbes cinétiques d'adsorption du nickel et du plomb en solution à différentes concentrations initiales. La figure 14, représente les valeurs des rendements de la cinétique d'élimination des cations considérés. La figure 15 représente l'isotherme d'adsorption réalisée.

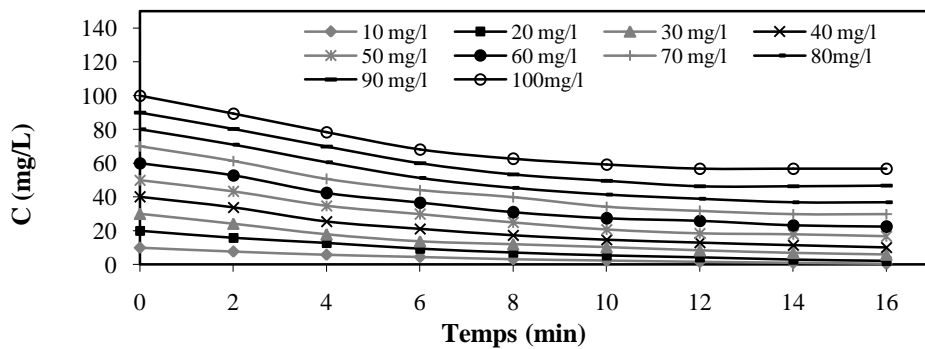


Figure 12. Concentration résiduelle de Ni en fonction du temps

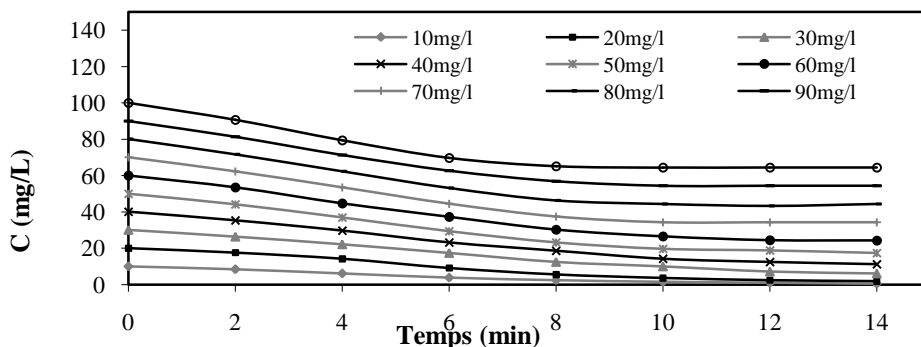


Figure 13. Concentration résiduelle de Pb en fonction du temps

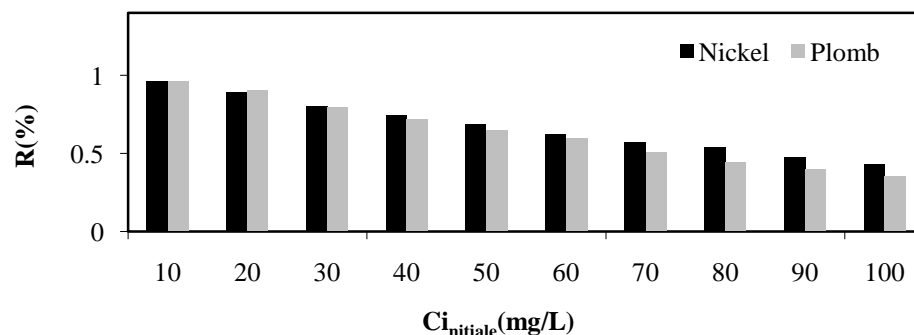


Figure 14. Rendement en fonction des concentrations initiales

Les résultats des essais réalisés nous ont montré que l'adsorption des ions métalliques considérés par le kaolin en solution est plus importante pour des solutions initiales de faibles concentrations (figures 12,13). En effet, nous constatons que la plus grande valeur du rendement est obtenue à partir d'une solution initiale de concentration 10mg/L (96,2 % pour le nickel et 96,3% pour le plomb) (figure14). Ceci, nous mène à dire que ce matériau à une grande capacité d'adsorption à des faibles concentrations. Par ailleurs, l'allure des courbes présentées dans la figure 15 sont croissantes et se terminent par un palier de saturation à partir de 60 et 70mg/L (solution initiale) respectivement pour le plomb et le nickel. Les valeurs des concentrations adsorbées mesurées au niveau de ces points (concentration initiale) sont : 43,2mg/g de nickel et 35,69mg/g de plomb. Ce résultat nous permet de conclure que ces valeurs représentent les quantités maximales qui peuvent être fixée par un gramme de kaolin.

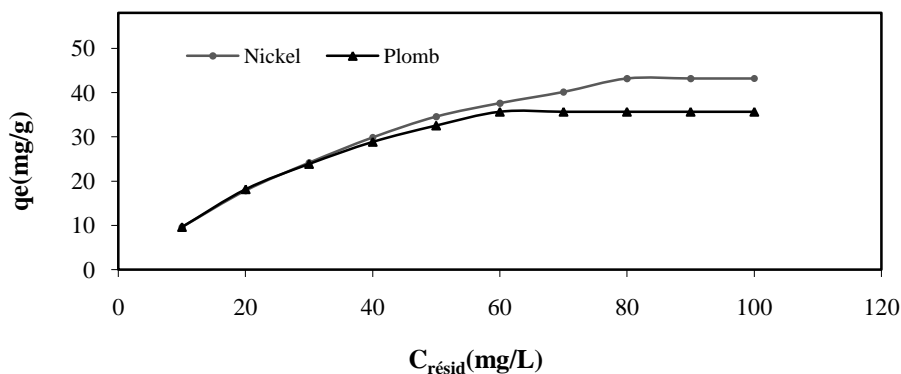


Figure 15. Quantité adsorbée de Ni et Pb en fonction des concentrations initiales

3.2.5 Isotherme d'adsorption

Afin d'optimiser la conception du système de sorption, il est important d'établir la corrélation la plus appropriée pour les courbes d'équilibre. Deux équations mathématiques ont été employées, l'équation de Langmuir et l'équation de Freundlich.

- **Modèle de Freundlich** : L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse [24]. Sa formule empirique est présentée comme suit :

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

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 ($mg\ L^{-1}$),

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

La relation de Freundlich linéarisée s'écrit comme suit :

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

- **Modèle de Langmuir** : L'équation de Langmuir, 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 [25]:

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

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 version linéaire de l'équation de Langmuir (éq. 5) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} \times C_e + \frac{1}{q_m \cdot b} \quad (5)$$

L'application de ces équations sur les mesures expérimentales obtenues est présentée dans les figures allant de 16 à 19. Les paramètres de ces modèles sont rapportés dans les tableaux 2 et 3.

Selon les résultats obtenus, le modèle de Langmuir est plus adapté à cette adsorption que celui de Freundlich. Ce constat est justifié d'une part par les valeurs des coefficients de régression qui sont meilleurs pour l'équation de Langmuir, ainsi que par les capacités maximales théoriques qui sont plus proches des quantités maximales expérimentales (tableau 3). L'isotherme d'adsorption du nickel et plomb 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.

Les quantités maximales adsorbées sont : q_{max} est 43,18mg/g de nickel et 35,69 mg/g de plomb (figure 20, 21). Cet adsorbant présente une particularité intéressante: il est efficace à dès les faibles concentrations ($1/n < 1$) et son type d'isotherme est identique aux caractéristiques d'un adsorbant microporeux [26].

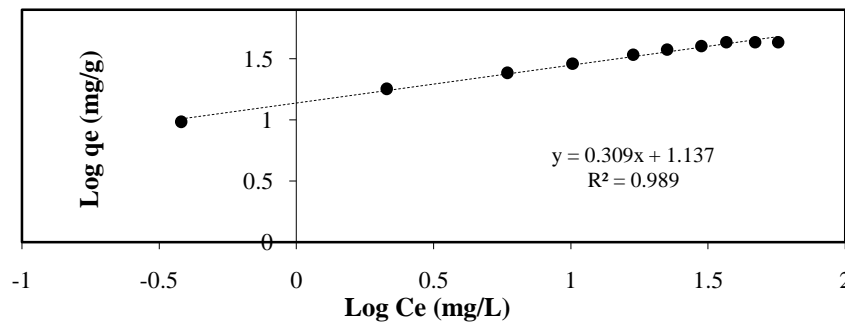


Figure 16. Présentation du modèle de Freundlich : cas de Ni

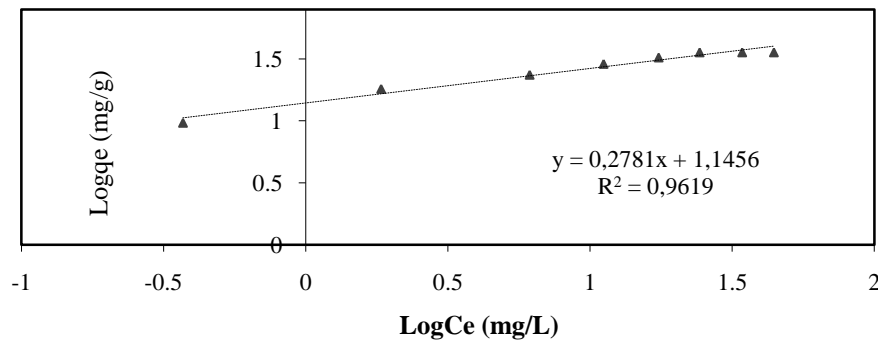


Figure 17. Présentation du modèle de Freundlich : cas de Pb

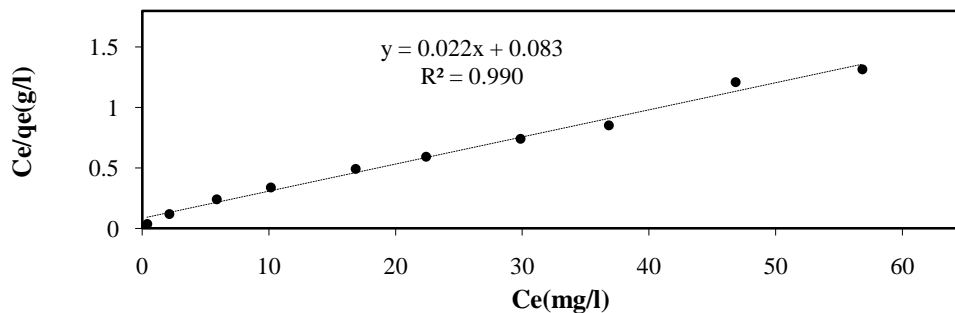


Figure 18. Présentation du modèle de Langmuir: cas de Ni

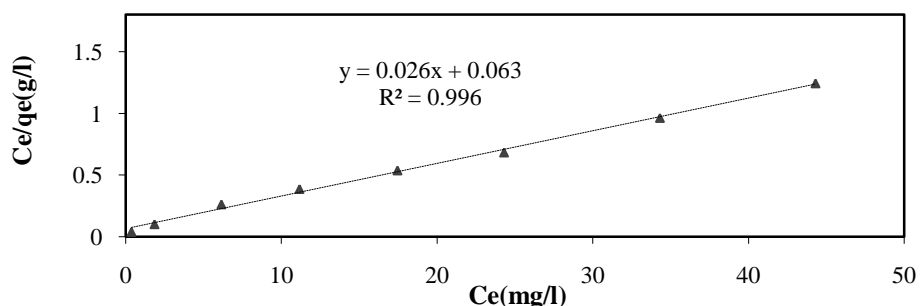


Figure 19. Présentation du modèle de Langmuir : cas de Pb

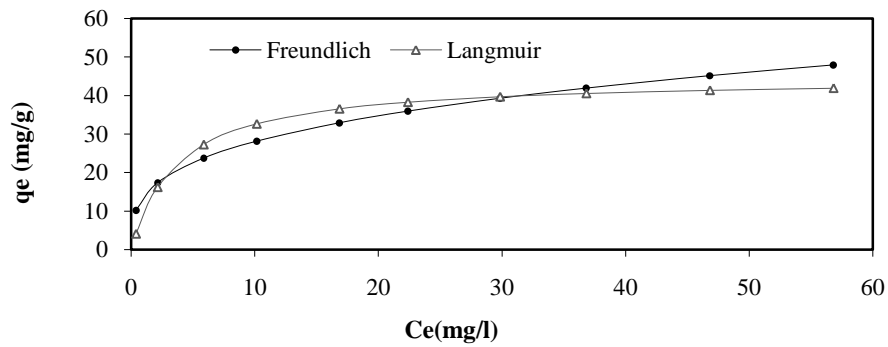


Figure 20. Isotherme d'adsorption du Ni par le kaolin

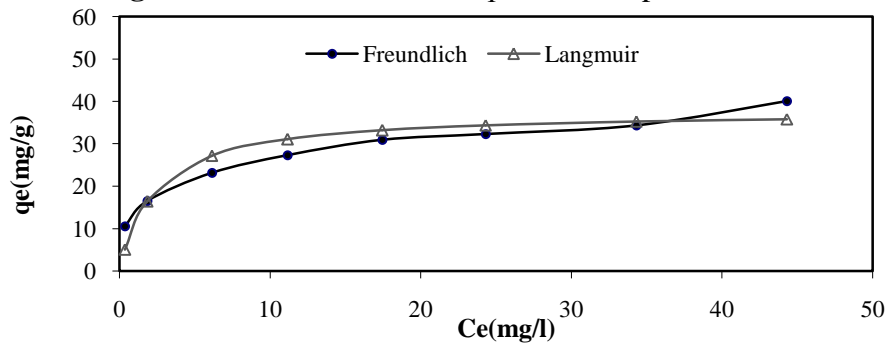


Figure 21. Isotherme d'adsorption du Pb par le kaolin

L'équation de Langmuir donne une bonne représentation de l'isotherme des cations mis en examen ($R^2_{Ni} = 0,990$; $R^2_{Pb} = 0,998$). La présence d'un long plateau (figures 20, 21), indique une faible formation des multicouches [27,28]. Dans le domaine des faibles concentrations (figures 20,21), ni ce modèle ni le modèle de Freundlich ne permettent de reproduire correctement l'isotherme d'adsorption expérimentale. Après la détermination des constantes thermodynamiques du modèle de Langmuir des ions considérés nous pouvons évaluer l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbant en calculant le rapport R_L [29,30]. Ce dernier est une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que R_L tend vers 0 et d'autant plus défavorable que R_L tend vers 1 [31,32]. Le rapport est calculé en fonction de la constante de Langmuir et les valeurs des concentrations initiales comme est présentés ci-dessous:

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 b} \quad (6)$$

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

De la figure 22, nous constatons que la valeur du rapport R_L décroît avec l'augmentation de la concentration initiale pour les deux cations mis en examen (figure 22). Ce résultat nous permet de conclure que le solide utilisé présente une bonne capacité d'adsorption

Table 2. Paramètres du modèle de Freundlich

	K_F ($mg.g^{-1})(ml.mg^{-1})^{1/n}$	n	R^2
Nickel	13,96	3,25	0,98
Plomb	13,98	3,94	0,96

Tableau 3. Paramètres du modèle de Langmuir

	q_{max} (mg/g)	b ($L.mg^{-1}$)	R^2
Nickel	44,64	0,267	0,99
Plomb	37,73	0,419	0,99

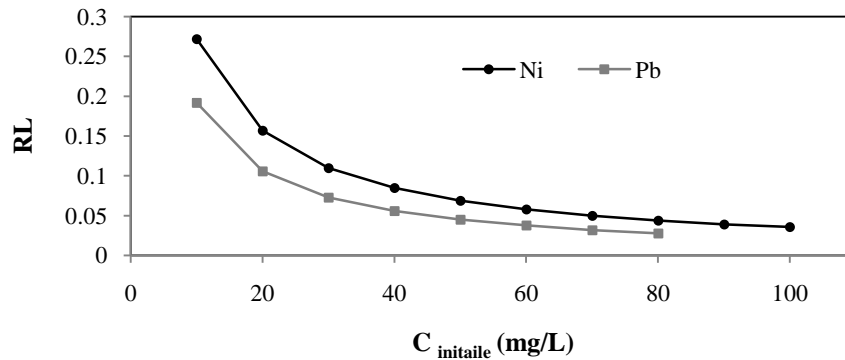


Figure 22. Evolution du R_L en fonction de la concentration initiale

3.2.6 Détermination de l'ordre de la réaction

L'ordre de la réaction est déterminé à l'aide de deux modèles cinétiques : le modèle de la Lagergren et le modèle de Blanchard. Le calcul de l'ordre a été réalisé à l'aide de trois solutions à différentes concentrations, 10, 20, et 30 mg/L. La masse du kaolin utilisée est de un gramme. Les valeurs considérées des autres paramètres influençant sont celles obtenues par optimisation des conditions de la réaction d'adsorption

3.2.6.1 Pseudo premier ordre

La relation de la Lagergren [33] 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 :

$$\frac{dq}{dt} = k_{Lag}(q_e - q) \quad (7)$$

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

$$\ln \frac{q_e - q}{q_e} = -k_{Lag}t \quad (8)$$

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

q : quantité adsorbé au temps t (mg/g)

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

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

$$\ln(q_e - q) = -k_{lag}t + \ln q_e \quad (9)$$

En appliquant l'équation 9 sur nos données expérimentales, nous devons obtenir une droite de pente ($-k_{ads}$) et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln(q_e)$ [34]. Le modèle de Lagergren est vérifié si les coefficients de corrélations sont supérieurs à 0,9 ($R^2 \geq 0,9$) et les valeurs des capacités maximales d'adsorption théorique sont proches de ceux mesurées expérimentalement [35,36].

En traçant $\ln(q_e - q)$ en fonction du temps t (figures 23,24), nous calculons les paramètres cinétiques du modèle Lagergren. Les résultats trouvés montrent que la régression est supérieure à 95% et les capacités maximales théoriques et expérimentales sont voisines pour les deux ions métalliques (tableaux 4, 5).

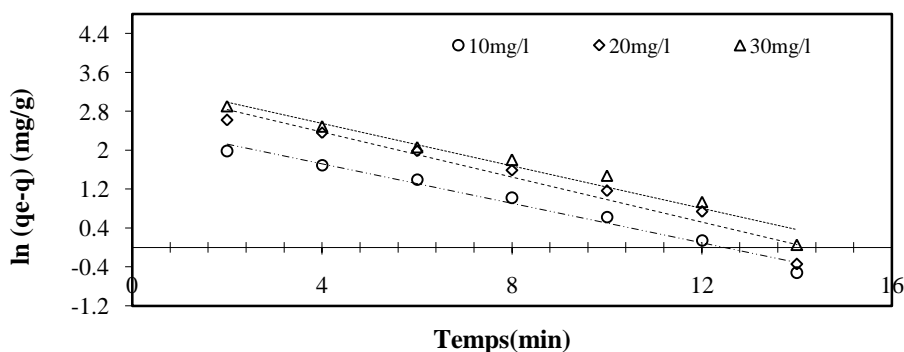


Figure 23. Application du modèle de Lagergren : cas du nickel

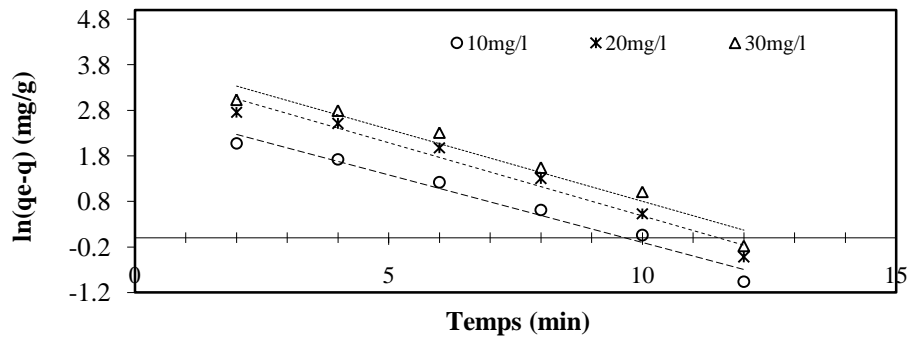


Figure 24. Application du modèle de Lagergren : cas du plomb

Table 4. Paramètres cinétique du modèle de Lagergren : cas du nickel

C_0 (mg/L)	K_{lag} min^{-1}	q_e théo. (mg/g)	q_e exp. (mg/g)	R^2 %
10	0,203	10,29	9,62	97,77
20	0,231	19,24	17,87	97,03
30	0,218	25,15	24,14	96,42

Table 5. Paramètres cinétique du modèle de Lagergren : cas du plomb

C_0 (mg/L)	K_{lag} min^{-1}	q_e théo. (mg/g)	q_e exp. (mg/g)	R^2 %
10	0,2569	11,42	9,54	97,34
20	0,3017	21,04	18,16	96,78
30	0,3166	29,71	25,56	95,44

3.2.6.2 Pseudo second ordre

L'application du modèle de Blanchard [37], nous permet de définir le pseudo second ordre de la réaction dans un procédé de sorption. L'équation du pseudo second ordre est présentée sous la forme suivante [38]:

$$\frac{dq}{dt} = k_b (q_e - q)^2 \quad (10)$$

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^{-1})

En intégrant l'équation 10 et en appliquant les conditions aux limites nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_b q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

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 [38-40].

L'application de l'Equation 11 sur nos données expérimentales, nous a permis de tracer les droites présentées dans les figures 25 et 26, et calculer les valeurs des paramètres cinétiques pour chaque cation métallique. Les paramètres cinétiques calculés du modèle de Blanchard donnent une bonne régression pour les trois solutions choisies (tableaux 6, 7). Les capacités maximales théoriques calculées sont très loin des quantités adsorbées (tableaux 6, 7). De ces deux étapes, nous constatons que la régression pour les deux modèles est supérieure à 90%, par contre les écarts entre les capacités maximales adsorbées théoriques et expérimentales sont minimes pour le modèle de la Lagergren (tableaux 4, 5). De ce fait, nous pouvons conclure que la cinétique d'adsorption du nickel et du plomb, seuls, par le kaolin en milieu aqueux est du pseudo premier ordre.

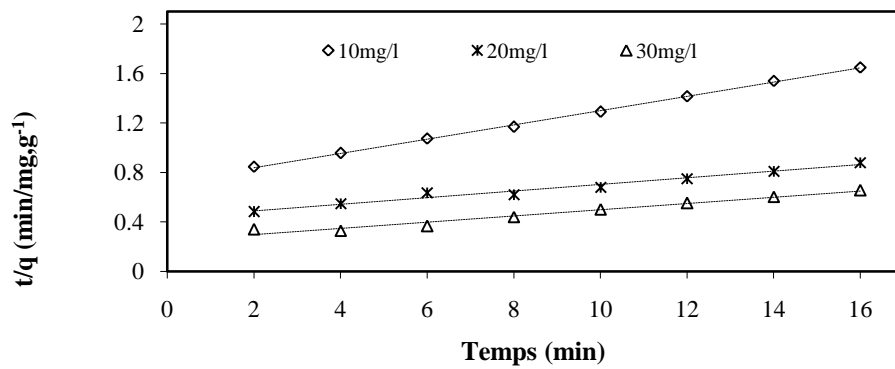


Figure 25. Présentation du modèle de Blanchard : cas du nickel

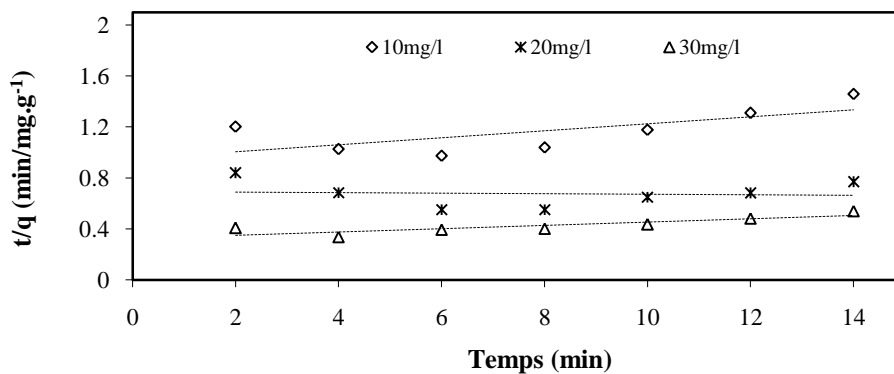


Figure 26. Présentation du modèle de Blanchard : cas du plomb

Table 6. Paramètres cinétiques du pseudo seconde ordre : cas du nickel

C ₀ (mg/L)	K _b (mg/g.min)	q _e théorique (mg/g)	q _e expérimentale (mg/g)	Régression %
10	4,58 x 10 ⁻³	17,36	9,62	99,9
20	1,65 x 10 ⁻³	37,31	17,89	97,26
30	2,52 x 10 ⁻³	40	24,14	96,21

Table 7. Paramètres cinétiques du pseudo seconde ordre : cas du nickel

C ₀ (mg/L)	K _b (mg/g.min)	q _e théorique (mg/g)	q _e expérimentale (mg/g)	Régression %
10	7,9 x 10 ⁻⁴	36,49	9,54	46,76
20	16,09 x 10 ⁻⁴	31,25	18,16	2,73
30	4,92 x 10 ⁻⁴	79,15	25,56	72,58

3.3 Etude cinétique en mélange binaire : nickel-plomb

Le présent travail a été reconduit dans le même état d'esprit que pour l'étude de l'adsorption du cation métallique seul sur le kaolin. L'objectif essentiel est de déterminer pour le mélange nickel-plomb la capacité d'adsorption du kaolin à 20°C et de présenter les isothermes pour différents modèles.

3.3.1 Mesure de l'équilibre

La cinétique de l'adsorption du mélange binaire à proportion égale est réalisée à partir de plusieurs solutions de concentration 30 mg/L contenant du nickel et du plomb. Les essais réalisés sur l'adsorption de ce mélange binaire (Ni-Pb) en mode statique ont montré que le pseudo équilibre est atteint après 22 minutes d'agitation (figure 27). Ces résultats, nous ont révélé aussi que la fixation du nickel est plus importante (tableau 8).

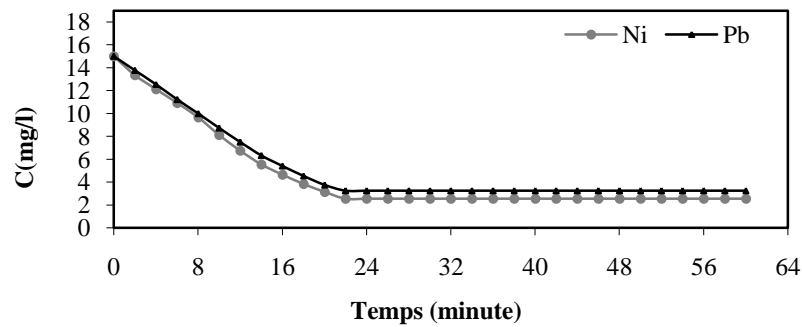


Figure 27. Suivi de la concentration résiduelle en fonction du temps : cas mélange nickel-plomb
 $C_{Nickel, Plomb}$: 30 mg/L ; V_{ag} : 400 tr/min ; pH_{milieu} : 4 ; T_{milieu} : 20°C ; Φ_{kaolin} : $80 \mu m \leq \Phi < 100 \mu m$; M_{kaolin} : 1 g

Tableau 8. Concentrations résiduelles à l'équilibre du mélange nickel-plomb

	Ni-Pb	
	Ni ⁺⁺	Pb ⁺⁺
C_e (mg/L)	2,54	3,24
q_e (mg/g)	12,46	11,76
$t_{\text{équilibre}}$ (min)	22	

3.3.2 Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du mélange binaire

L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du nickel et du plomb en mélange binaire sur le kaolin de djebel Débagh a été réalisé dans les conditions opératoires optimales des cations seuls et pour différentes solutions initiales. Les résultats de mesure obtenus sont regroupés dans le tableau 8.

La cinétique d'adsorption du mélange binaire (nickel-plomb) par le kaolin en solution, a indiqué que les quantités maximales adsorbées des éléments considérés par un gramme de kaolin en mélange sont inférieures à celles mesurées en élément pur et l'adsorption du nickel dans le mélange binaire est la plus importante. Pour le plomb, son adsorption sur le kaolin en mélange est moyennement faible (tableau 9).

L'adsorption préférentielle du nickel dans le mélange peut être interprétée par la valeur des rayons atomiques et ioniques [41]. En effet, le rayon atomique et le rayon ionique de nickel sont plus petits que ceux du plomb (tableau 10), de ce fait l'insertion du nickel est plus rapide et delà il est le mieux adsorbé. De même, la diminution de la valeur adsorbée dans le mélange est due probablement à la compétition entre les cations mis en examen [42]. Cette dernière, non seulement diminue de la capacité d'adsorption du cation sur l'adsorbant mais aussi tend à retarder l'équilibre [43,44].

Tableau 9. Concentrations résiduelles et quantités maximales adsorbées, à l'équilibre, pour les ions nickel et plomb, seuls et en mélange

Concentration initiale du mélange (mg/L)								
10	20	30	40	50	60	70	80	90
Quantité maximale adsorbée du nickel dans le mélange (mg/g)								
4,66	8,94	12,46	14,39	17,18	21,02	24,65	25,74	26,38
Quantité maximale adsorbée du nickel seul (mg/g)								
9,62	17,87	24,14	29,85	34,16	37,62	40,14	43,18	43,18
Quantité maximale adsorbée du plomb dans le mélange (mg/g)								
4,14	8,14	11,76	12,76	13,67	12,29	11,58	10,46	9,88
Quantité maximale adsorbée du plomb seul (mg/g)								
9,63	18,16	23,56	28,84	32,55	35,69	35,69	35,69	35,69
Quantité maximale adsorbée du mélange nickel-plomb (mg/g)								
8,8	17,08	24,22	27,15	30,85	33,31	36,23	36,2	36,26

Tableau 10. Valeurs des rayons atomiques et ioniques du nickel et du plomb

Cation	Nickel	Plomb
Rayon atomique	0,124 nm	0,154 nm
Rayon ionique	0,069 nm	0,132 nm

3.4 Isotherme d'adsorption du mélange nickel-plomb.

En mélange, les modèles classiques de Langmuir et Freundlich présentent des limites. C'est dans cette tendance que des modèles multi-constituants sont alors proposés. La figure 28, représente respectivement les isothermes du nickel et du plomb dans le mélange nickel-plomb.

Ces isothermes d'adsorption ont été réalisées dans les conditions opératoires déjà citées. Sur cette figure, la quantité adsorbée cumulée ($q_{eNi} + q_{eMn}$) est également rapportée en fonction de la concentration cumulée ($C_{eNi} + C_{ePb}$).

Les isothermes correspondantes ont des allures traditionnelles avec une meilleure adsorption pour le nickel dans le mélange (figure 28). Dans le mélange nickel-plomb, la quantité de plomb adsorbée est très inférieure à celle observée pour le plomb seul. L'isotherme passe d'abord par un maximum à très faible concentration, puis diminue au fur et à mesure que la concentration augmente jusqu'à la saturation du kaolin.

La diminution de la quantité de plomb adsorbée dans le mélange est due probablement à l'insertion rapide du nickel et surtout pour les grandes concentrations. En effet, aux plus fortes concentrations, la quantité du nickel adsorbée est environ deux fois et un demi plus forte.

Ce phénomène n'est pas aussi marqué aux faibles concentrations, quand il y a assez de sites pour fixer une grande partie du nickel et du plomb (figure 24). L'adsorption sélective du nickel s'explique principalement par le fait que le nickel possède des rayons atomiques et ioniques inférieurs à ceux du plomb. Il est intéressant de noter que des différences relativement faibles entre les quantités maximales adsorbées du plomb et du nickel, seuls, en solution ne traduisent pas la très forte différence d'adsorption lorsqu'ils sont en compétition

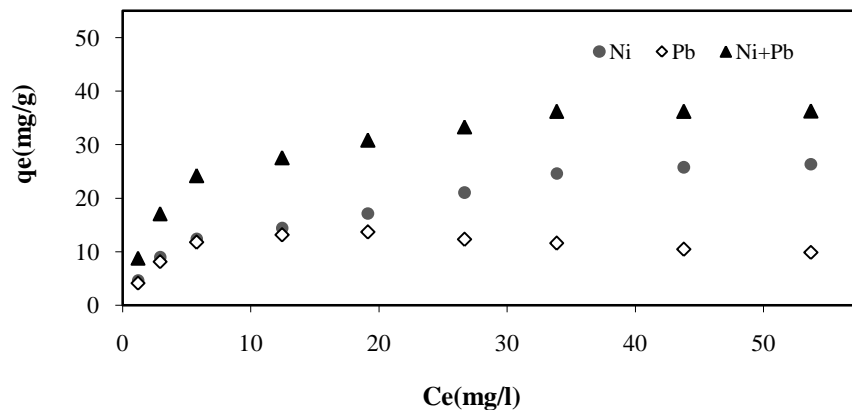


Figure 28 : Isotherme d'adsorption du nickel et du plomb en mélange binaire

3.4.1 Modélisation des isothermes d'adsorption du mélange nickel-plomb

De nombreux modèles sont proposés pour représenter l'adsorption multi-constituants à l'équilibre, notamment les modèles de Langmuir généralisé, de Langmuir généralisé modifié et le modèle théorique de la solution adsorbée idéale (I.A.S.T). Chacun de ces modèles a été établi à partir d'hypothèses effectuées sur les mécanismes d'adsorption. Ainsi, compte tenu de la forme des isothermes obtenues en mono constituant et en mélange binaire, nous avons choisi le modèle de Langmuir généralisé et le modèle de Langmuir généralisé modifié.

3.4.1.1 Modèle de Langmuir généralisé.

Le modèle de Langmuir généralisé repose sur les mêmes hypothèses que le modèle de Langmuir à un seul constituant: une molécule par site, surface homogène, pas d'interactions latérales. Au cours d'une adsorption multi-constituants, ce modèle simple permet de représenter les isothermes de chaque espèce à partir des coefficients de Langmuir calculés pour des produits purs.

Le modèle de Langmuir généralisé est représenté sous la forme suivante :

$$q_{e_i} = \frac{q_{max_i} b_i C_{e_i}}{1 + \sum_j b_j C_{e_j}} \quad (13)$$

$q_{max,i}$: quantité d'adsorption maximale pour l'espèce i en produit pur (mg/g) ;
 b_i : constante de Langmuir de l'espèce i en produit pur ($L.mg^{-1}$) ;
 q_{e_i} : quantité de l'espèce i adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g) ;
 C_{e_i} : quantité de l'espèce i en solution à l'équilibre en compétition (mg/L).

Pour des mélanges binaires, différents auteurs ont repris l'équation de Langmuir généralisée sous la forme suivante [45-48]:

$$q_{eA} = q_{max,A} \times \frac{b_A C_{eA}}{1 + b_A C_{eA} + b_B C_{eB}} \quad (14)$$

$$q_{eB} = q_{max,B} \times \frac{b_B C_{eB}}{1 + b_A C_{eA} + b_B C_{eB}} \quad (15)$$

q_{maxA} : quantité d'adsorption maximale pour l'espèce A en produit pur (mg/g) ;
 b_A : constante de Langmuir de l'espèce A en produit pur ($L.mg^{-1}$) ;
 q_{eA} : quantité de l'espèce A adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g) ;
 C_{eA} : quantité de l'espèce i en solution à l'équilibre en compétition (mg/L).
 q_{maxB} : quantité d'adsorption maximale pour l'espèce B en produit pur (mg/g) ;
 b_B : constante de Langmuir de l'espèce B en produit pur ($L.mg^{-1}$) ;
 q_{eB} : quantité de l'espèce B adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g) ;
 C_{eB} : quantité de l'espèce B en solution à l'équilibre en compétition (mg/L).

Les paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption du nickel et du plomb seuls sur le kaolin sont rapportés dans le tableau 6. L'application du modèle de Langmuir généralisé est représentée par la figure 25.

Tableau 11 : Paramètres du modèle de Langmuir pour la mono-adsorption : nickel et plomb

Modèle de Langmuir Ni		
q_{max} (mg/g)	B ($L.mg^{-1}$)	R^2
44,64	0,267	0,99
Modèle de Langmuir Pb		
37,73	0,419	0,99

La Figure 29, montre que pour le mélange binaire nickel-plomb, à des proportions égales, le modèle de Langmuir généralisé exprime une inversion de sélectivité alors que les résultats expérimentaux montrent une affinité très marquée du nickel sur toute la gamme de concentration. L'adsorption dominante du nickel ne se retrouve plus dans le mélange, où il est en défaut; dans ce cas, le modèle prédit l'inverse de l'expérience. En effet, en binaire, d'après M.Suzuki [49], ce modèle ne peut donner des résultats satisfaisants que si les capacités maximales des deux espèces sont sensiblement les mêmes. Pour le cas inverse, il a été indiqué que ce modèle ne représente pas l'isotherme expérimentale [50-54], c'est pour cette raison qu'une autre version a été proposée.

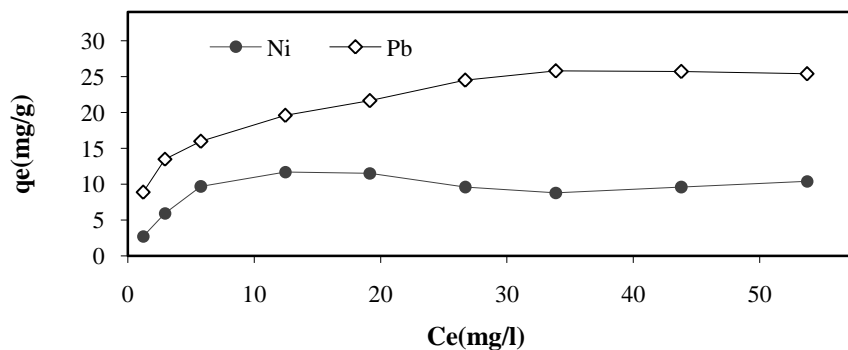


Figure 29. Modèle de Langmuir généralisé pour le mélange binaire nickel-plomb

3.4.1.2 Modèle de Langmuir généralisé et modifié.

Dans cette version les auteurs recommandent une autre forme d'équation de Langmuir généralisée qui englobe tous les mélanges binaires [55]. La forme présentée est la suivante :

$$qe_A = \frac{(q_{max,A} - q_{max,B})b_A.Ce_A}{1 + b_A.Ce_A} + \frac{q_{max,B}.b_A.Ce_A}{1 + b_A.Ce_A + b_B.Ce_B} \quad (16)$$

$$qe_B = q_{max,B} \times \frac{b_B.Ce_B}{1 + b_A.Ce_A + b_B.Ce_B} \quad (17)$$

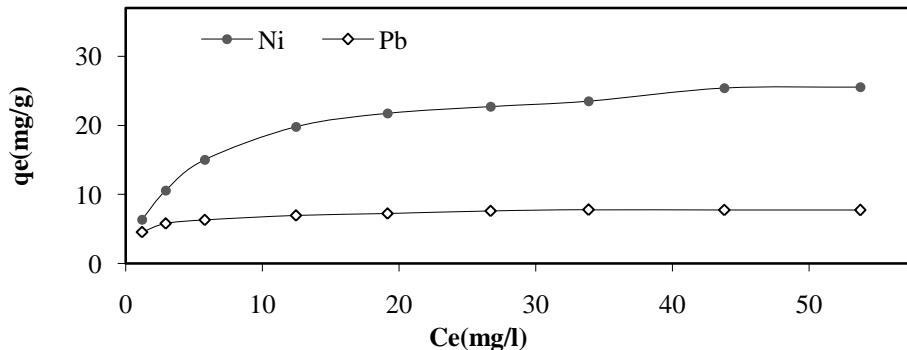


Figure 30. Modèle de Langmuir généralisé et modifié pour le mélange binaire nickel-plomb

L'application du modèle de Langmuir généralisé et modifié sur nos données expérimentales est représentée par la figure 30. La version modifiée du Langmuir généralisée donne de meilleurs résultats. Pour le nickel l'allure de la courbe est presque semblable à celle de l'expérimentale (figure 28). Par contre pour le plomb, la différence se situe au niveau des valeurs théoriques des concentrations résiduelles supérieures à 30mg/L, cela est due probablement à l'erreur dans les mesures des différents paramètres (figure 30).

Conclusion

Le procédé d'élimination en mélange binaire a été abordé dans ce travail après une étude préalable d'une élimination en mono adsorption. Dans cette dernière, le processus envisagé en régime statique, à 20°C, une vitesse d'agitation de l'ion de 400 tr/min, à un pH = 4 et à un diamètre de grains compris entre 80 et 100µm, a montré qu'un gramme de kaolin traité peut fixer selon le modèle de Langmuir, jusqu'à 43,20 mg de nickel et 35,69 mg de plomb.

Le temps du pseudo équilibre mis en évidence dans ce travail est de 16minutes pour le nickel et de 12 minute pour plomb avec une cinétique du pseudo 1^{er} ordre. L'étude de la modélisation a déterminé une bonne affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat par le biais du rapport R_L .

Pour l'adsorption binaire, le mélange choisi est constitué du nickel et du plomb à des concentrations égales. L'étude cinétique a révélé que l'adsorption du nickel est la plus importante et le pseudo équilibre est plus lent que celui de l'ion seul. De même, La représentation des isothermes en mélange a confirmé la complexité du problème de compétition. D'après les résultats aucune des techniques simples n'a été capable de prédire le comportement du mélange en adsorption à partir de l'adsorption séparée de constituants.

Nous avons, cependant, montré comment nous pouvons représenter approximativement le mélange avec un modèle Langmuir généralisé, en utilisant à la fois des données en mono constituant et en mélange. Toutefois, cette technique semble être dans l'incapacité de restituer l'aspect fortement préférentiel de l'adsorption de nickel par rapport au plomb. Il y a donc là un travail de fond à mener à partir d'hypothèses moins simplificatrices que celles de Langmuir généralisé modifié, où ce dernier a donné un isotherme plus au moins proche de l'expérimentale.

Références

1. Sengupta B., Bhakhar M.S., Sengupta R., *Hydrometal.*, 89 (2007) 311-318.
2. Manikavasagam K., Nishant D., Pradyumna P., Tapas N., *J. Hazard. Mater.*, 154 (2008) 721-730
3. Lafont O., *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 66, 1 (2008), 28-33.
4. Testard F., L. Berthon and A.Thomas, *C. R. Chimie*, 10 (10-11) (2007) 1034-1041.
5. Pontié M.et coll., *Union Internationale pour les applications de l'électricité Paris*, (2001) 212.
6. Belmouden M., Assabbane A.and Ait Ichou Y.; *Ann. Ch. Sc. Matér.*, 26 (2) (2001), 79-85.
7. Adebowale K.O., Unuabonah I.E., Olu-Owolabi B.I., *Applied Clay Science*, 29 (2005) 145-148.
8. Adebowale K.O., Unuabonah E., Olu-Owolabi B.I., Bamidele I., *J. Hazard. Mater.*, B134 (2006) 130-139.
9. Unuabonah E.I., Adebowale K.O., Olu-Owolabi B.I., *Hydrometal.* 93 (2008) 1-9.

10. Burch C. R., Water Research, 33, 18 (1999), 3689–3694.
11. Galan E., Aparicio P., Miras A., Michailidis K., Tsirambides A., *Applied Clay Science*, 10, 1996.
12. Spectromètre séquentiel à rayon X SRS 3000, N° de réf. C79000-M3477-C171-06
13. Norme Afnor, NF T 90-112.
14. Perkin Elmer, *Analytical methods for atomic adsorption spectrometry. Part N° 0303-0152.*
15. Boulmouk A., Berredjem Y., Guerfi K., Gheid AEK, *J. Soc. Alg. Ch.*; 14 (1) (2004) 155-165.
16. Figueira M. M., Volesky B., Ciminelli V.S.T, *Biotechnol. Bioengin.* 57 (1997) 344-350.
17. Sekar M., Sakthi V., Rengaraj S. J., *Colloid Interface Sci.* (2004) 279-307.
18. Annadurai G., Juang R.S., *Water Sci. Technol.* 47 (2002) 185-190.
19. Quek S.Y., Ise D.A.J, Forster C.P., *Water SA.* 24 (1998) 251-256.
20. Sarý A., Tuzen M., *J. Hazard Mater.* 164 (2009) 1004-1011,
21. Satapathy D., Natarajan G.S., *Adsorption* 12 (2006) 147-154.
22. Erdem M., Ozverdi A., *Sep. Purif. Technol.* 42 (2005) 259-264.
23. Gercel O., Gercel H.F., *Chem. Eng. J.* 132 (1–3) (2007) 289-297.
24. Freundlich H.M.F., *Z. Phys. Chem.* 57 (1906) 385-470.
25. Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221-2295.
26. Ho Y.S., McKay G., *Adsorpt. Sci. Technol.* 20 (2002) 795-817.
27. Sun L.M., Meunier F., *Technique de l'Ingénieur - Opérations Unitaires, Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés*, 2003.
28. Perinau F., Molinier J., Farag K., *Can. J. Chem. Eng.*, 60 (1982) 377-383.
29. Dogan M. and Alkan M., *J. Colloid Interf. Sci.*, 267 (1) (2003) 32-41.
30. Abu Al-Rub F.A., Kandah M., Al-Dabaybeh N., *Eng. Life. Sci.*, 2 (2002) 111-116,
31. Al Mardini F., *Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France*, 2008.
32. Aksu Z., *Process Biochem.* 38 (2002) 89-99.
33. Hameed B.H., Ahmad A.L., Latiff K.N.A., *Dyes Pigm.* 75 (2007) 143–149.
34. Cochran E.L., Lu S., Gibb S.W., I., *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 198-206.
35. Ahmad R., *Water Air Soil Pollut.* 163 (2005) 169-183.
36. Agrawal A., Sahu K.K., *J. Hazard. Mater. B* 137 (2006) 915-924.
37. Blanchard G., Maunage M., Martin M., *Water Res.* 18 (1984) 1501-1507.
38. Ho Y.S., McKay G., *Process Biochem.* 38 (2003) 1047-1061.
39. Ho Y., *Water Research* 40 (2006) 119-125.
40. Do D.D, *Imperial College Press, London*, 1998.
41. Richard I. M., *Wiley & Sons, New York, U.S.A.*, 1996.
42. Dursun A.Y., *Biochem. Engin. J.* 28 (2006) 187-195.
43. Dal Bosco S.M., Jimenez R.S., Vignado C., Fontana J., Geraldo B., Figueiredo F.C.A, Mandelli D., Carvalho W.A., *Adsorption* 12 (2006) 133-146.
44. Vijayaraghavan K., Palanivelu K., Velan M., *Bioresour. Technol.*, 97 (2006) 1411-1419.
45. Butler JAV, Ockrent C., *J Phys Chem.*, 34, (1930) 2841-2859.
46. Markham E.C., Benton AF., *J. Am Chem Soc.* 53 (1931) 497-506.
47. Aksu Z., Acikel U., Kabasakal E., Tezer S., *Wat. Res.* 36 (2002) 3063-3073.
48. Senthilkumar R., Vijayaraghavan K, Thilakavathi M., Iyer P.V.R., Velan M., *Biochem. Engin. J* 33 (2007) 211-216.
49. Suzuki M., *Adsorption engineering.* New York, NY: Elsevier Sc. Pub. Company, 1991.
50. LeVan M.D., Vermeulen T., *J Phys Chem.* 85(1981) 3247-3250.
51. Covelo E.F., Vega F.A., Andrade M.L., *J. Hazard. Mater.* 140 (2007) 308-315.
52. Quintelas C., Tavares T., *Biotechnol. Lett.* 23 (2001) 1349-1353.
53. Faur C., Métivier-Pignon H., Cloirec P.LE., *J. Adsorp.*, 11 (2005) 479-490.
54. Jain J.S., Snoeyink VL., *J WPCF*, 45(12) (1973) 2463-2479.