

Élimination du manganèse en solution par le kaolin Étude cinétique et thermodynamique

T. Chouchane ^{1*}, S. Chouchane ² and A. Boukari ¹

¹ Centre National de Recherche en Soudage et Contrôle
URASM/CSS B.P. 196, 23000 Annaba, Algérie

² Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces, Département de Chimie,
Université de Badji Mokhtar, B.P. 12, 23000 Annaba, Algérie

(reçu le 21 Août 2012 – accepté le 29 Juin 2013)

Résumé - Le kaolin purifié et traité par HCl 0,4 M, a été utilisé comme adsorbant pour éliminer le manganèse contenu dans les eaux de rejets. La caractérisation physico-chimique a montré que le kaolin de Guelma est constitué en majorité de silice et d'alumine. Sa surface spécifique mesurée est plus importante pour un kaolin purifié et activé. Le processus envisagé en régime statique, montre qu'un gramme de kaolin peut fixer selon le modèle de Langmuir première version, jusqu'à 38,23 mg de manganèse avec une cinétique de pseudo 1^{er} ordre. Le temps de pseudo équilibre est de 20 minutes. Le rapport RL montre une bonne affinité du kaolin vis-à-vis à l'adsorbant. Le transport externe des ions métalliques considérés de la solution vers l'adsorbant semble une étape contrôlant la vitesse du processus globale. Cependant, le transport interne dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption. Les paramètres thermodynamiques montrent que cette adsorption est spontanée, exothermique et qu'aucun changement n'a été effectué au niveau de sa structure ($\Delta S < 0$). L'énergie d'activation est de l'ordre de 27,79 kJ/mole.

Abstract - The kaolin purified and treated with 0.4 M HCl, was used as adsorbent to eliminate the manganese content in wastewater. The physico-chemical characterization showed that the kaolin of Guelma consists mainly of silica and alumina. Its specific surface area measured is greater for purified and activated kaolin. The process envisaged under static conditions, shows that one gram of kaolin can fix according to the Langmuir model first version, up to 38.23 mg of manganese with kinetics of pseudo first order. The pseudo equilibrium time is 20 minutes. The RL ratio shows a good affinity of kaolin towards the adsorbate. The external transport of metal ions considered from the solution to the adsorbent seems a rate-controlling step of the overall process. However, the internal transport within the pores is not the only mechanism limiting the kinetics of sorption. The thermodynamic parameters show that the adsorption is spontaneous, exothermic and no changes have been made in terms of its structure ($\Delta S < 0$). The energy's activation is of the order of 27.79 kJ/mol.

Keywords: Kaolin – Manganèse – Adsorption – Water – Pollution.

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

* Chouchane_toufik@yahoo.fr

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 manganèse. Les solutions aqueuses de Mn^{++} ont été préparées à partir du Nitrate de Manganèse dans de l'eau bi distillée. 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 de l'ion, ainsi que de la taille du grain du kaolin, sur sa capacité d'adsorption.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 Matériels de laboratoire

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 et un diffractomètre automatique Siemens D5000. Les réactifs employés dans les différentes étapes de ce procédé sont: l'acide chlorhydrique et le nitrate de plomb, produit par Merck.

2.2 Matériaux utilisés

Les échantillons ramenés du Djebel Edbagh de Guelma, sous forme de blocs sont broyés et tamisés à une granulométrie inférieure à 200 μm . Ces derniers sont soumis à 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 bi distillée pour l'élimination des sels résiduels [3]. Ensuite, ces échantillons seront filtrés [4], séchés à 40 °C pendant 24 heures et conservés dans des flacons en verre teinté [5].

La caractérisation du kaolin a été effectuée par fluorescence X (FRX) [6] et par diffraction des Rayons X (DRX) [7]. La surface spécifique a été déterminée par le modèle de BET [8].

2.3 Protocole opératoire

Le protocole opératoire se traduit par la dispersion d'une quantité de 1 gramme de kaolin préparé dans un bêcher contenant du Manganèse sous forme de solution synthétique, obtenu par dissolution du nitrate de Manganèse ($Mn(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$) dans de l'eau bi distillée. L'ensemble est relié à un dispositif de contrôle de la température et de la vitesse d'agitation des ions, assurée par un agitateur à hélices.

L'ajustement du pH de la solution aqueuse est réalisé par addition de gouttes d'ammoniaque. La cinétique d'adsorption a été suivie en faisant des prélèvements de cinq millilitres toutes les deux minutes. Le dosage du Manganèse a été réalisé par spectrométrie d'absorption atomique [9] à l'aide d'une lampe de cathode creuse mono couche, utilisant la flamme oxydante: air - C_2H_2 .

Les paramètres de réglage adoptés sont recommandés par Perkin Elmer [10].

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

- Vitesse d'agitation de l'ion (V_{ag}): 100, 200, 300, 400, 500 tr/min.
- pH du milieu (pH_{milieu}): 2,5 ; 4 ; 4,8 ; 5,6 et 6,4.
- Température du milieu (T_{milieu}): 20, 30, 40 et 50 °C.
- Granulométrie (ϕ_{kaolin}): $\phi < 60$; $60 \leq \phi < 80$; $80 \leq \phi < 100$ et $\phi \geq 100 \mu m$.
- Concentration initiale (C_{Mn}): 30 mg/l.

3. TRAITEMENT DES RESULTATS

3.1 Caractérisation du solide

Les échantillons du kaolin ont été prélevés au Djebel Edbagh de Guelma. Cet adsorbant a des compositions chimiques et minéralogiques parfaitement reproductibles. Les différentes caractérisations ont été obtenues après broyage et tamisage des particules au-dessous de 40 μm , dégazées sous vide à 105 °C pendant 12 heures. La caractérisation du kaolin est effectuée par fluorescence X pour la détermination du pourcentage massique. La structure cristalline est analysée par diffraction X.

3.1.1 Composition chimique

Le kaolin est une roche hydrothermale [11]. La composition chimique de ce matériau est rapportée dans le **Tableau 1**, où nous avons constaté 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 , NaO_2). Une perte au feu de 13,55 %, ce qui reste proche du pur.

Nous savons que la perte au feu d'un kaolin pur peut s'estimer théoriquement à partir de la masse moléculaire de la kaolinite. La masse molaire de la kaolinite (Al_2O_3 , 2 SiO_2 , 2 H_2O) est de 258 g/mol et celle des deux molécules d'eau de 36 g/mol [12, 13]. La perte de masse d'un kaolin pur est évaluée à 13,95 % [14].

Tableau 1: Teneur des éléments en % massique de kaolin du Djebel Edbagh

Composition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	NaO_2	K_2O	TiO_2	PF	H_2O
%massique	46,58	36,82	0,730	trace	Trace	trace	Trace	0,051	0,029	13,55	1,43

3.1.2 Caractérisation du kaolin purifié par diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction des rayons X ont donné le même résultat obtenu par les FRX. Cela veut dire que le kaolin est composé en majorité de la kaolinite et en pourcentage minime du quartz. (Fig. 1).

3.1.3 Surface spécifique du kaolin

La surface spécifique du kaolin, brute, purifiée et activée chimiquement, a été déterminée expérimentalement au laboratoire par la méthode BET.

Les valeurs obtenues pour le surface spécifique sont respectivement: 72,4 m^2/g , 216,2 m^2/g et 354,9 m^2/g .

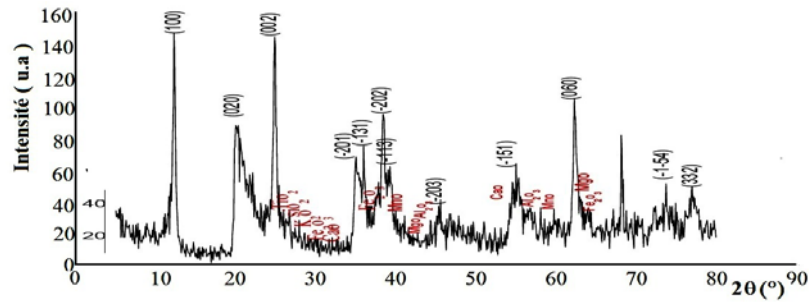


Fig. 1. Diffractogramme du kaolin purifié de djebel Edbagh-Guelma

3.2 Etude cinétique

3.2.1 Détermination du temps d'équilibre

L'étude de la cinétique d'élimination du manganèse par le kaolin en milieu aqueux montre que le pseudo équilibre est atteinte au bout de 20 minutes (Fig. 2). En effet, au de là de cette durée, la concentration résiduelle de ce cation reste inchangée.

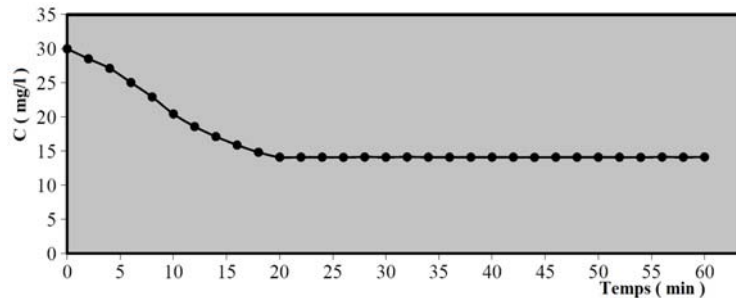


Fig. 2: Suivi de la concentration résiduelle du manganèse en fonction du temps
 C_{Mn} :30 mg/l; V_{ag} :300 tr/min; pH_{milieu} :4,7; T_{milieu} :20°C; ϕ_{kaolin} :60≤ ϕ <80; M_{kaolin} :1g

3.2.2 Optimisation des paramètres influent

L'optimisation des paramètres influençant est une étape essentielle dans les procédés d'extraction solide-liquide. Elle nous permet d'une part d'étudier la cinétique de sorption et d'autre part de déterminer la concentration maximale adsorbée par le solide dans les conditions opératoires choisies.

3.2.2.1 Influence de la vitesse d'agitation

L'influence de la vitesse d'agitation est utilisée comme facteur important dans ce procédé. En effet, elle contribue à la distribution de l'adsorbat dans l'adsorbant et la détermination de la quantité maximale adsorbée [15]. Les vitesses utilisées sont comprises entre 100 et 500 tr/min avec un pas de 100 tr/min.

L'étude de la cinétique, nous montre que l'adsorption du manganèse en milieu aqueux par le kaolin croît avec l'élévation de la vitesse d'agitation, et elle devient constante à partir de 400 tr/min.

La concentration résiduelle minimale mesurée est de 9,16 mg/l (Fig. 3). La fixation du manganèse sur le kaolin devenant constante à partir de 400 tr/min, est due probablement à un phénomène d'équilibre à l'interface adsorbant adsorbé [16, 17].

Pour les autres vitesses, nous constatons une adsorption relativement faible et croît avec cette dernière.

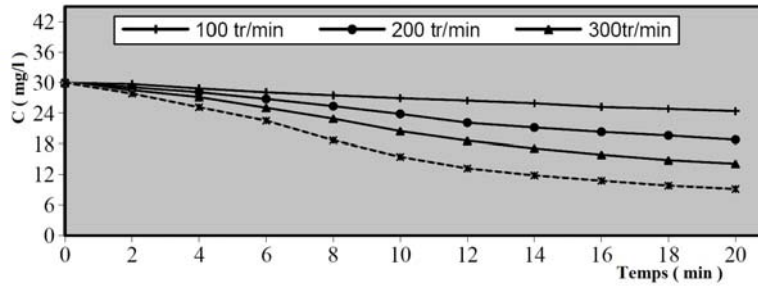


Fig. 3: Suivi de la concentration résiduelle du manganèse en fonction du temps
 C_{Mn} :30 mg/l; pH_{milieu} :4,7; T_{milieu} :20°C; ϕ_{kaolin} :60 ≤ ϕ <80; M_{kaolin} :1g

Les concentrations résiduelles mesurées et les rendements calculés pour ces vitesses sont respectivement de l'ordre de: 24,42mg/l et 18,6%, 18,78mg/l et 37,4%, 14,12mg/l et 52,9% (Fig. 3, 4).

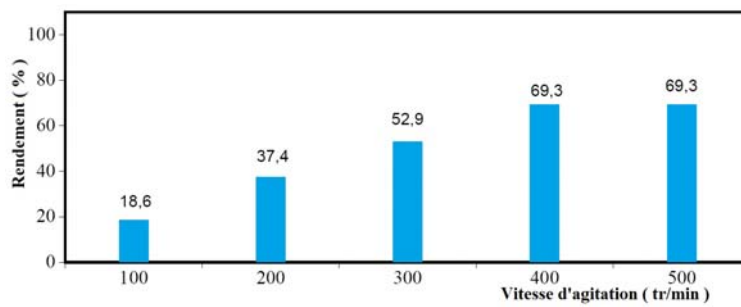


Fig. 4: Rendement de l'adsorption du manganèse en fonction de la vitesse d'agitation

3.2.2.2 Influence du pH

Le pH de la solution aqueuse 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 [18-22]. Dans cette étape, nous avons varié le pH du milieu de 2,5 à 6,4 en cinq points.

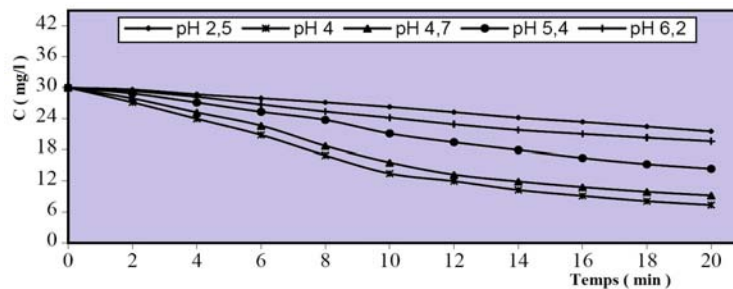


Fig. 5: Concentration résiduelle en fonction du temps
 C_{Mn} :30 mg/l; V_{ag} :300 tr/min; T_{milieu} :20°C; ϕ_{kaolin} :60 ≤ ϕ <80; M_{kaolin} :1g

Les résultats expérimentaux montrent que l'adsorption du manganèse par le kaolin est plus favorable à pH 4 (Fig. 5). La concentration résiduelle mesurée et le rendement calculé pour ce milieu sont: 7,36 mg/l et 75,4 % (Fig. 5 et 6).

La littérature rapporte que la plus grande adsorption des ions métalliques sur un solide en solution est effectuée aussi aux alentours de pH 4 [23-28]. Par ailleurs, les mesures effectuées à des pH fortement acides (2,5), montrent que l'adsorption du manganèse sur le solide est ralentie.

La concentration résiduelle mesurée pour ce pH est de 21,54 mg/l, soit un rendement de 28,2 % après 20 minutes d'agitation (Fig. 5, 6). En effet, quand le pH du milieu est de 2,5, l'excès en proton ralentit le transfert du manganèse de la solution vers le kaolin [29, 30].

Pour les autres milieux, l'adsorption décroît avec l'élévation du pH. Les résultats de mesures obtenus sont: 9,2 mg/l (pH: 4,7), 14,37 mg/l (pH: 5,4) et 19,61 mg/l (pH: 6,2) (Fig. 5).

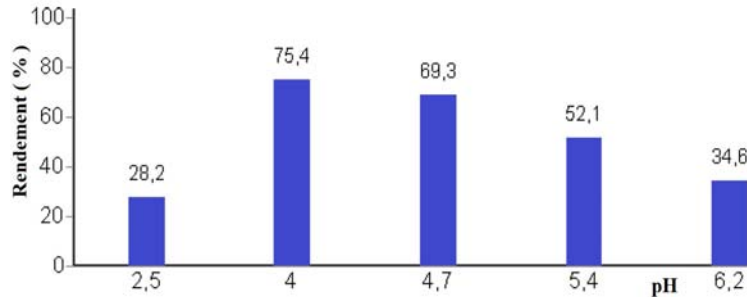


Fig. 6: Rendement de l'adsorption du manganèse en fonction du pH

3.2.2.3 Influence de la température

La température du milieu est un paramètre très important dans ce procédé, car elle exerce une influence considérable sur le taux de sorption [31]. Les températures utilisées dans cette phase expérimentale varient de 20 à 50°C avec un intervalle de 10°C entre chaque milieu.

Les résultats des essais effectués montrent que la température agit directement sur ce procédé et la fixation est maximale à 20°C. Les valeurs de la concentration résiduelle et du rendement pour ce milieu, après 20 minutes d'agitation sont: 7,36 mg/l et 75,4 % (Fig. 7, 8).

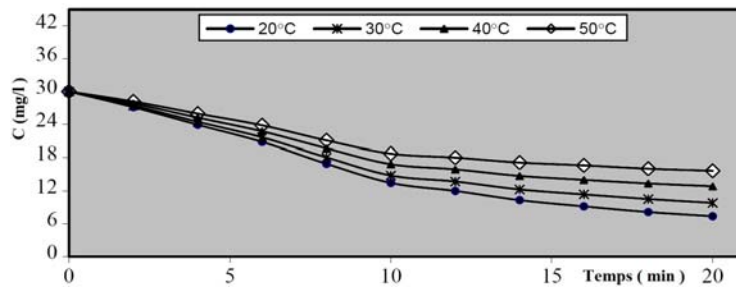


Fig. 7: Suivi de la concentration résiduelle du manganèse en fonction du temps

C_{Mn} :30 mg/l; V_{ag} :400 tr/min; pH_{milieu} :4; ϕ_{kaolin} : $60 \leq \phi < 80$; M_{kaolin} :1g

L'étude cinétique montre aussi que la sorption décroît en augmentant la température (Fig. 7). Ceci explique que l'adsorption du manganèse en milieu aqueux par le kaolin est exothermique. Les concentrations résiduelles mesurées et les rendements calculés de 30 à 50°C sont respectivement: 9,78 mg/l ; 66,73 %; 12,83 mg/l, 57,23 %; 15,64 mg/l, 47,86 % (Fig. 7, 8).

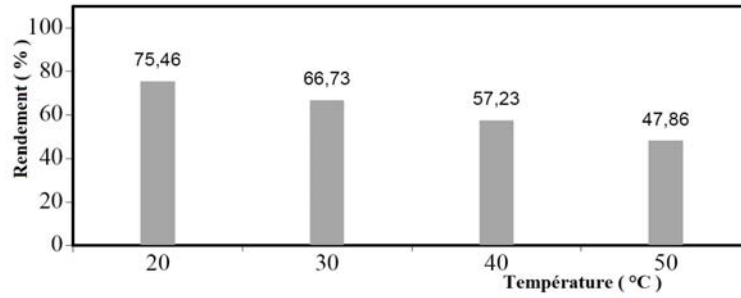


Fig. 8: Rendement de l'adsorption du manganèse en fonction de la température

3.2.2.4 Influence de la granulométrie

Il est très bien connu que la granulométrie du solide joue un rôle prépondérant sur la vitesse du transfert du cation, de la solution vers l'adsorbant [32-34]. De ce fait nous avons procédé dans cette étape en variant le diamètre du grain du kaolin en plusieurs intervalles. Les diamètres choisis sont : $\phi < 60$, $60 \leq \phi < 80$, $80 \leq \phi < 100$, $\phi > 100 \mu\text{m}$.

Les résultats expérimentaux montrent que la sorption maximale est obtenue pour une granulométrie de diamètre compris entre 80 μm et 100 μm (Fig. 9), avec un rendement égale à 84.4 % (Fig. 10) et une concentration résiduelle égale à 4,68 mg/l.

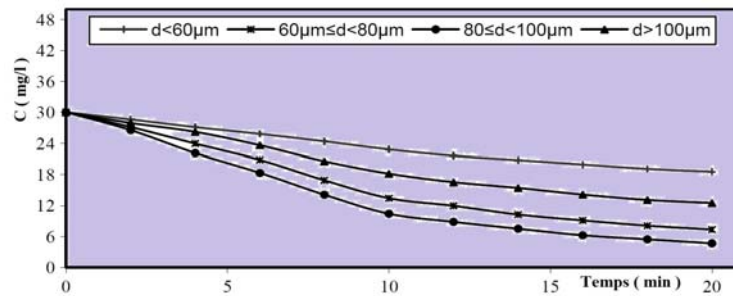


Fig. 9: Concentration résiduelle du manganèse en fonction du temps
 C_{Mn} :30 mg/l; V_{ag} :400 tr/min; T_{milieu} :20°C; pH_{milieu} :4; M_{kaolin} :1g

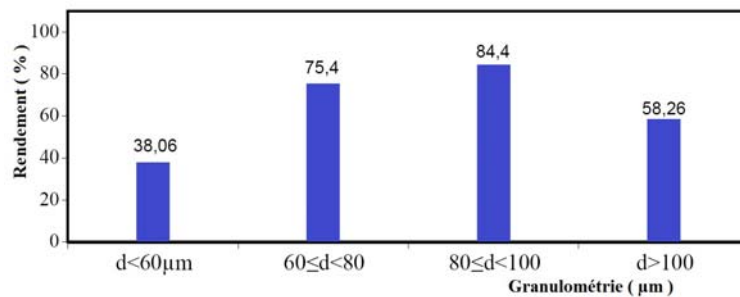


Fig. 10. Rendement de l'adsorption du manganèse en fonction de la granulométrie

3.2.3 Effet de la concentration initiale

L'application du procédé d'élimination du manganèse par le kaolin de Djebel Edbagh de Guelma sur des solutions synthétiques à différentes concentrations [10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg/l] dans un volume d'un litre et dans les conditions optimales déjà précitées, nous permet de d'étudier la cinétique d'adsorption, voir l'évolution du rendement et de déterminer la quantité maximale adsorbée à l'équilibre en s'appuyant sur la méthode des restes {eq. 1}. [36, 37].

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

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 .

Les figures 11, 12 et 13, représentent respectivement la cinétique d'adsorption, les valeurs des rendements en histogrammes et l'isotherme d'adsorption réalisée expérimentalement.

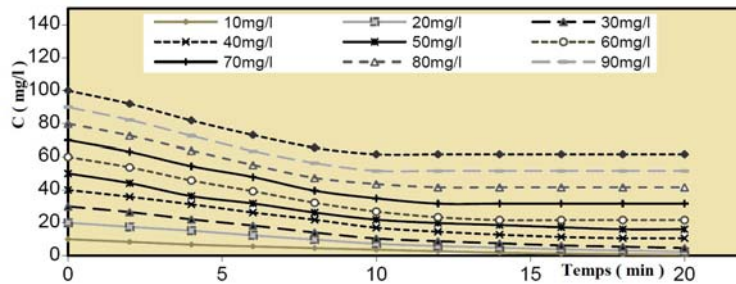


Fig. 11: Concentration résiduelle du manganèse en fonction du temps

Nous constatons que la valeur de la concentration fixée par le kaolin à l'équilibre est plus importante pour les solutions initiales de faible concentration (Fig. 11). Les résultats des essais réalisés montrent également, que le rendement est inversement proportionnel à la concentration initiale.

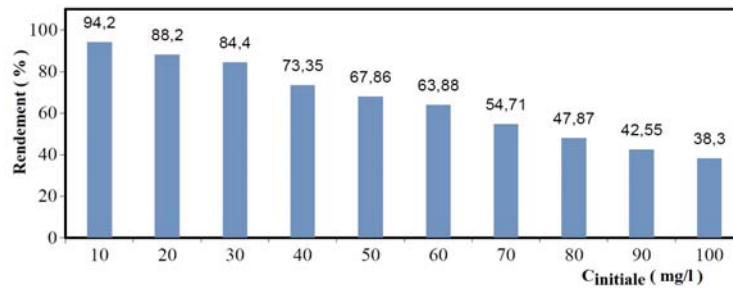


Fig. 12: Rendement en fonction de la concentration initiale

Les plus grandes valeurs calculées sont de l'ordre de 94,2% (Fig. 12). Ceci nous laisse penser que ce matériau a une grande capacité d'adsorption à des faibles concentrations. Par ailleurs, l'allure des courbes présentées dans la figure 13 est croissante et se termine par un palier de saturation à partir de 60 mg/l (solution initiale).

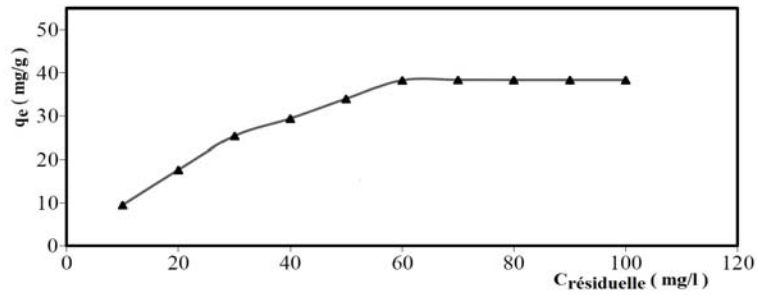


Fig. 13: Quantité adsorbée en manganèse en fonction de la concentration initiale

La valeur de la concentration adsorbée mesurée au niveau du palier est de 38,23 mg/g. Ce résultat nous permet de conclure que cette quantité adsorbée représente la quantité maximale qui peut être fixée par un gramme de kaolin.

3.2.4 Modélisation

Les modèles utilisés dans ce procédé de fixation d'ion métalliques en solution sur le kaolin sont l'équation de Langmuir avec ces deux versions basées sur la fixation d'une couche mono moléculaire et l'équation de Freundlich.

3.2.4.1 Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich [38] est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est:

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

Avec : q_e : la quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre par l'adsorbant, (mg/g),

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l),

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

La forme linéaire de la relation de Freundlich s'écrit comme suit:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \times \log C_e \quad (3)$$

3.2.4.2 Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir [39], dérivée de la cinétique où des arguments d'équilibre sont communément appliqués à la chimie sorption des gaz, a pour expression dans le cas de l'adsorption en solution:

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

Avec : q_e : la quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g),

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l),

q_{\max} : la capacité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g),

b : la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption (m/mg).

Pour obtenir les paramètres d'équilibre du modèle Langmuir, deux versions de linéarisation peuvent être envisagées. La première version linéaire de l'équation de Langmuir {eq. 4}:

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

La deuxième version linéaire de l'équation de Langmuir {eq. 4} devient:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \times b} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (6)$$

L'application des équations de Langmuir première version, de Langmuir deuxième version et de Freundlich sur les résultats de mesures dans nos conditions opératoires (V_{ag} : 400 tr/min; T_{milieu} : 20°C; pH_{milieu} : 4; M_{kaolin} : 1g; ϕ_{kaolin} : $80 \leq \phi < 100$.) sont représentés dans les figures 14, 15 et 16. Les paramètres de ces trois équations sont rapportés dans le **Tableau 2**.

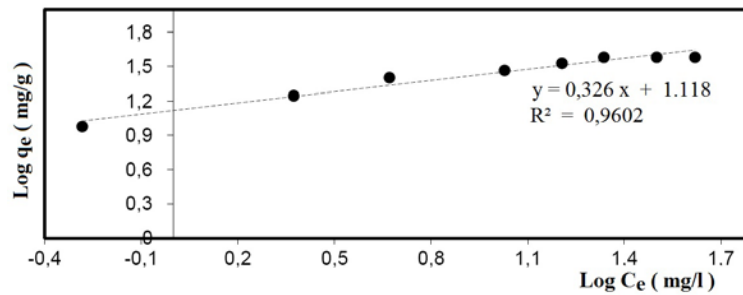


Fig. 14: Présentation du modèle de Freundlich

Selon les résultats obtenus, le modèle de Langmuir 1^{ère} version est plus adapté à cette sorption que celui de Freundlich et Langmuir 2^{ème} version. Ce constat est justifié par les valeurs des coefficients de régression qui sont meilleures pour l'équation de Langmuir 1^{ère} version { R^2 Langmuir 1^{ère} version: 0,9983; R^2 Langmuir 2^{ème} version: 0,9669; R^2 Freundlich: 0,928}.

La quantité adsorbée maximale calculée, selon le modèle de Langmuir 1^{ère} version, est aussi plus proche de celle trouvée expérimentalement { $q_e = 38,33$ mg/g (expérimentale); $q_e = 40,32$ mg/g (Langmuir 1^{ère} version); $q_e = 35,23$ mg/g (Langmuir 2^{ème} version)}.

Tableau 2: Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich

Procédé d'adsorption	Modèle Freundlich			Langmuir Version 1		
	K_F	n	R^2	q_{\max}	b	R^2
Manganèse Kaolin	13,13	3,06	0,96	41,32	0,339	0,996
				Langmuir Version 2		
				35,21	0,685	0,966

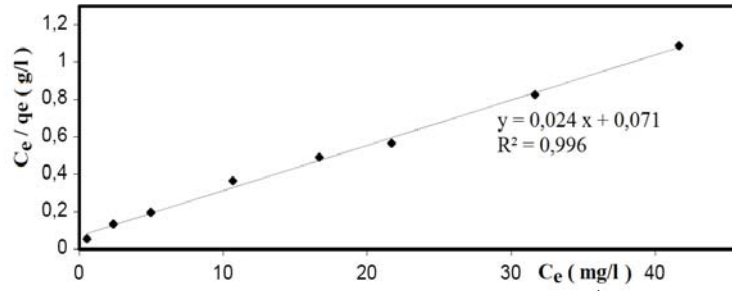


Fig. 15: Présentation de l'équation de Langmuir 1^{ère} version

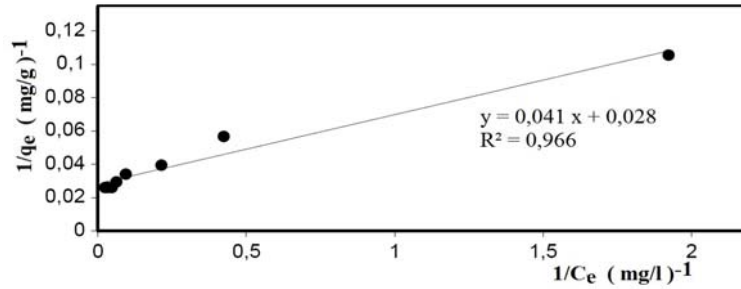


Fig. 16: Présentation de l'équation de Langmuir 2^{ème} version

3.2.4.3 Isotherme d'adsorption

La figure 17 représente l'isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement à partir des trois équations mathématiques abordées ci-dessus: l'équation de Freundlich, l'équation de Langmuir 1^{ère} version et l'équation de Langmuir 2^{ème} version.

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 q_{max} est 38,32 mg/g. L'équation de Langmuir 1^{ère} version donne une bonne représentation de l'isotherme. La présence d'un long plateau indique une faible formation des multicouches. (Fig. 17) [40-43].

Nous remarquons dans la figure 17, que le mode de linéarisation de l'équation de Langmuir influence la détermination de l'équation. Il est important à signaler que dans le domaine des faibles concentrations (Fig. 17), ni le modèle de Langmuir ni le modèle de Freundlich ne permettent de présenter correctement l'isotherme d'adsorption expérimentale.

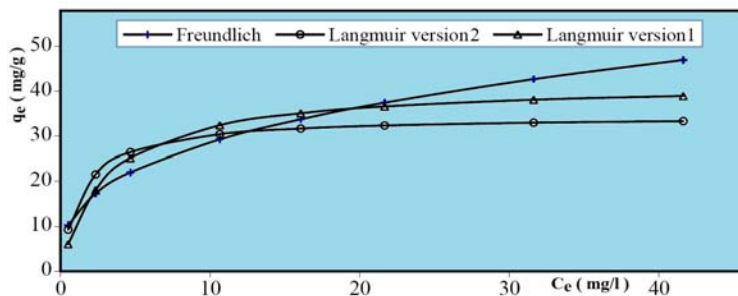


Fig. 17: Isotherme d'adsorption du manganèse sur le kaolin

3.2.4.4 Détermination de la qualité de l'adsorption

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est déterminée en calculant le rapport R_L [44, 45]. 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 [46, 47]. Le rapport est calculé en fonction de la constante de Langmuir 1^{ère} version et les valeurs des concentrations initiales comme est présentés ci-dessous {éq. (7)}:

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

R_L , est le rapport indiquant la qualité de l'adsorption, b , représentant les constantes thermodynamiques de Langmuir à l'équilibre et C_0 , la concentration de la solution initiale.

Sur le **Tableau 3**, 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.

Rappelons que cette présentation est réalisée aux conditions opératoires optimales.

Tableau 3: Rapport R_L en fonction de la concentration initiale du manganèse

C_{initiale}	10	20	30	40	50	60	70	80
R_L	0,227	0,128	0,0895	0,068	0,055	0,046	0,040	0,035

3.2.5 Cinétique de sorption - Détermination de l'ordre de la réaction

Le calcul de l'ordre de la réaction a été réalisé sur trois solutions de différentes concentrations 10, 20, et 30 mg/l. La masse de kaolin est égale un gramme et tous les paramètres influents (vitesse d'agitation, pH du milieu, température du milieu et granulométrie du kaolin) sont optimisés. Le pseudo ordre de la réaction est calculé par les deux modèles cinétiques: le modèle Lagergren et le modèle de Blanchard.

3.2.5.1 Pseudo premier ordre

La relation de Lagergren [48] basé 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:

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

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

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

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 est de 0 à 16 minutes,
 k_{lag} : Constante de vitesse de sorption de pseudo premier ordre (1/s).

$$\ln(q_e - q) = -k_{lag} \times t + \ln q_e \tag{10}$$

En appliquant l'équation (9) à nos données expérimentales, nous devons obtenir une droite de pente (-k_{lag}) et d'ordonnée à l'origine égale à ln(q_e) [49]. Le modèle de Lagergren est vérifié si les coefficients de corrélations sont supérieurs à 0,9 (R² ≥ 0,9) et que les valeurs des capacités maximales de sorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches à ceux mesurées expérimentalement [50, 51].

En traçant ln(q_e - q) en fonction du temps t (Fig. 18), nous calculons les paramètres cinétiques du modèle Lagergren.

Les résultats trouvés montrent que la régression dans les trois cas est supérieure à 95% et les capacités maximales adsorbées théoriques et expérimentales sont voisines pour les trois solutions employées (**Tableau 4**).

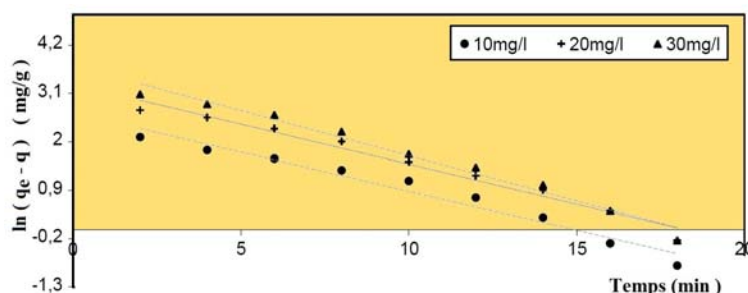


Fig. 18: Application du modèle de Lagergren sur la sorption du manganèse

Tableau 4: Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren- cas du manganèse

C ₀ (mg/l)	K _{lag} (min ⁻¹)	q _e thé. (mg/g)	q _e exp. (mg/g)	Régression (%)
10	0,1776	11,29	9,42	96,51
20	0,1811	19,04	17,64	97,58
30	0,2042	27,74	25,32	97,82

3.2.5.2 Pseudo second ordre

L'application du modèle de Blanchard [52], nous permet de définir le pseudo seconde ordre de la réaction dans un procédé de sorption. L'équation du pseudo second ordre est présentée sous la forme suivante [53]:

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

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 est de 0 à 16 minutes,

k_b : Constante de vitesse de sorption de pseudo second ordre (1/s).

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

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

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 $1/k_b \times q_e^2$. 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 [53-55].

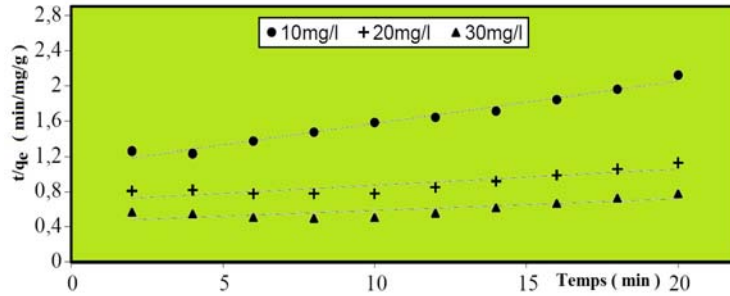


Fig. 19: Application du modèle de Blanchard sur la sorption du manganèse

L'application de l'équation (12) sur nos données expérimentales nous a permis de tracer les droites présentées dans la figure 19 et calculer les valeurs des paramètres cinétiques (Tableau 5). Les paramètres cinétiques calculés donnent une bonne régression pour les trois solutions choisies (Fig. 19). Les valeurs des capacités maximales théoriques calculées sont très loin des valeurs des quantités adsorbées (Tableau 5).

Tableau 5: Paramètres cinétiques du pseudo second ordre- cas du manganèse

C_0 (mg/l)	K_b (mg/gmin ⁻¹)	$q_{e\text{ thé.}}$ (mg/g)	$q_{e\text{ exp.}}$ (mg/g)	Régression (%)
10	$2,15 \times 10^{-3}$	20,66	9,42	97,86
20	$4,9 \times 10^{-4}$	54,054	17,64	97,58
30	$3,82 \times 10^{-4}$	75,75	25,32	97,82

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 (Δq) sont minimales pour le modèle de Lagergren (Tableaux 4, 5). De cet effet, nous pouvons conclure que la cinétique de sorption du manganèse par le kaolin en milieu aqueux est du pseudo premier ordre.

3.2.6 Détermination des étapes limitantes

Dans le but d'essayer d'identifier le processus de sorption du manganèse sur le kaolin, nous avons choisi de déterminer les étapes limitantes du phénomène. La détermination de ces étapes a été effectuée aussi à partir de trois solutions de différentes concentrations 10, 20, et 30 mg/l. La masse de kaolin utilisée est un gramme et les paramètres influençant sont ceux obtenus par optimisation.

3.2.6.1 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 [56].

Le tracé des droites issue de la fonction logarithme de la concentration résiduelle en fonction du temps $\ln C = f(t)$, nous a permis de conclure que le transport externe semble une étape contrôlant la vitesse du processus globale de la sorption du manganèse en solution aqueuse par le kaolin (Fig. 20).

Ce phénomène est justifié par les résultats des essais réalisés, où nous constatons que les coefficients de corrélation pour les trois solutions choisies et dans les conditions opératoires optimales sont de l'ordre de 0,95 et plus (**Tableau 6**).

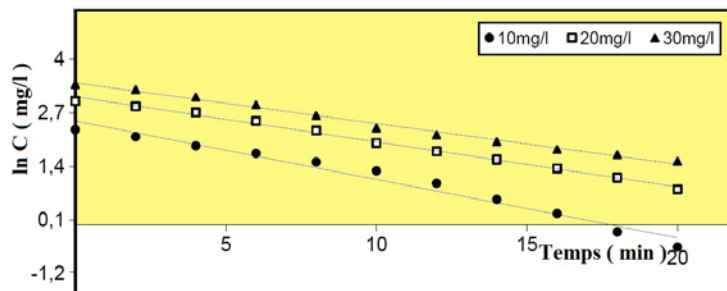


Fig. 20: Variation de $\ln C_{résiduelle}$ en fonction du temps

Tableau 6: Coefficients de régression en fonction des concentrations initiales

C (mg/l)	10	20	30
$R^2_{manganèse}$	0,9741	0,995	0,9915

3.2.6.2 Transport interne

Weber *et al.* [57] ont rapporté que si la diffusion intra particulaire est impliquée dans le processus de sorption, en portant la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps, nous devons obtenir une droite. Cette étape est limitante si la droite passe par l'origine.

$$q = k_{d,int} \times \sqrt{t} \tag{13}$$

q : quantité sorbée au temps t (mg/g),

t : temps, (min)

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

Dans le cas, où ces droites ne passent pas par l'origine, ceci indique que la diffusion dans les pores, n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption. Il apparaît que d'autres mécanismes sont impliqués [57-59].

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. D'autre part, 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 [60-62].

Dans notre cas, nous remarquons que l'ensemble des droites tracées issu de la fonction $q_e = f(t)^{1/2}$ ne passent pas par l'origine, ce qui démontre que la diffusion du manganèse dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption (Fig. 21).

Les paramètres Weber *et al.* et les coefficients de corrélations sont présentés dans le **Tableau 7**.

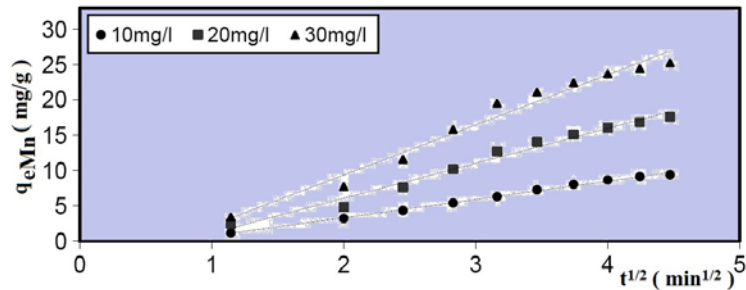


Fig. 21: Evaluation q_{eMn} en fonction de la racine carrée du temps

Tableau 7: Paramètres de Weber *et al.*: cas du manganèse

C_0 (mg/l)	Ordonnée à l'origine	Régression (%)	Constante de diffusion
10	1,854	0,9965	2,5923
20	3,8275	0,9818	4,9538
30	4,8192	0,9745	7,1039

3.2.7 Détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est obtenue à partir de la courbe de la fonction linéaire $\ln k = f(1/T)$, et elle est calculée à partir de la loi d'Arrhenius [63], qui est représentée par l'équation 14.

$$k = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{R \times T}\right) \quad (14)$$

L'intégration de l'équation (14) donne:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \times T} \quad (15)$$

De la pente de la droite (Fig. 22), nous déterminons l'énergie d'activation. Les résultats sont rapportés dans le **Tableau 8**.

Tableau 8: Valeur de l'énergie d'activation du cation considéré

Energie d'activation du Manganèse	27,79 kJ/mole
-----------------------------------	---------------

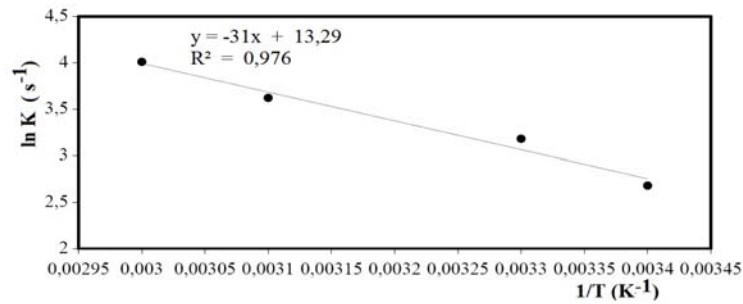


Fig. 22: Evolution Ln k en fonction de 1/T

C_{Mn} :30 mg/l; V_{ag} :400 tr/min; T_{milieu} :20°C; pH_{milieu} :4; ϕ_{kaolin} :60 ≤ ϕ <80; M_{kaolin} :1g

3.2.8 Détermination des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, tels que la variation de l'enthalpie standard ΔH^0 , la variation de l'entropie standard ΔS^0 et la variation d'énergie libre de Gibbs ΔG^0 de l'adsorption du manganèse par le kaolin peuvent être liés au coefficient de distribution du corps dissous entre la phase pleine et la phase liquides (k_d) par l'équation suivante [64, 65]:

$$\Delta G = \Delta G^0 - R \times T \ln k_d \quad (16)$$

Négative en début de réaction, ΔG^0 devient nulle, quand l'équilibre est atteint et ΔG^0 peut être alors exprimé par l'équation suivante.

$$\Delta G^0 = - R \times T \ln k_d \quad (17)$$

avec, R , la constante des gaz parfaits, T , la température et k_d , le coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution.

D'où,

$$\ln k_d = -\Delta G^0 / R \times T \quad (18)$$

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

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

En remplaçant la valeur de ΔG^0 de l'équation 18 dans l'équation 17, nous obtenons l'équation suivante {éq. 20} :

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

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 { $k_d = f(1/T)$ }, nous

obtenons une droite qui nous permet d'appliquer l'équation 20 et déterminer en premier lieu l'enthalpie. L'entropie ΔS est calculée par l'équation ci-dessous {eq. 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 suivante [66, 67]:

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

Les valeurs du coefficient de distribution k_d sont reportées sur le **Tableau 9**. Les droites réalisées de la fonction $\{\ln k_d = f(1/T)\}$ sont représentées dans la figure 23 et les paramètres thermodynamiques sont illustrés dans le **Tableau 10**.

Tableau 9: Valeurs du coefficient de distribution à différentes températures

Température	Nickel	Manganèse	Plomb
		k_c (l/g)	
20 °C	1,172	1,767	1,468
30 °C	1,111	1,711	1,412
40 °C	1,063	1,64669604	1,341

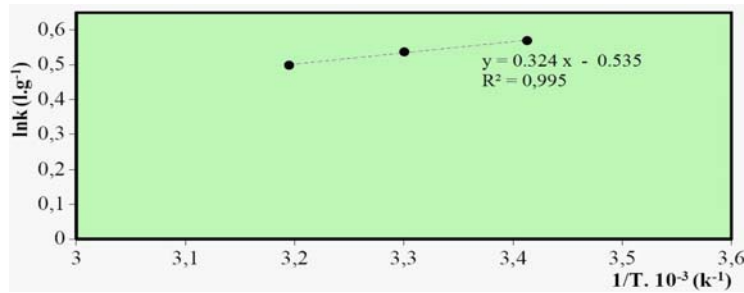


Fig. 23: Evolution du logarithme de la constante thermodynamique en fonction de l'inverse de la température

Tableau 10: Valeurs des paramètres thermodynamiques du Manganèse à différentes températures

Température	ΔH^0 (kJ/mole)	ΔG^0 (kJ/mole)	ΔS^0 (kJ/mole)
20 °C		- 25,274	
30 °C	- 49,108	- 24,651	-0,08691
40 °C		- 23,642	

Du **Tableau 10**, 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 [68-70].

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 [71-73].

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 [74, 75].

4. CONCLUSION

Les différentes investigations physico-chimiques réalisées sur le kaolin du Djebel Edbagh ont confirmé la même structure, c'est-à-dire que ce dernier se compose en grand pourcentage de la kaolinite et en pourcentage minime du quartz.

L'étude des propriétés sorptionnelles du kaolin comme support adsorbant, nous a permis de conclure que l'élimination du manganèse en milieu aqueux est favorable, où la quantité maximale du manganèse fixée par gramme de kaolin est 38.3 mg/g.

L'équilibre est atteint après 20 minutes. Les conditions opératoires pour lesquelles l'adsorption du manganèse est maximale, sont: pH 4, température du milieu 20 °C, granulométrie comprise entre 80-100 μm et une surface activée par l'acide chlorhydrique de concentration 0,4 M.

L'adsorption du manganèse par le kaolin se réalise sur mono couches de fait qu'elle obéit au modèle de Langmuir. Le phénomène de sorption suit une cinétique de pseudo premier ordre et le transport interne semble une étape contrôlant la vitesse du processus globale.

Le rapport d'affinité R_L montre que le kaolin présente une bonne capacité d'adsorption. L'étude thermodynamique montre que ce procédé est spontané ($\Delta G < 0$), exothermique ($\Delta H < 0$) et qu'aucun changement crucial n'est effectué sur la structure du kaolin ($\Delta S < 0$). L'énergie d'activation est de l'ordre de 27,79 kJ/mole.

REFERENCES

- [1] K.O. Adebawale, I.E. Unuabonah and B.I. Olu-Owolabi, 'Adsorption of Some Heavy Metal Ions on sulfate- and Phosphate-modified Kaolin', Applied Clay Science, Vol. 29, N°2, pp. 145 – 148, 2005.
- [2] K.O. Adebawale, I.E. Unuabonah and B.I. Olu-Owolabi, 'The Effect of Some Operating Variables on the Adsorption of Lead and Cadmium Ions Kaolinite Clay', Journal of Hazardous Materials B, Vol. 134, pp. 130 – 139, 2006.
- [3] E.I. Unuabonah, K.O. Adebawale, B.I. Olu-Owolabi, L.Z. Yang and L.X. Kong, 'Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from Aqueous Solutions onto Sodium Tetraborate- modified Kaolinite Clay: Equilibrium and Thermodynamic Studies', Hydrometallurgy, Vol. 93, pp. 1 – 9, 2008.
- [4] C. Cooper and R. Burch, 'Mesoporous Materials for Water Treatment Processes', Water Research, Vol. 33, N°18, pp. 3689 – 3694, 1999.

- [5] E. Galan, P. Aparicio, A. Miras, K. Michailidis, A. Tsirambides, 'Technical Properties of Compounded Kaolin Sample from Griva (Macedonia, Greece)', Applied Clay Science, Vol. 10, N°6, pp. 477 – 490, 1996.
- [6] Rapport Technique, 'Support Technique Fluorescence X SRS 3000', Edition Siemens, France, 2004.
- [7] Rapport Technique, 'Spectromètre Séquentiel à Rayon X SRS 3000', Ref. C79000-M3477-C171-06.
- [8] S. Brunauer, P.H. Emmet and E. Teller, 'Adsorption of Gases in Multimolecular Layers', Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, N°2, pp. 309 – 327, 1938.
- [9] Norme Française, 'Afnor NF T 90-112', 1986.
- [10] Technical Report, 'Analytical Methods for Atomic Adsorption Spectrometry Perkin Elmer', Part N°0303-0152.
- [11] A. Boulmouk, Y. Berredjem, K. Guerfi et A.E.K. Gheid, 'Etude de l'Adsorption du Bleu de Méthylène sur un Kaolin Modifié Appartenant à la Famille Halloysite', Journal de la Société Algérienne de Chimie, Vol. 14, N°1, pp. 155 – 165, 2004.
- [12] X. Daupley, 'Etude du Potentiel de l'eau Interstitielle d'une Roche Argileuse et de Relations entre ses Propriétés Hydriques et Mécaniques: Application aux Argilites du Toarcien de la Région de Tournemire (Aveyron)', Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Géologie de l'Ingénieur, 1997.
- [13] H.G. Montes, J. Duplay, L. Martinez, S. Escoffier and D. Rousset, 'Structural Modifications of Callovo-Oxfordian Argillite under Hydration / Dehydration Conditions', Applied Clay Science, Vol. 25, N°3-4, pp. 187 – 194, 2004.
- [14] J.C. Miranda-Trevino and C.A. Coles, 'Kaolinite Properties, Structure and Influence of Metal Retention on pH', Applied Clay Sciences, Vol. 23, N°1-4, pp. 133 – 139, 2003.
- [15] X.S. Wang, J. Huang, H.Q. Hu, J. Wang and Y. Qin, 'Determination of Kinetic and Equilibrium Parameters of the Batch Adsorption of Ni(II) from Aqueous Solutions by Na-Mordenite', Journal of Hazardous Materials, Vol. 142, N°1-2, pp. 468 – 476, 2007.
- [16] M.M. Figueira, B. Volesky and V.S.T. Ciminelli, 'Assessment of Interference in Biosorption of a Heavy Metal', Biotechnology and Bioengineering, Vol. 57, N°4, pp. 344 – 350, 1997.
- [17] M. Sekar, V. Sakthi and S.J. Rengaraj, 'Kinetics and Equilibrium Adsorption Study of Lead(II) onto Activated Carbon Prepared from Coconut Shell', Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 279, N°1, pp. 307 – 313, 2004.
- [18] D.P. Tiwari, D.K. Singh, D.N. Saksena, 'Hg(II) Adsorption from Aqueous Solutions Using Rice-Husk Ash', Journal of Environmental Engineering, Vol. 121, N°6, pp. 479 – 481, 1995.
- [19] P.R. Puranik and K.M. Paknikar, 'Biosorption of Lead, Cadmium, and Zinc by Citrobacter Strain MCM B-181: Characterization Studies', Biotechnol Progress, Vol. 15, N°2, pp. 228 – 237, 1999.
- [20] K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh, 'Copper(II) Removal from Aqueous Solution by fly Ash', Water Research, Vol. 19, N°7, pp. 869 – 873, 1985.
- [21] C.H. Weng, C.H. Huang, In, C.R. O'Melia, Proceedings of the 1990 ASCE Environmental Engineering Speciality Conference, New York, pp. 923 – 924, 1990.
- [22] H.A. Elliot and C.P. Huang, 'The Adsorption of Cu(II) Complexes onto Aluminosilicates', Water Research, Vol. 15, N°7, pp. 849 – 855, 1981.
- [23] S.A. Deans and J.M. Tobin, 'Uptake of Chromium Cations and Anions by Milled Peat Resources', Conservation and Recycling, Vol. 27, N°1, pp. 151 – 156, 1999.

- [24] S. Karabulut, A. Karabakan, A. Denizli and Y. Yurum, 'Batch Removal of Copper(II) and Zinc(II) from Aqueous Solutions with Low-Rank Turkish Coals', Separation and Purification Technology, Vol. 18, N°3, pp. 177 – 184, 2000.
- [25] S. Senthilkumaar, S. Bharathi, D. Nithyanandhi and V. Subburam, 'Biosorption of Toxic Heavy Metals from Aqueous Solutions', Bioresource Technology, Vol. 75, N°2, pp. 163 – 165, 2000.
- [26] I. Twardowska, J. Kyziol, T. Goldrath and Y. Avnimelech, 'Adsorption of Zinc onto Peat from Peatlands of Poland and Israel', Journal of Geochemical Exploration, Vol. 66, N°1-2, pp. 387 – 405, 1999.
- [27] M.M. Figueira, B. Volesky and V.S.T. Ciminelli, 'Assessment of Interference in Biosorption of a Heavy Metal', Biotechnology and Bioengineering, Vol. 57, N°4, pp. 344 – 350, 1997.
- [28] S. Hasan, M.A Hashim and B. Sen Gupta, 'Adsorption of Ni(SO₄) on Malaysian Rubber-Wood Ash', Bioresource Technology, Vol. 72, N°2, pp. 153 – 158, 2000.
- [29] G. Annadurai, R.S. Juang, D.L. Lee, 'Adsorption of Heavy Metals from Water using Banana and Orange Peels', Water Science Technology, Vol. 47, N°1, pp. 185 – 190, 2002.
- [30] S.Y. Quek, D.A.J. Wase and C.F. Forster, 'The Use of Sago Waste for the Sorption of Lead and Copper', Water SA, Vol. 24, N°3, pp. 251 – 256, 1998.
- [31] K.P. Yadava, B.S.Tyagi and V.N. Singh, 'Removal of Arsenic(III) from Aqueous Solution by China', Journal of Environmental Technology Letter, Vol. 9, N°11, pp. 1233 – 1244, 1988.
- [32] M.P. Elizalde-Gonzalez, J. Mattusch, W.D. Einicke and R. Wennrich, 'Sorption Natural Solids for Arsenic Removal', Chemical Engineering Journal, Vol. 81, pp. 187 – 195, 2001.
- [33] E. Lorenc-Grabowska and G. Gryglewicz, 'Adsorption Characteristic s of Congo Red on Coal-Based Mesoporous Activated Carbon', Dyes and Pigments, Vol. 74, N°1, pp. 34 – 40, 2007.
- [34] D. Ghosh and K.G. Bhattacharyya, 'Adsorption of Methylene Blue on Kaolinite', Applied Clay Science, Vol. 20, N°6, pp. 295 – 300, 2002.
- [35] D. Satapathy and G.S. Natarajan, 'Potassium Bromate Modification of the Granular Activated Carbon and its Effect on Nickel Adsorption', Adsorption, Vol. 12, N°2, pp. 147 – 154, 2006.
- [36] M. Erdem and A. Ozverdi, 'Lead Adsorption from Aqueous Solution onto Siderite', Separation and Purification Technology, Vol. 42, N°3, pp. 259 – 264, 2005.
- [37] H.F. Gercel and Ö. Gercel, 'Adsorption of Lead(II) Ions from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Biomass Plant Material of Euphorbia Rigida', Chemical Engineering Journal, Vol. 132, N°1-3, pp. 289 – 297, 2007.
- [38] H.M.F. Freundlich, 'Über die Adsorption in Lösungen', Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol. 57A, pp. 385 - 470, 1906.
- [39] I. Langmuir, 'The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids', Journal of the American Chemical Society, Vol. 38, N°11, pp. 2221 – 2295, 1916.
- [40] L.M. Sun et F. Meunier, 'Adsorption. Aspects théoriques', Techniques de l'Ingénieur - Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, Traité Génie des procédés, 2003.
- [41] F. Perineau, J. Molinier, K. Farag and A. Gaset, 'Adsorption des Colorants Ioniques sur des Fibres de Laines Carbonisées', The Journal Canadian of Chemical Engineering, Vol. 60, N°3, pp. 377 – 383, 1982.
- [42] F.Y. Sun, J.L. Chen, A.M. Li, F.Q. Liu and Q.X. Zhang, 'Adsorption of Phenol from Aqueous Solution by Aminated Hypercrosslinked Polymers', Adsorption Sciences Technology, Vol. 23, N°4, pp. 335 – 345, 2005.

- [43] S. Veli and B. Pekey, 'Removal of Copper from Aqueous Solutions by Ion Exchange Resins', *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol. 13, N°3B, pp. 244 – 250, 2004.
- [44] M. Dogan and M. Alkan. 'Removal of Methyl Violet from Aqueous Solution by Perlite', *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 267, N°1, pp. 32 – 41, 2003..
- [45] F.A. Abu Al-Rub, M. Kandah and N. Al-Dabaybeh, 'Nickel Removal from Aqueous Solutions using Sheep Manure Wastes', *Engineering in Life Science*, Vol. 2, N°4, pp. 111 – 116, 2002.
- [46] F. Al Mardini, 'Etude de l'adsorption du Pesticide Bromacil sur Charbon Actif en Poudre en Milieu Aqueux: Effet Compétiteur des Matières Organiques Naturelles', Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2008.
- [47] Z. Aksu, 'Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Batch Biosorption of Nickel(II) ions onto *Chlorella Vulgaris*', *Process Biochemistry*, Vol. 38, N°1, pp. 89 – 99, 2002.
- [48] S. Lagergren, B.K Svenska and V. Handl, 'Removal of Arsenite and Arsenate Ions from Aqueous Solution by Basic Yttrium Carbonate', 24 as cited by Wasey et al., *Water Research*, Vol. 30, N°5, pp. 1143 – 1148, 1996.
- [49] E.L. Cochrane, S. Lu, S.W. Gibb and I. Villaescusa, 'A Comparison of Low-Cost Biosorbents and Commercial Sorbents for the Removal of Copper from Aqueous Media', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 137, N°1, pp. 198 – 206, 2006.
- [50] R. Ahmad, 'Sawdust: Cost Effective Scavenger for the Removal of Chromium(III) Ions from Aqueous Solutions', *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 163, N°1-4, pp. 169 – 183, 2005.
- [51] A. Agrawal and K.K. Sahu, 'Kinetic and Isotherm Studies of Cadmium Adsorption on Manganese Nodule Residue', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 137, N°2, pp. 915 – 924, 2006.
- [52] G. Blanchard, M. Maunage and M. Martin, 'Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites', *Water Research*, Vol. 18, N°12, pp. 1501 – 1507, 1984.
- [53] Y.S. Ho and G. McKay, 'Sorption of Dyes and Copper Ions Onto Biosorbents', *Process Biochemistry*, Vol. 38, N°7, pp. 1047 – 1061, 2003.
- [54] Y.S. Ho, 'Second-Order Kinetic Model for the Sorption of Cadmium Onto Tree Fern: A Comparison of Linear and Non-Linear Methods', *Water Research*, Vol. 40, N°1, pp. 119 – 125, 2006.
- [55] D.D. Duong, '*Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*', Imperial College Press, London, 1998.
- [56] D.M. Nevskaja, A. Santianes, V. Munoz and A. Guerrero-Ruizi, 'Interaction of Aqueous Solutions of Phenol with Commercial Activated Carbons: An Adsorption and Kinetic Study', *Carbon*, Vol. 37, N°7, pp. 1065 – 1074, 1999.
- [57] J.R. Weber and J.C. Morris, 'Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution', *Journal of Sanitary Engineering Division, American Society Civil Engineering*, Vol. 89 (SA2), p. 31, 1963.
- [58]] M. Sarkara, P.M. Acharya and B. Bhattacharya, 'Modeling the Adsorption Kinetics of Some Priority Organic Pollutants in Water From Diffusion and Activation Energy Parameters', *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 266, N°1, pp. 28 – 32, 2003.
- [59] V.C. Srivastava, M.M. Swamy, D. Malli, B. Prasad and I.M. Mishra, 'Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 272, N°1-2, pp. 89 – 104, 2006.

- [60] D. Karadag, 'Modeling the Mechanism, Equilibrium and Kinetics for The adsorption of Acid Orange 8 onto Surfactant-Modified Clinoptilolite: The application of Non Linear Regression Analysis', *Dyes and Pigments*, Vol. 74, N°3, pp. 659 – 664, 2007.
- [61] E.N. El Qada, S.J. Allen and G.M. Walker, 'Kinetic Modeling of the Adsorption of Basic Dyes onto Steam-Activated Bituminous Coal', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 46, N°14, pp. 4764 – 4771, 2007.
- [62] B.H. Hameed, 'Spent Tea Leaves: A New Non-Conventional and Low-Cost Adsorbent for Removal of Basic Dye from Aqueous Solutions' *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, N°2-3, pp. 753 – 759, 2009.
- [63] E.D. Van Hullebusch, A. Peerbolte, M.H. Zandvoort and P.N.L. Lens, 'Sorption of Cobalt and Nickel on Anaerobic Granular Sludges: Isotherms and Sequential extraction', *Chemosphere*, Vol. 58, N°4, pp. 493 – 505, 2005.
- [64] K.S. Vijay and N.T. Perm, 'Removal and Recovery of Chromium (VI) from Industrial Waste Water', *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, Vol. 69, N°3, pp. 376 – 382, 1997.
- [65] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, 'Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies', *Applied Clay Science*, Vol. 42, N°3-4, pp. 583 – 590, 2009.
- [66] A. Agrawal and K.K. Sahu, 'Kinetic and Isotherm Studies of Cadmium Adsorption on Manganese Nodule Residue', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 137, N°2, pp. 915 – 924, 2006.
- [67] M. Alkan, Ö. Demirbaş and M. Doğan, 'Adsorption Kinetics and Thermodynamics of an Anionic Dye Onto Sepiolite', *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 101, N°3, pp. 388 – 396, 2007.
- [68] S. Tunali and T. Akar, 'Zn(II) Biosorption Properties of Botrytis cinerea Biomass', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 131, N°1-3, pp. 137 – 145, 2006.
- [69] E. Eren, B. Afsin and Y. Onal, 'Removal of Lead Ions by Acid Activated and Manganese Oxide-Coated Bentonite', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, N°2-3, pp. 677 – 685, 2009.
- [70] S.P. Dubey and K. Gopal, 'Application of Natural Adsorbent from Silver Impregnated Arachis Hypogaea Based Thereon in the Processes of Hexavalent Chromium for the Purification of Water', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 164, N°2-3, pp. 968 – 975, 2009.
- [71] A. Sarý and M. Tuzen, 'Kinetic and Equilibrium Studies of Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from Aqueous Solution by Macrofungus (Amanita Rubescens) Biomass', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 164, N°2-3, pp. 1004 – 1011, 2009.
- [72] M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah and M.S. Celik, 'Adsorption of Cobalt from Aqueous Solutions onto Sepiolite', *Water Research*, Vol. 37, N°1, pp. 224 – 232, 2003.
- [73] Y. Yu, Y.Y. Zhuang and Z.H. Wang, 'Adsorption of Water-Soluble Dye onto Functionalized Resin', *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 242, pp. 288 – 293, 2001.
- [74] K. Ada, A. E. Sema Tan, E.Yalcin, 'Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO Fine Powder: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Modeling Studies', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 165, N°1-3, pp. 637 – 644, 2009.
- [75] M. Alkan, Ö. Demirbaş and M. Dogan, 'Adsorption Kinetics and Thermodynamics of an anionic dye sepiolite', *Micropor. Mesopor. Materials*, Vol. 101, N°3, pp. 388-396, 2007.