

Élimination des ions Fe(II) en solution aqueuse par adsorption sur la poudre d'écorces d'eucalyptus

AZIRI S., MOURI N., BERKANE N., MEZIANE S.

Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie

Résumé — Cette présente étude porte sur l'élimination des ions Fe(II) des solutions aqueuses par adsorption sur la poudre d'écorces d'eucalyptus. Les expériences d'adsorption sont réalisées dans un réacteur en mode batch. Les paramètres examinés sont : le pH initial de la solution aqueuse, la concentration initiale en métal et le temps de contact. Les résultats obtenus indiquent que le rendement d'adsorption des ions Fe(II) augmente avec l'augmentation du pH initial de la solution. La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du métal. La cinétique d'adsorption peut être exprimée par une loi cinétique du second ordre. La modélisation des isothermes a montré que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption des ions Fe(II) sur la poudre d'écorces d'eucalyptus.

Mots clés: Écorce d'eucalyptus, ions Fe(II), adsorption, aspect cinétique, isothermes d'adsorption

I. Introduction

L'eau est le principal besoin de la vie sur terre, et est une composante essentielle de toutes les formes de vie. La pollution engendrée par les eaux usées industrielles est devenue un sérieux problème pour de nombreux pays.

Les métaux lourds se distinguent parmi les polluants aquatiques en raison de leur non biodégradabilité et de leur toxicité. Ces métaux lourds tels que le chrome, le nickel, le cuivre, le cadmium, le plomb, le zinc et le fer ont des effets très nocifs sur l'environnement et sur la santé humaine quand ils dépassent les niveaux de tolérance. Comme ils ne sont pas biodégradables, ces métaux lourds posent un sérieux problème qui nécessite un traitement d'une façon définitive.

Différentes méthodes conventionnelles de traitement des effluents industriels ont été développées telles que l'échange ionique, l'extraction par solvant, la précipitation, la coprecipitation et les procédés membranaires

[1,2]. Cependant, beaucoup de ces méthodes présentent des coûts d'exploitation élevés et, dans certains cas, sont limitées en terme de rendement d'élimination des métaux [3].

L'adsorption par les charbons actifs commerciaux est reconnue comme l'une des meilleures méthodes de traitement des eaux polluées par les métaux lourds. Cependant, ces adsorbants sont relativement coûteux et, par conséquent, peu accessibles à grande échelle.

Une nouvelle méthode d'élimination des métaux lourds en solution de manière efficace et économique est basée sur l'utilisation de matériaux constitués en majorité de sous produits agricoles. Leur emploi vise à les proposer en tant qu'alternative pour l'élimination des métaux lourds des effluents industriels. Ces matériaux sont caractérisés par leur grande capacité d'adsorption, une importante surface spécifique et leur abondance dans la nature.

Dans ce travail, les écorces d'eucalyptus sont utilisées comme adsorbant à faible coût pour l'élimination des ions Fe(II) des solutions aqueuses.

II. Matériel et Méthodes

II.1. Préparation de l'adsorbant

Corresponding author: AZIRI Sabrina,
Research field: Chimie de l'environnement
Adress: Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou
E-mail: [Sabrina.aziri@gmail.com](mailto: Sabrina.aziri@gmail.com)

Les écorces d'eucalyptus, fraîchement récoltées, ont été séchées dans une étuve à une température de 80°C pendant 24h. Elles sont ensuite coupées en petits morceaux puis broyées à l'aide d'un mortier et tamisées pour éliminer les fines particules. La poudre obtenue a été lavée à plusieurs reprises avec de l'eau chaude pour éliminer les matières solubles. Après rinçage avec de l'eau distillée, la poudre a subi un séchage à 80 °C pendant 48h. La poudre ainsi obtenue est prête à l'analyse et aux expériences d'adsorption. Le diamètre moyen des particules de l'adsorbant est égal à 0,234 mm.

II.2. Expériences d'adsorption

Une solution mère de fer(II) de concentration 1g/L a été préparée par dissolution de 2.487g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans 1 litre d'eau distillée. Les solutions de travail sont obtenues par dilution de la solution mère.

Les expériences d'adsorption en batch sont réalisées dans un réacteur fermé à double enveloppe de 100 ml et agité magnétiquement. Dans le réacteur, on introduit d'abord un volume de 50 ml de la solution de fer de concentration et de pH connus, puis une masse donnée d'adsorbant tout en déclenchant le chronomètre. Après un temps d'agitation, la séparation de la phase liquide de la phase solide a été réalisée au moyen d'une filtration sur Büchner en utilisant du papier filtre n°3. Le fer restant contenu dans le filtrat est ensuite dosé à l'aide de la méthode utilisant le réactif 1,10 phénantroline. Les solutions métalliques de fer sont dosées par spectrophotométrie UV-Visible de type Thermo Scientifique Evolution 220 (France) à la longueur d'onde de 510 nm.

Les paramètres examinés dans cette étude sont: temps de contact, concentration initiale du métal et le pH du milieu. Le pH initial des solutions métalliques est ajusté en utilisant une solution de HCl de concentration 0,1M ou de NaOH 0,1M. Il est mesuré à l'aide d'un pH mètre de marque HANNA pH 211. La vitesse d'agitation et la température sont maintenues constantes pour toutes les expériences d'adsorption. La masse d'adsorbant soumise à l'expérience d'adsorption est toujours égale à 0.6 g.

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée soit par détermination du rendement d'adsorption, noté R (%), ou encore par le calcul

de la capacité d'adsorption, notée q, exprimée en mg de fer par gramme d'adsorbant.

Le rendement d'adsorption est calculé à l'aide de la formule suivante:

$$R(\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

et la capacité d'adsorption est évaluée à l'aide de la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V \quad (2)$$

Où C_i et C_e représentent respectivement la concentration initiale et finale en ion Fe^{2+} (mg/L), m est la masse de l'adsorbant introduite en solution (g), V est le volume de la solution métallique (L). Chaque résultat obtenu représente une valeur moyenne de 03 déterminations.

II.3. Caractérisation de la surface de l'adsorbant

La détermination du pH au point de charge nulle (pH_{pzc}), l'analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) et l'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) sont les analyses réalisées sur l'échantillon de poudre.

La détermination du pH au point de charge nulle (pH_{pzc}) est réalisée en mettant d'abord 50 ml de KNO_3 [0,1M] dans une série de flacons fermés [4]. Le $\text{pH}_{\text{initial}}$ est ajusté de 2 à 12 par addition de HCl [0,1M] ou NaOH [0,1M]. 1g d'adsorbant est ensuite ajouté à chaque flacon. Le mélange est mis sous agitation pendant 48h. Le pH_{final} de chaque solution est mesuré. Le pH_{pzc} est le point où la courbe ($\text{pH}_{\text{initial}} - \text{pH}_{\text{final}}$) en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$ intercepte la ligne $\text{pH}_i - \text{pH}_f = 0$.

L'analyse de la poudre d'écorces d'eucalyptus par spectroscopie infrarouge a été réalisée sur des pastilles de bromure de potassium (KBr). Le spectre IR a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier (modèle BRUKER TENSOR 27, Allemagne), pour un balayage de 400 à 4000 cm^{-1} .

Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) de la poudre d'écorces d'eucalyptus ont été réalisées à différents agrandissements à l'aide d'un appareil de type ESEM XL 30 de marque Philips (Allemagne).

III. Résultats et discussion

III.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant

III.1.1. pH de charge nulle de l'adsorbant (pH_{pzc})

Les phénomènes d'adsorption sont régis par de multiples facteurs, parmi lesquels les forces électrostatiques. La charge électrique de la surface des particules du biosorbant dépend du pH initial de la solution. La valeur du pH_{pzc} obtenue est de 6,5 (figure 1). Aux valeurs du pH initial inférieures à celle du pH_{pzc} , la charge extérieure de l'adsorbant est positive. Aux valeurs du pH initial supérieur à celle du pH_{pzc} , la charge extérieure de l'adsorbant est négative.

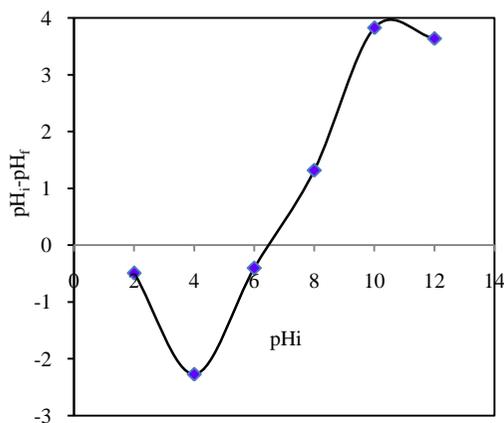


Fig. 1 pH_{pzc} de la poudre d'écorces d'eucalyptus

III.1.2. FTIR

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface de la poudre de l'échantillon, la surface du matériau a été analysée par spectroscopie infrarouge. Le spectre infrarouge est présenté sur la figure 2. Il présente une large bande à 3346 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements (-OH) et (-NH) [5].

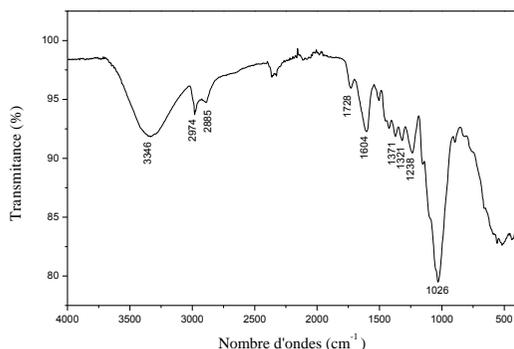


Fig. 2 Spectre IR de la poudre d'écorces d'eucalyptus

Des bandes à 2974 et 2885 cm^{-1} caractérisant les vibrations d'élongation C-H aliphatiques [6]. La bande à 1728 cm^{-1} est attribuée aux groupements C=O des acides carboxyliques, groupes acétate (COO⁻), cétones, aldéhydes ou lactones [7]. Le pic observé à 1604 cm^{-1} est attribué à l'élongation de la double liaison C=C des composés aromatiques, les pics d'absorption à 1371 , 1321 et 1238 cm^{-1} sont dus aux vibrations d'élongation de la liaison C-O des acides carboxyliques [8]. La bande intense à 1026 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons -C-O-C et -OH des polysaccharides [9].

III.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage a été effectuée afin d'observer la morphologie et la distribution des différentes structures de la poudre. Deux images MEB sont prises à deux agrandissements différents (100 et $50\mu\text{m}$) (figure 3).

La figure 3-a montre que la surface de la poudre d'écorces d'eucalyptus est constituée d'un assemblage de nombreux feuillet de forme et de structures relativement régulières. L'agrandissement local (figure 3-b) révèle la présence de pores à la surface de chaque feuillet et l'existence de nombreuses cavités de tailles différentes.

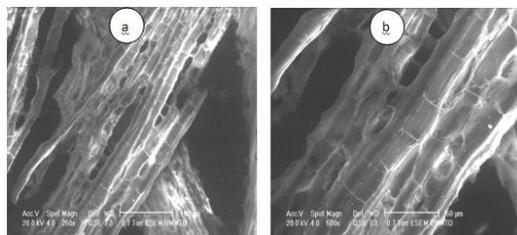


Fig.3 Analyse par MEB de la poudre d'écorces d'eucalyptus

III.2. Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact a été étudiée dans l'intervalle variant de 0 à 150 mn (figure 4). Les résultats montrent que le rendement d'adsorption augmente avec le temps de contact. L'adsorption est rapide au début du processus comme le montre la figure 4. Après environ 10 mn, le taux d'adsorption est estimé à 76,5%, dû probablement à la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant. Avec l'occupation graduelle des sites actifs, le processus d'adsorption devient de plus en plus

lent [10]. La valeur du rendement à l'équilibre, atteinte au bout de 90 mn environ, est estimée à 80.29%.

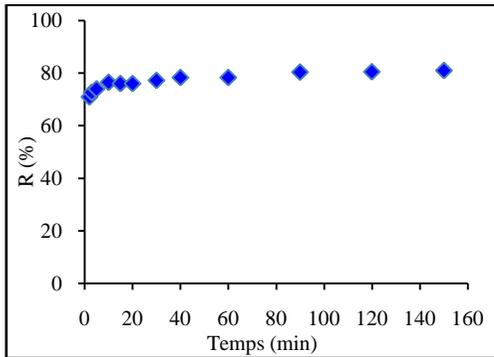


Fig.4 Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption de Fe(II) par la poudre d'écorces d'eucalyptus ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 4$, $m=0.6 \text{ g}$, $T = 25^\circ\text{C}$.)

III.3. Effet du pH

L'influence du pH initial sur l'adsorption des ions Fe(II) sur la poudre d'écorces d'eucalyptus à été étudiée dans l'intervalle du pH allant de 1 à 7. Les résultats obtenus, présentés par la figure (5), indiquent que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH. Pour des valeurs du pH inférieures à 2,5 le rendement est relativement faible (inférieur à 20 %). Dans ce domaine de pH, la surface de la poudre fortement protonée limite l'accès des ions Fe(II) à la surface de l'adsorbant. Au fur et à mesure que le pH augmente, l'effet de compétition des ions H^+ diminue à la surface de l'adsorbant, conduisant ainsi à une augmentation de l'adsorption de l'espèce métallique. La valeur maximale du rendement (97,92%) est obtenue pour une valeur de pH égale à 6. Au-delà ($\text{pH} > 6$), la concentration des ions hydroxydes (OH^-) devient de plus en plus importante provoquant la précipitation de Fe(II) sous la forme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [11].

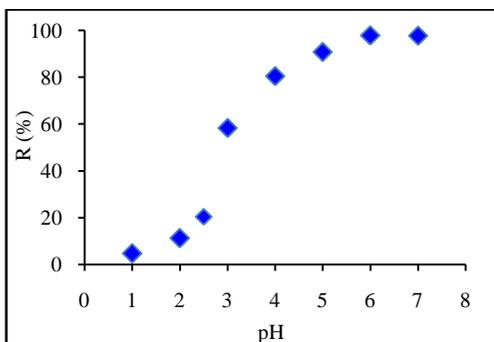


Fig. 5 Effet du pH sur le rendement d'adsorption du Fe(II) sur la poudre d'écorces d'eucalyptus ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $t_c = 90 \text{ min}$, $m = 0.6 \text{ g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

III.4. Effet de la concentration initiale en Fe(II)

L'effet de la concentration initiale des ions Fe(II) sur la capacité d'adsorption de la poudre d'écorces d'eucalyptus à été étudiée pour des concentrations variant de 10 à 250 mg/l. Les résultats obtenus, représentés par la figure (6), montrent que la capacité d'adsorption des ions Fe(II) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du métal. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration initiale en ions Fe (II) augmente le nombre de collisions entre les ions métalliques et l'adsorbant, et par conséquent une augmentation de la capacité d'adsorption.

Au-delà de la concentration initiale égale à 210 mg/l, l'adsorption ralentit dû probablement à un début de saturation du biosorbant.

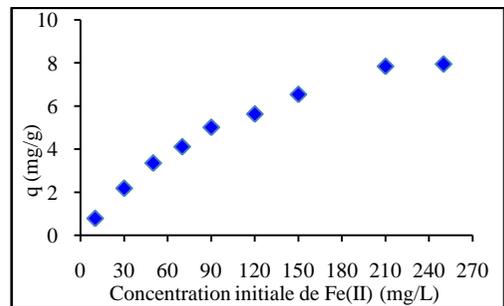


Fig.6 Effet de la concentration initiale de Fe(II) sur la capacité d'adsorption des ions Fe(II) par la poudre d'écorces d'eucalyptus ($t_c = 90 \text{ min}$, $\text{pH} = 4$, $m = 0.6 \text{ g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

III.5. Cinétique d'adsorption

Afin de caractériser la cinétique impliquée en cours du processus de biosorption, on a utilisé les lois cinétiques du premier et du second ordre. L'analyse des données cinétiques est basée sur le coefficient de détermination (R^2).

Dans le cas d'une réaction de pseudo-premier ordre, la vitesse d'adsorption des ions métalliques par l'adsorbant est donnée par la relation [12] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

Où q_e et q_t représentent, respectivement, la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t ; k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1}).

Après intégration, on obtient la relation :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t \quad (4)$$

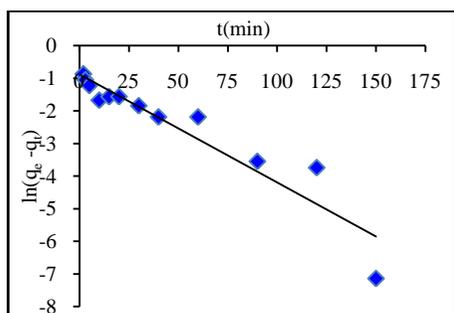


Fig. 7 Cinétique de pseudo premier ordre relatif à l'adsorption du Fe(II) par la poudre d'écorces d'eucalyptus (pH=4 ; m=0,6 g ; T=25°C ; [Fe]₀=50 mg/l).

Dans le cas d'une réaction du pseudo-second ordre, la vitesse d'adsorption du Fe(II) s'exprime par [13] :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Où k_2 est la constante de vitesse d'adsorption (g/mg.mn)

L'intégration de cette équation conduit à la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

La représentation graphique des équations (4) et (6) sont données, respectivement, par les figures 7 et 8. Le tableau 1 regroupe les valeurs des coefficients de détermination (R^2) et les paramètres des deux modèles cinétiques.

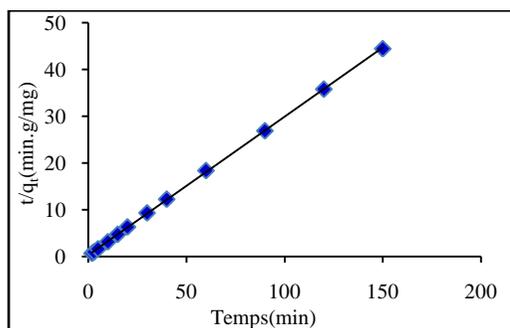


Fig. 8 Cinétique du pseudo second ordre relatif à l'adsorption du Fe(II) par la poudre d'écorces d'eucalyptus (pH = 4, m= 0,6g, T = 25°C, [Fe]₀=50mg/l).

D'après ce tableau, on remarque que le coefficient de détermination donné par le modèle cinétique du pseudo second ordre est

beaucoup plus élevé que celui du pseudo premier ordre.

Tableau 1. Valeurs des coefficients de détermination et paramètres des deux modèles cinétiques.

<i>Pseudo premier ordre</i>			<i>Pseudo second ordre</i>		
q_e (cal) (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (cal) (mg/g)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
0.41	0.03	0.887	3.38	0.32	0.999

Ceci indique que la cinétique d'adsorption des ions Fe(II) sur la poudre d'écorces d'eucalyptus est parfaitement décrite par le modèle cinétique du pseudo second ordre. Ce résultat est en accord avec des travaux effectués sur l'adsorption des métaux lourds sur des bio adsorbants [14, 15].

III.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans cette étude, les modèles de Langmuir et Freundlich ont été appliqués pour décrire les isothermes d'adsorption des ions Fe(II) sur la poudre des écorces d'eucalyptus.

III.6.1. Modèle de Langmuir

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est représentée par l'équation suivante [16].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \times b} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (7)$$

Où C_e est la concentration des ions métalliques dans la solution à l'équilibre (mg/g) ; q_{\max} est la capacité maximale d'adsorption (mg/g) ; b est la constante cinétique de Langmuir (l/mg).

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L), appelé aussi facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation suivante [17]

$$R_L = \frac{1}{1 + b \times C_0} \quad (8)$$

Où C_0 est la concentration initiale en métal en solution (mg/L).

Selon les valeurs de R_L obtenues, le procédé d'adsorption est jugé comme :

Non favorable : si $R_L > 1$

Favorable : si $0 < R_L < 1$

Linéaire : si $R_L = 1$

Irréversible : si $R_L = 0$

La représentation graphique [$C_e/q_e = f(C_e)$] est illustrée par la figure 9.

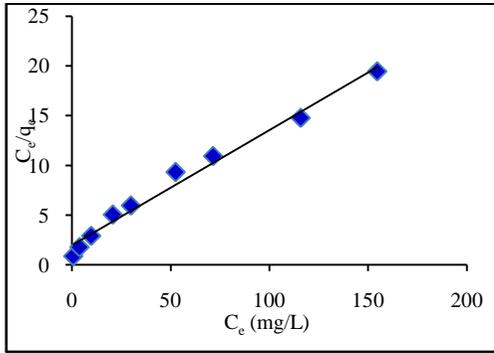


Fig.9 Isotherme d'adsorption de Fe(II) sur la poudre d'écorces d'eucalyptus selon le modèle de Langmuir

III.6.2. Modèle de Freundlich

La forme linéaire de l'équation de Freundlich est donnée par l'équation suivante [18]:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

Où q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre par gramme de solide (mg/g) ; C_e est la concentration des ions Fe(II) dans la solution à l'équilibre (mg/L); K_f et $1/n$ sont les constantes de l'équation de Freundlich.

K_f et n sont déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du graphe $\ln(q_e) = f(\ln C_e)$ (figure 10).

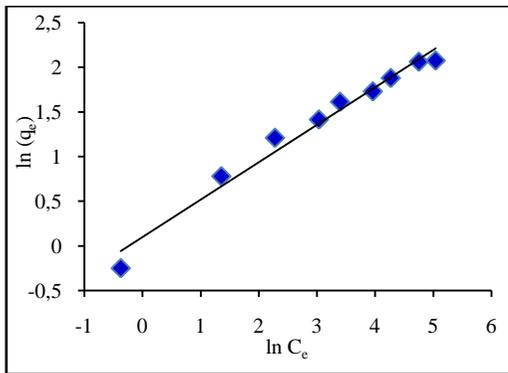


Fig.10 Isotherme d'adsorption de Fe(II) sur la poudre d'écorces d'eucalyptus selon le modèle de Freundlich.

III.6.3. Paramètres et coefficients de détermination

Tableau 2 : Paramètres des modèles d'adsorption et coefficients de détermination :

Langmuir			Freundlich		
q_{max} (mg/g)	b (l/mg)	R^2	K_f	$1/n$	R^2
8.69	0.058	0.983	1.10	0.42	0.976

Les paramètres caractérisant chaque isotherme d'adsorption sont regroupés dans le tableau 2. Les coefficients de détermination obtenus sont relativement élevés (supérieurs à 0.97) indiquant un bon ajustement de ces équations aux résultats expérimentaux. Cependant, le coefficient de détermination le plus élevé est obtenu par la transformée linéaire de l'équation de Langmuir. Par conséquent, le modèle d'adsorption des ions Fe(II) sur la poudre d'écorces d'eucalyptus serait celui de Langmuir, c'est-à-dire, une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identiques et indépendants et en nombre limité [19].

Notons que, dans le domaine des concentrations initiales étudiées, le facteur de séparation adimensionnel (R_L) a varié de 0.63 à 0.064 indiquant que l'adsorption est très favorable.

La valeur de $1/n$ qui indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité est inférieure à 1. Par conséquent, l'adsorption est favorable.

IV. Conclusion

L'étude de l'adsorption des ions Fe(II) par l'écorce d'eucalyptus a montré que :

- Le rendement d'adsorption augmente avec le pH initial de la solution. Le rendement maximal est obtenu pour un pH égal à 6.
- L'équilibre d'adsorption est obtenu à 90 mn de temps de contact. La capacité d'adsorption correspondante est de 8.69 mg/g.
- La cinétique d'adsorption des ions Fe(II) sur la poudre d'écorces d'eucalyptus peut être exprimée par une loi cinétique du pseudo second ordre.
- La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir décrit de manière satisfaisante le mécanisme d'adsorption des ions Fe(II) sur la poudre d'écorces d'eucalyptus.

References

[1] T. Karthikeyan, S. Rajgopal, L.R. Miranda, Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea Brasiliensis* sawdust activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 124 (2005)192–199.
 [2] X.J. Hu, J.S. Wang, Y.G. Liu, X. Li, G.M. Zeng, Z.L. Bao, X.X. Zeng, A.W. Chen, F. Long, "Adsorption of chromium(VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and

- thermodynamics", *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 306–314.
- [3] A. Baran, E. Bıçak, S. Hamarat-Baysal, S. Önal, Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents, *Bioresour. Technol.* 98 (2007)661–665.
- [4] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA, *J. Hazard. Mater.* 134(2006) 257–267.
- [5] N. Barka, M. Abdennouri, M. El Makhfouk, S. Qourzal, Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes, *J. Environ. Chem. Eng.*, 1 (2013)144–149.
- [6] F.T. Li, H. Yang, Y. Zhao, R. Xu, Novel modified pectin for heavy metal adsorption, *Chin. Chem. Lett.* 18 (2007)325–328.
- [7]J. R. Memon, S.Q. Memon, M.I. Bhanger and M.Y. Khuhawar, “Banana Peel: A Green and Economical Sorbent for Cr (III) Removal, *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* 9 (2008) 20–25.
- [8] N.V. Farinella, G.D. Matos, M.A.Z. Arruda, Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments, *Bioresour. Technol.* 98: (2007) 1940–1946.
- [9] S.W. Won, H.J. Yun, Y.S. Yun, Effect of pH on the binding mechanism in biosorption of reactive orange 16 by *Corynebacterium glutamicum*, *J. Colloid Interfac. Sci.* 331 (2009) 83–89.
- [10] H. Ucun, Y. K. Bayhan , Y. Kaya, Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr(VI) by *Pinus sylvestris* Linn, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 52–59.
- [11] R.M. Masoud, N. Navid, D. Zienab, B. Esmacil, Removal of Fe (II) from aqueous solution using pomegranate peel carbon: equilibrium and kinetic studies, *Int. J. Ind. Chem.* 4 (2013).
- [12] S. Lagergren, *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe* (Kungliga Svenska Vetenskapsak ademiens, Handlingar, 1898).
- [13] Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second-order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–65.
- [14] A. H. Norhafizah binti, R. Nurul Aimi binti, S. Wong Chee, Removal of Cu (II) from Water by Adsorption on Papaya Seed, *Asian Transact. Eng.* 1 (2011) 49-55.
- [15] Y. Nuhoglu, E. Malkoc, Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni (II) biosorption using waste pomace of olive oil factory, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2375–2380.
- [16] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [17] T.W. Weber, R.K. Chakraborty, Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbents, *J. Am. Inst. Chem. Eng.* 20 (1974) 228–238.
- [18] H.M.F. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry* (Methuen, London, UK, 1926).
- [19] D.D. Do, *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics* (Imperial College Press 1998).