

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARRA-BOUMERDES



Faculté des sciences

Mémoire de Master

Présenté par :

BOUGHIOUT Oussama

SAIDANI Abderraouf

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER** en :

Filière : Chimie

Option : Chimie Analytique

Thème

**Etude comparative de l'adsorption des métaux lourds
(Cd et Pb) Sur des adsorbants différents**

Devant le Jury composé de :

Mme BOUDIEB Naima	MCB	UMBB	Présidente
Mme BOUSSAK Hassina	MCA	UMBB	Examinatrice
Mme HAMDANI-BELKAID Souad	MCB	UMBB	Encadreur

Année Universitaire : 2019/2020

Résumé

La pollution de l'environnement due aux métaux lourds est grave et complexe qui a retenu l'attention en raison de ses effets toxicologiques, même à de très faibles concentrations, sur l'environnement et surtout sur la santé humaine.

Les métaux lourds (plomb et cadmium) sont présents, dans de nombreux produits (sol, air, eau du robinet, aliments.....etc). Notre étude a pour objectif d'étudier l'élimination de ces métaux lourds par adsorption sur des différents adsorbants (Charbon actif commercial, charbon actif à base d'*Eucalyptus Camaldulensis* et adsorbant à base des coquilles de noix de coco) et de comparer les propriétés adsorbantes de ces deux métaux lourds ainsi que l'influence des paramètres extérieurs comme la masse optimale d'adsorbant, la température et le pH sur la capacité d'adsorption du plomb et cadmium par ces différents adsorbants.

Mots clés : métaux lourds ; adsorption ; adsorbants ; Charbon Actif ; *Eucalyptus Camaldulensis* ; coquilles de noix de coco.

Summary

Environmental pollution due to heavy metals is serious and complex which has attracted attention due to its toxicological effects, even at very low concentrations; this requires research into possible risks to the environment and especially to the human health.

The aim of this study is to evaluate two heavy metals (lead and cadmium) due to their presence and their concentration in many products (soil, air, tap water, food... etc). Our study aimed to study the elimination of these heavy metals by adsorption on different adsorbents and the comparison of the adsorbent properties of these two heavy metals as well as the influence of external parameters such as the optimal mass adsorbent, temperature and pH on the adsorption capacity of lead and cadmium by these different adsorbents.

Keywords : heavy metals ; adsorption; adsorbents; activated carbon; *Eucalyptus Camaldulensis*; coconut shells.

ملخص

يعد التلوث البيئي الناجم عن المعادن الثقيلة خطيرًا ومعقدًا وقد جذب الانتباه نظرًا لآثاره السامة ، حتى عند التركيزات المنخفضة جدًا ، وهذا يتطلب البحث في المخاطر المحتملة على البيئة وخاصة على صحة الإنسان .

الهدف من هذه الدراسة هو تقييم معديني ثقلين (الرصاص والكاديوم) لوجودهما وتركيزهما في العديد من المنتجات (التربة ، الهواء ، ماء الصنبور ، الغذاء ... الخ) . هدفت دراستنا إلى دراسة التخلص من هذه المعادن الثقيلة عن طريق الامتزاز على مواد ماصة مختلفة ومقارنة خصائص الممتزات لهذين المعدنين الثقيلين وكذلك تأثير العوامل الخارجية مثل الكتلة المثلى للممتزات ودرجة الحرارة ودرجة الحموضة على قدرة امتصاص الرصاص والكاديوم بواسطة هذه الممتزات المختلفة.

الكلمات المفتاحية : معادن ثقيلة ؛ الامتزاز؛ الممتزات؛ الفحم المنشط؛ الأوكالبتوس؛ قشور جوز الهند.

Remerciement

Nous remercions Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Nous voudrions présenter nos remerciements à notre encadreur **M^{me} S. HAMDANI.**

Nous voudrions également lui témoigner notre gratitude pour sa patience et son soutien qui nous a été précieux afin de mener notre travail à bon port.

Nous remercions tous les professeurs pour les efforts, fournis afin de nous assurer un bon enseignement, aussi pour leur aides et assistance durant notre cursus universitaire.

Nous n'oublierons pas les membres du jury que nous remercions d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous ne pouvons pas oublier de remercier tous les membres de nos familles pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes très chers parents

A mes chers frères

A toute ma famille

A tous mes amis (es).

OUSSAMA

Dédicace

*Je remercie le bon dieu de m'avoir donnée la volonté
pour
accomplir ce travail que je dédie tout d'abord.*

A mes chers parents

*Vous représentez pour moi le symbole de la bonté par
excellence, la source de tendresse et l'exemple du
dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier
pour moi.*

*Vos prières et votre bénédiction m'ont été d'un grand
secours pour mener à bien mes études. Je vous dédie ce
travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu,
le tout puissant, vous préserver et vous accorde santé,
longue vie et bonheur.*

A mes chères sœurs et mon petit frère

*Mes idoles qui sont toujours présents pour moi
tout simplement merci pour votre encouragement
QUE DIEU VOUS GARDE*

*A toute ma grande
famille paternelle et maternelle.*

A mes chers amis

A tous nos collègues de la promotion

*A tous nos professeurs de l'enseignement qui nous ont
enseigné*

*tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin, et qui ont
contribué à la réalisation de ce travail*

Merci à vous.....

Abderraouf

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Rappels bibliographiques

Partie A: Pollution des eaux par les métaux lourds.....3

I.A.1 Introduction.....3

I.A.2 Définition des métaux lourds3

I.A.3 Propriétés physico-chimiques de quelques métaux lourds.....5

I.A.4 Les différentes sources des métaux lourds.....6

I.A.4.a Les sources d'origine naturelles6

I.A.4.b Les sources d'origine anthropiques.....6

I.A.5 Toxicité des métaux lourds.....6

I.A.6 Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement6

I.A.6.a Effets des métaux lourds sur la santé.....7

I.A.6.b Effets des métaux lourds sur l'environnement7

I.A.7 Techniques d'élimination des métaux lourds8

I.A.7.1 Précipitation chimique8

I.A.7.2 Echange d'ions8

I.A.7.3 Adsorption8

I.A.7.4 Procédés à membrane8

I.A.7.5 Coagulation –floculation9

I.A.7.6 Flottation.....10

I.A.7.7 Traitement électrochimique10

I.A.8 Normes et réglementation11

Partie B : Généralité sur l'adsorption.....13

I.B.1 Introduction13

I.B.2 Définition de l'adsorption13

I.B.3 Type d'adsorption13

I.B.3.a Physisorption.....13

I.B.3.b Chimisorption14

I.B.4 Mécanisme d'adsorption14

I.B.5 Facteurs influençant sur l'adsorption15

I.B.5.1 Caractéristiques d'un adsorbant.....	15
I.B.5.2 Caractéristiques d'un adsorbat.....	16
I.B.6 Isotherme d'adsorption	16
I.B.6.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	16
I.B.6.2 Types d'isothermes	17
I.B.7 Cinétique d'adsorption	18
I.B.7.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre	18
I.B.7.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.....	19
I.B.8 Etude thermodynamique de l'adsorption.....	19
I.B.9 Généralité sur l'adsorbant	21
I.B.9.1 Définition d'un adsorbant	21
I.B.9.2 Principaux types d'adsorbants	21
I.B.9.3 Caractéristique des adsorbants.....	26

Chapitre II : Résultats bibliographiques

II. Etude comparative de l'adsorption des métaux lourds (Cd et Pb) Sur des adsorbants différents.....	27
II.1 Introduction.....	27
II.2 Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en Solution Aqueuse sur charbon Actif commercial.....	27
II.2.1 Matériels et méthodes.....	27
II.2.1.1 Adsorbant utilisé.....	27
II.2.1.2 adsorbats utilisés.....	28
II.2.1.3 Condition expérimentales.....	28
II.2.2 Résultats et discussion.....	28
II.2.2.1 Influence de la masse de l'adsorbant.....	28
II.2.2.2 Influence du temps de contact.....	29
II.2.2.3 Influence du PH de la solution.....	30
II.2.2.4 Influence de la température.....	30
II.2.2.5 Influence de la concentration initiale.....	31
II.2.2.6 Isothermes d'adsorption.....	31
II.3 Élimination des métaux lourds des solutions aqueuses à l'aide d'<i>Eucalyptus Camaldulensis</i>.....	33
II.3.1 Matériels et méthodes.....	33
II.3.1.1 Adsorbant utilisé.....	33
II.3.1.2 Mode de fabrication de l'adsorbant.....	33

II.3.1.3 Adsorbats utilisés.....	33
II.3.1.4 Conditions expérimentales.....	33
II.3.2 Résultats et discussion.....	34
II.3.2.1 Caractérisation du charbon actif <i>E. camaldulensis</i>	34
II.3.2.2 Effet de la taille des particules.....	35
II.3.2.3 Effet du temps de contact.....	35
II.3.2.4 Effet du pH initial.....	36
II.3.2.5 Effet de la concentration initiale en métal.....	37
II.3.2.6 Isothermes d'adsorption.....	37
II.3.2.7 Comparaison des performances de sorption d' <i>E. Camaldulensis</i> avec d'autres bio-adsorbants sélectionnés.....	38
II.4 Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en solution aqueuse sur un adsorbant à base des coquilles de noix de coco.....	39
II.4.1 Matériels et méthodes.....	39
II.4.1.1 L'adsorbant utilisé.....	39
II.4.1.2 Mode de fabrication de l'adsorbant.....	39
II.4.1.3 Conditions expérimentales.....	39
II.4.1.4 Les adsorbats utilisés.....	39
II.4.2 Résultats et discussion.....	40
II.4.2.1 Influence de la masse de l'adsorbant.....	40
II.4.2.2 Influence du temps de contact.....	40
II.4.2.3 Influence du pH de la solution.....	41
II.4.2.4 Influence de la concentration initiale.....	42
II.4.2.5 Isothermes d'adsorption.....	42
II.5 Conclusion.....	43
Conclusion générale.....	44
Références bibliographiques	
Annexes	

LISTE DES FIGURES

Désignation	Intitulé	N° de page
Figure I.1	Schéma Simplifié des éléments traces métalliques depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine.	6
Figure I.2	Schéma de l'adsorption physique.	13
Figure I.3	Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide.	15
Figure I.4	Les isothermes d'adsorption en phase liquide.	17
Figure I.5	Représentation schématique de la structure du charbon actif.	23
Figure I.6	Groupements chimiques pouvant exister en surface des charbons actifs.	24
Figure II.1	Courbe d'optimisation de la masse d'adsorbant.	29
Figure II.2	Courbe d'optimisation du temps de contact adsorbat-adsorbant.	29
Figure II.3	Influence du pH des solutions sur le taux d'adsorption.	30
Figure II.4	Influence de la température sur le processus d'adsorption.	30
Figure II.5	Influence de la concentration initiale.	31
Figure II.6	Isotherme d'adsorption des Pb^{2+} et Cd^{2+} sur le charbon actif.	32
Figure II.7	Image MEB du charbon actif <i>E</i> .	34
Figure II.8	Effet de la taille des particules d'adsorbant sur l'adsorption de Cd et Pb sur charbon actif <i>E</i> .	35
Figure II.9	Effet du temps de contact sur l'élimination du Cd et Pb par <i>E</i> .	36
Figure II.10	Effet du pH sur la l'adsorption de Pb et Cd sur le charbon actif <i>E</i> .	36
Figure II.11	Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Pb et Cd en utilisant le charbon actif <i>E</i> .	37
Figure II.12	Effet de la masse de la noix de coco sur l'adsorption d'ions métalliques dans une solution d'ions métalliques mixtes.	40
Figure II.13	Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions métalliques.	41
Figure II.14	Effet du pH sur l'adsorption des ions métalliques.	41
Figure II.15	Effet de la variation de la concentration initiale en ions métalliques sur l'adsorption sur la poudre de noix de coco.	42

LISTE DES TABLEAUX

Désignation	Intitulé	N° de page
Tableau I.1	Classification périodique des éléments.	4
Tableau I.2	Propriétés physico-chimiques de quelques métaux lourds.	5
Tableau I.3	Effets majeurs toxiques de quelques métaux lourds.	7
Tableau I.4	Les différents procédés à membrane utilisés pour éliminer les métaux lourds des eaux usées.	9
Tableau I.5	Les différents procédés de flottation utilisés pour l'élimination des métaux lourds.	10
Tableau I.6	Les différents procédés électrochimiques utilisés dans le traitement des eaux pour éliminer les métaux lourds.	11
Tableau I.7	Concentrations en métaux définissant les limites de qualité d'une eau potable.	12
Tableau I.8	Normes des métaux lourds en rejets industriels.	12
Tableau I.9	Les principales caractéristiques physiques des adsorbants.	21
Tableau I.10	Les différents types d'adsorbants.	26
Tableau II.1	Type d'espèces stables en fonction du pH.	30
Tableau II.2	Valeurs des constants des isothermes de langmuir et freundlich.	33
Tableau II.3	Constantes des isothermes d'adsorption pour Pb et Cd.	38
Tableau II.4	Comparaison de la capacité d'adsorption maximale du charbon actif d'eucalyptus avec charbon actif commercial étudié comme adsorbant.	38
Tableau II.5	Pourcentage d'élimination des ions métalliques en fonction de la masse de l'adsorbant.	40
Tableau II.6	Valeurs des constantes isothermes de Langmuir pour la sorption des ions métalliques Cd, Cr, Cu, Fe et Pb.	42
Tableau II.7	Valeurs des constantes isothermes de Freundlich pour l'adsorption des ions métalliques Cd, Cr, Cu, Fe et Pb.	43

LISTE DES SYMBOLES

Cu^{2+} : Ion du cuivre.
 Cd^{2+} : Ion du cadmium.
 Pb^{2+} : Ion du plomb.
 Zn^{2+} : Ion du zinc.
As : L'arsenic.
Cr : Le chrome.
Hg : Le mercure.
Mn : Le manganèse.
Ni : Le nickel.
Sn : L'étain.
Co : Le cobalt.
Fe : Le fer.
Z : Numéro atomique.
°C : Degré celsius.
Atm : atmosphère.
V : Volte.
Å : Angström.
OMS : Organisation Mondiale de la Santé.
pH : Potentiel hydrogène.
UF : Ultrafiltration.
RO : Osmose inverse.
NF : Nano filtration.
ED : Electrodialyse.
MEC : Membrane échangeuse de cation.
MEA : Membrane échangeuse d'anion.
PFS : Sulfate de polyferrique.
PAM : Polyacrylamide.
DAF : Flottation à air dissous.
EC : Electrocoagulation.
EF : Electroflotation.
ED : Electrodéposition.
 Γ : Concentration de surface (mol/m^2).
 OH^- : Ion d'hydroxyde.
 SO_4^{2-} : Ion de sulfate.
 CO_3^{2-} : Ion de carbonate.
S : Sigmoïde.
L : Langmuir.
H : Haute affinité.
C : Partition Constante.
 Q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
 q_{max} : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Liste des symboles

C_e : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l).
 b : Constante d'équilibre (L/mg).
 K_f : Capacité d'adsorption (L/g).
 n : Intensité d'adsorption.
 Q_t : Quantité adsorbée à l'instant.
 t : Temps de contact (min).
 k_1 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).
 k_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$).
 ΔG° : Variation de l'énergie libre (kJ/mol).
 ΔH° : Variation d'enthalpie (kJ/mol).
 ΔS° : Variation d'entropie (J/mol K).
 R : Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K).
 T : Température absolue (K).
 K_c : Constante thermodynamique de distribution d'adsorption.
 C_a : Concentration en phase adsorbant à l'équilibre (mg/L).
 C_e : Concentration d'équilibre en solution (mg/L).
 Al(OH)_3 : Trihydroxyde d'aluminium.
 CA : Charbon actif.
 CO_2 : Dioxyde de carbone.
 CRD : Centre de recherche et de développement.
 SAA : spectrophotomètre d'absorption atomique.
 C_i : Concentration initial.
 K_L : La constante d'équilibre de Langmuir.
 θ : Le taux de recouvrement.
 q_{max} : la capacité maximum d'adsorption.
 CAEC : Le charbon actif d'Eucalyptus Camaldulensis.
 MEB : Microscopie électronique à balayage.
 CAC : Charbons actifs commerciaux.

Introduction générale

L'Algérie est confrontée à des défis écologiques complexes, liés à son développement industriel et socioéconomique, qui constitue une menace pour la santé, la salubrité public et la pérennité des écosystèmes fragiles.

Du fait de leur toxicité vis-à-vis de l'environnement, les effluents industriels chargés en métaux lourds doivent être traités pour respecter les seuils imposés par les réglementations, avant leur rejet dans le milieu naturel.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes nationales et internationales.

Diverses approches de traitement ont été appliquées et développées pour décontaminer les eaux polluées en métaux lourds. Le procédé conventionnel pour l'élimination de ces métaux est la précipitation, suivie d'une filtration de la boue. Ce traitement physico-chimique est le plus largement appliqué en raison de son équipement simple, à faible coût, et de sa capacité de traiter un grand volume d'eaux usées. Néanmoins, cette méthode présente de nombreux inconvénients, entre autre, son inefficacité dans le traitement des eaux usées contenant de faibles concentrations de métaux lourds.

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des métaux lourds, et est devenue une méthode de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Son principe repose sur la fixation des métaux sur un matériau solide, dit adsorbant. Au cours des dernières années, une grande variété de matériaux a été étudiée comme adsorbants à faible coût pour l'élimination des métaux lourds de l'eau, tels que le charbon actif, les argiles et les boues rouges.

Notre travail porte sur l'étude comparative de la capacité d'adsorption des métaux lourds sur des adsorbants différents, le charbon actif commercialisé et le charbon actif de base végétale.

Le choix des cations métalliques retenus dans ce travail s'est orienté vers deux éléments :

- Le plomb : Le plomb est par ordre d'importance le 36^{ème} élément constituant l'écorce terrestre. Il est l'un des métaux les plus anciennement et les plus largement utilisé par l'homme. Sa toxicité est connue depuis l'antiquité et elle est toujours d'actualité [3]. Le plomb peut se trouver dans l'eau, les sols et l'air ; lors de la corrosion des tuyauteries en plomb des systèmes de transport d'eau, suite à des rejets industriels et

à cause de son utilisation dans les essences. Le plomb ne peut être détruit, il peut seulement changer de formes.

- Le cadmium : Il se trouve souvent associé dans les roches aux éléments du même groupe, comme le zinc et le mercure. Le cadmium est généralement présent dans l'environnement à de faibles concentrations, cependant, les activités humaines font que ces concentrations augmentent. Il s'accumule facilement dans de nombreux organismes, notamment les mollusques et les crustacés. On le trouve également, en plus faible concentration, dans les légumes, les céréales et les racines riches en amidon.

Notre étude comporte trois objectifs spécifiques qui sont :

- L'étude de l'élimination des métaux lourds (le plomb et le cadmium) par adsorption sur des adsorbants différents.
- Déterminer l'adsorbant le plus adapté aux métaux lourds étudiés pour une meilleure élimination.
- la détermination et la comparaison des propriétés adsorbante de ces deux métaux lourds ainsi que l'influence des paramètres extérieurs comme la masse optimale d'adsorbant, la température et le pH sur la capacité d'adsorption du plomb et cadmium par l'adsorbat.

En raison de la propagation inquiétante de la pandémie du Covid-19, tous les étudiants se sont trouvés officiellement confinés chez eux, contraints à réduire leurs sorties au strict minimum. Le centre de recherche et développement CRD a annulé les stages prévus. Face à cette nouvelle mesure, nous avons opté pour une réorientation du sujet vers un travail d'aspect théorique tout en gardant le thème général du sujet.

Ce mémoire s'organise en deux chapitres :

Dans le premier chapitre de ce travail, nous présentons l'étude bibliographique. Nous commençons par une première partie (partie A) sur la pollution des eaux par les métaux lourds et les différents techniques d'élimination utilisés. La seconde partie (partie B) est consacrée à des généralités sur l'adsorption et les facteurs influençants.

Le deuxième chapitre est réservé à une étude comparative, issue d'une recherche bibliographique, de la capacité d'adsorption des métaux lourds (Cd, Pb) sur des adsorbants différents (charbon actif commercialisé, charbon actif à base d'Eucalyptus, et une poudre à base des coquilles de noix de coco) en se basant sur trois différents articles publiés.

Une conclusion générale clôture ce mémoire dans laquelle les principaux résultats sont mis en exergue.

Chapitre I :

Rappels bibliographiques

Partie A : Pollution des eaux par les métaux lourds

I.A.1 Introduction

La contamination de l'eau par des ions de métaux lourds a augmenté au cours des dernières décennies étant donné que la croissance démographique et l'industrialisation ainsi que le processus de raffinage du pétrole, ont augmenté la quantité et la diversité des déchets rejetés dans les rivières et les lacs; ce qui a donné naissance à de nouveaux problèmes tels que la pollution par les métaux lourds. [1]

Les métaux lourds tels que Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , et Zn^{2+} sont toxiques pour les êtres humains et autres organismes vivants lorsque leurs concentrations dépassent une certaine limite d'acceptation [2], ainsi qu'ils ont un fort caractère bio accumulatif et ont la particularité de ne pouvoir être éliminés. Ils changent simplement de forme [3].

A cet effet, l'élimination des métaux lourds des eaux usées et potables devient impérative et une priorité majeure afin d'assurer une protection à long terme de l'écosystème.

I.A.2 Définition des métaux lourds

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5 g/cm^3 . [4]
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z = 11$).
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité, sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 g/cm^3 (tableau I.1), de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement. [5]

Tableau I.1 : Classification périodique des éléments. [6]

Bloc S		Métaux lourds de densité > 5										Bloc p					
H																He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

I.A.3 Propriétés physico-chimiques de quelques métaux lourds

Tableau I.2: Propriétés physico-chimiques de quelques métaux lourds. [7]

Métaux	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Numéro atomique	48	27	24	29	26	25	28	82	30
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Masse atomique (g/mole)	112,41	58,93	51,99	63,54	55,84	54,93	58,69	207,2	65,39
Point de fusion (°C)	321	1495	1857	1083	1535	1246	1453	327	420
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	765	2870	2482	2595	2750	2061	2732	1740	907
Electronégativité (v)	1,69	1,88	1,66	1,9	1,83	1,55	1,91	2,33	1,6
Potentiel normal M n+ / M (v)	-0,402	-0,28 /+1,84	-0,71	+0.522 /+0.345	-0,44 /+0,77	-1,185	-0,25	-0,13 /-1.5	-0,763
Rayon atomique (Å)	1,54	1,25	1,27	1,28	1,26	1,79	1,24	1,54	0,82
Rayon ionique (Å)	0,97	0,78	0,61	0,96	0,76	0,67	0,69	1,32	0,74
Masse volumique à 20°C (g. cm-3)	8,64	8,89	7,14	8,92	7,87	7,21	8,91	11,34	7,11
Energie de 1er ionisation (KJ .mol ⁻¹)	866	757	6521,1	743,5	761	717,28	734	715,4	904,5

I.A.4 Les différentes sources des métaux lourds

I.A.3.a Les sources d'origine naturelles

Les réserves les plus importantes en métaux lourds se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques, ils sont introduits dans la biosphère via, les volcans, l'activité des sources thermales, l'érosion et l'infiltration... [8]

I.A.3.b Les sources d'origine anthropiques

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'homme, cette contamination a plusieurs origines, telles que les gaz d'échappements des véhicules, la combustion des fossiles, l'incinération, l'activité minière, l'agriculture, les déchets liquides et solides. [8]

I.A.5 Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La plupart du temps, leurs effets toxiques concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérogènes. Donc la nécessité d'éliminer ou de récupérer ces métaux lourds polluants pour l'environnement n'est plus à discuter. [9]

I.A.6 Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement

Après la libération de ces métaux lourds dans l'environnement suite à leur emploi direct ou comme sous-produits, ils peuvent se retrouver dans l'air ; dans les eaux ; dans les sols et les sédiments et dans les organismes végétaux et animaux et même l'homme.

De plus chacun de ces compartiments de l'environnement peut à son tour entraîner la contamination d'une autre boîte. La figure I.1 illustre ainsi de façon très simplifiée le cycle des éléments traces métalliques depuis leurs émissions jusqu'à l'exposition humaine.

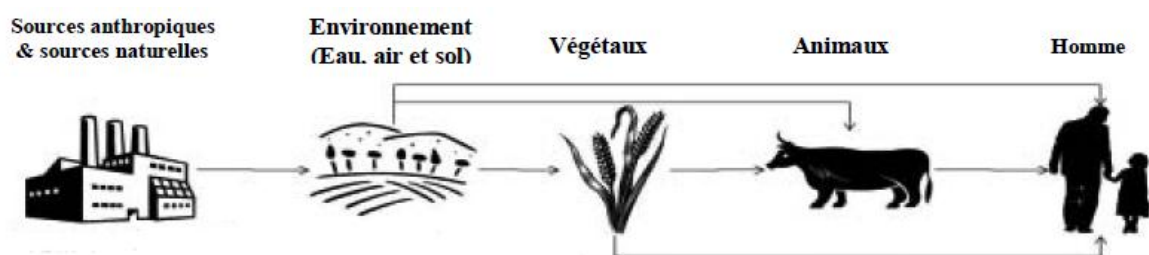


Figure I.1 schéma simplifié des éléments traces métalliques depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine. [10]

En effet, une des particularités de ces éléments est d'entraîner des effets majeurs sur la santé humaine (caractère toxique des substances) et/ou sur les écosystèmes en cas d'exposition.

I.A.6.a Effets des métaux lourds sur la santé

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres. Le tableau suivant résume l'impact de quelques métaux lourds sur la santé.

Tableau I.3 : Effets majeurs toxiques de quelques métaux lourds. [11]

Eléments	Symboles	Effet (s)
Arsenic	As	Toxique, possible cancérigène.
Cadmium	Cd	Hypertension, dommages sur le foie, affections respiratoires, troubles rénaux.
Chrome	Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI), troubles dermatologiques, anémie.
Cuivre	Cu	Peu toxique envers les animaux, lors d'une exposition répétée, le cuivre entraîne une atteinte du rein et du foie. [12]
Mercure	Hg	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination).
Nickel	Ni	Allergie de peau, maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers.
Plomb	Pb	Troubles du système nerveux, affection du foie et des reins.
Sélénium	Se	Essentiel à faibles doses, toxique à doses élevées.
Zinc	Zn	Des quantités importantes de zinc peut provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, de l'anémie et endommager le pancréas. [13]

I.A.6.b Effets des métaux lourds sur l'environnement

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris les poissons.

Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS. [14,15]

I.A.7 Techniques d'élimination des métaux lourds

I.A.7.1 Précipitation chimique

La précipitation chimique est efficace et de loin le procédé le plus largement utilisé dans l'industrie [16], car il est relativement simple et peu coûteux à exploiter. Dans les procédés de précipitation, les produits chimiques réagissent avec les ions de métaux lourds pour former des précipités insolubles. La formation de précipités peut être séparée de l'eau par sédimentation ou filtration. Et l'eau traitée est ensuite décantée et convenablement déchargée ou réutilisée. Les procédés classiques de précipitation chimique incluent le contrôle du pH et l'addition dans l'eau, de réactifs de précipitation (sulfures, carbonates, phosphates, ...) et d'agents de coagulation-floculation (chlorure ferrique, hydroxyde d'aluminium). [17]

I.A.7.2 Echange d'ions

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaines charges contenues dans une solution (par exemple des cations) sont éliminées de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacées par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés [18]. Cette technique est généralement utilisée pour l'épuration des solutions de faibles concentrations en impuretés (<10mg/L), les échangeurs d'ions sont rapidement saturés, ce qui entraîne une régénération fréquente et onéreuse.

I.A.7.3 Adsorption

Actuellement L'adsorption est reconnue comme une méthode efficace et économique pour le traitement des eaux usées. L'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant-soluté à la surface de l'adsorbant. Un bon pouvoir d'extraction est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique. Les plus utilisés sont les charbons actifs, mais on emploie aussi de l'alumine, des argiles, des gels de silice ou des résines spécifiques [19]. Cette technique de traitement est choisie dans cette étude et sera détaillée dans le chapitre prochain.

I.A.7.4 Procédés à membrane

Les Technologies de filtration membranaire avec différents types de membranes sont très prometteurs pour l'élimination des métaux lourds et ce pour leur rendement élevé et la facilité du procédé [20]. Les procédés à membrane utilisés pour éliminer les métaux lourds des eaux usées sont l'ultrafiltration (UF), l'osmose inverse (RO), la nano filtration (NF) et de l'électrodialyse (ED) (Tableau I.4).

Tableau I.4 : Les différents procédés à membrane utilisés pour éliminer les métaux lourds des eaux usées.

Les procédés à membrane	Les caractéristiques
<i>L'ultrafiltration (UF)</i>	L'Ultrafiltration (UF) est une technique à membrane qui nécessite des pressions transmembranaires faibles utilisée pour l'enlèvement des matières dissoute et colloïdale. Du fait que la taille des pores des membranes d'UF est plus grande que les ions métalliques (dissous sous forme d'ions hydratés ou complexés), ces ions traversent facilement à travers les membranes UF. [20]
<i>L'osmose inverse (RO)</i>	Le procédé d'osmose inverse (RO) utilise des membranes semi-perméables, permettant au fluide purifié de la traverser, tout en rejetant les contaminants. La RO est l'une des techniques capables d'éliminer un grand nombre d'espèces dissoutes dans l'eau. Il représente plus de 20% de la capacité de dessalement du monde [21]. La RO constitue présentement une option de traitement des eaux usées de plus en plus utilisée dans l'industrie chimique et le génie de l'environnement.
<i>La nano filtration (NF)</i>	La nano filtration (NF) est le procédé intermédiaire entre l'UF et la RO. La NF est considérée comme une technologie prometteuse pour le rejet des ions de métaux lourds. Les avantages du procédé de la NF se résument à la facilité d'utilisation, la fiabilité et la consommation d'énergie relativement faible ainsi que le rendement élevé de l'élimination des polluants. [22]
<i>L'électrodialyse (ED)</i>	L'électrodialyse (ED) est un autre procédé à membrane pour la séparation des ions à travers les membranes chargées à partir d'une solution en utilisant un champ électrique comme force motrice. Dans la plupart des procédés d'ED, les membranes échangeuses d'ions sont utilisées. Les membranes sont en fait de deux types de base: échangeuses de cations MEC et membranes échangeuses d'anions MEA. Ce procédé a été largement utilisé pour la production d'eau potable et l'eau dessalée, le traitement des effluents industriels, la récupération de matières utiles à partir d'effluents et la production de sel. [23]

I.A.7.5 Coagulation –floculation

La coagulation - floculation suivie d'une décantation et de la filtration est également utilisée pour éliminer les métaux lourds des eaux usées. Beaucoup de coagulants sont largement utilisés dans les procédés classiques de traitement des eaux usées tels que l'aluminium, le sulfate ferreux, le chlorure ferrique, ce qui entraîne l'élimination efficace des particules des eaux usées et des impuretés par neutralisation de la charge de particules et par enchevêtrement des impuretés sur l'hydroxyde de métal amorphe formé précipité.

La floculation est l'action de polymères pour former des ponts entre les floccs et lier les particules en gros agglomérats ou de grumeaux. Une fois que les particules en suspension sont floculées en particules plus grosses, elles peuvent généralement être enlevées ou séparées par filtration, ou flottation. Aujourd'hui, de nombreux types de floculants, tels que le sulfate de polyferrique (PFS) et le polyacrylamide (PAM), sont largement utilisés dans le traitement des eaux usées. Cependant, ces floculants ne permettent pas une bonne élimination des métaux lourds [20] et l'association d'autre technique de traitement reste donc nécessaire.

I.A.7.6 Flottation

Actuellement, la flottation a trouvé des applications étendues dans le traitement des eaux usées. Elle a été utilisée pour séparer les métaux lourds des rejets miniers en utilisant la fixation par bulle [20]. La flottation à air dissous (DAF), flottation ionique et précipitation-flottation sont les principaux procédés de flottation pour l'élimination d'ions métalliques de la solution (Tableau I.5).

Tableau I.5 : Les différents procédés de flottation utilisés pour l'élimination des métaux lourds.

Procédés de flottation	Les caractéristiques
<i>La flottation à air dissous (DAF)</i>	La flottation à air dissous DAF permet par les micro-bulles d'air pour fixer les particules en suspension dans l'eau en développant des agglomérats de plus faible densité (que l'eau), provoquant ainsi l'élévation des flocs à la surface où ils peuvent être éliminés par raclage. [24]
<i>Flottation ionique</i>	Le processus de flottation ionique est basé sur la transmission des espèces métalliques ioniques hydrophobes dans les eaux usées par l'utilisation d'agents tensio-actifs et le retrait subséquent de ces espèces hydrophobes par des bulles d'air. [25]
<i>Flottation-précipitation</i>	Le procédé de flottation- précipitation est une autre variante de procédé de flottation, sur la base de la formation du précipité et l'élimination ultérieure par attachement à des bulles d'air. En fonction de la concentration de la solution de métal, la précipitation peut avoir lieu par l'intermédiaire de la formation de l'hydroxyde de métal ou sous forme de sel avec un anion spécifique (sulfure, un carbonate, etc). [26]

I.A.7.7 Traitement électrochimique

Les méthodes électrochimiques étaient utilisées pour le dépôt des ions métalliques sur une surface cathodique et la récupération des métaux à l'état de métal élémentaire. Les procédés électrochimiques n'ont pas été largement appliqués en traitement des eaux du fait des investissements relativement importants et l'approvisionnement en électricité [27].

L'électrocoagulation (EC), électroflotation (EF) et d'électrodéposition (Ed) sont les différents procédés électrochimiques (Tableau 1.6).

Tableau I.6 : Les différents procédés électrochimiques utilisés dans le traitement des eaux pour éliminer les métaux lourds.

Procédés électrochimiques	Les caractéristiques
<i>L'électrocoagulation (EC)</i>	L'électrocoagulation (CE) implique la production de coagulants in situ en dissolvant électriquement soit des ions aluminium ou de fer à partir d'électrodes en aluminium ou en fer. La génération d'ions métalliques a lieu à l'anode, et de l'hydrogène gazeux est libéré à partir de la cathode. Le gaz d'hydrogène peut aider à faire flotter les particules floculées hors de l'eau. [28]
<i>L'électroflotation (EF)</i>	L'électroflotation (EF) est un procédé de séparation solide / liquide qui permet aux polluants de flotter à la surface d'un corps d'eau par la formation de petites bulles de gaz hydrogène et de l'oxygène générés par l'électrolyse de l'eau. L'EF a une large gamme d'applications dans l'élimination des métaux lourds des eaux usées industrielles. [20]
<i>L'électrodéposition (Ed)</i>	L'électrodéposition a été généralement appliquée pour la récupération de métaux à partir des eaux usées. Il s'agit d'une technologie «propre» sans rajout de produits chimiques pour la récupération des métaux lourds. [29]

I.A.8 Normes et réglementation

Les normes sont des valeurs limites fixées par les lois nationales ou internationales et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes. L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt particulier. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains. Pour ce qui concerne la qualité des eaux, il existe deux types de normes: les normes de qualité des eaux, qui définissent les caractéristiques que doit présenter une masse d'eau selon son utilisation principale, et les normes concernant les effluents, qui fixent les charges polluantes limites qui peuvent être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices (tableaux I.7 et I.8).

Tableau I.7 : Concentrations en métaux définissant les limites de qualité d'une eau potable (Législation Française, OMS) [30] et norme algérienne. [31]

Elément	Décret n°2001-1220	Recommandations OMS	Recommandations Algérienne
As	10 µg/L	10 µg/L	10 µg/L
Cd	5,0 µg/L	3,0 µg/L	3 µg/L
Cr	50 µg/L	50 µg/L	50 µg/L
Cu	2,0 mg/L	2,0 mg/L	2mg/L
Hg	1,0 µg/L	1,0 µg/L	6 µg/L
Ni	20 µg/L	20 µg/L	70 µg/L
Pb	10 µg/L	10 µg/L	10 µg/L
Se	10 µg/L	10 µg/L	10 µg/L

Tableau I.8 : Normes des métaux lourds en rejets industriels. [32]

Composé Toxique	Concentration Maximum	Rejets industriels	Normes Algérienne (mg/L)
Mercure	1 µg/L	-	0.01
Argent	10 µg/L	-	-
Plomb	50 µg/L	0,5 mg/L si rejet > 5 g/j	0,5
Nickel	50 µg/L	0,5 mg/L si rejet > 5 g/j	0,5
Cuivre	50 µg/L	0,5 mg/L si rejet > 5 g/j	0,5
Zinc	5 mg/L	2 mg/L si rejet > 20 g/j	3
Chrome total	50 µg/L	0,1 mg/L si rejet > 1 g/j (CrVI)	0,5
Arsenic	50 µg/L	-	-

Partie B : Généralité sur l'adsorption

I.B.1 Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

I.B.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de séparation par lequel certains composants d'une phase sont fixés à la surface d'un adsorbant solide par des liaisons chimiques ou physiques. [33]

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse est la désorption.

Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface $\Gamma(\text{mol/m}^2)$ qui est une grandeur d'excès. [34]

I.B.3 Type d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique

I.B.3.a Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (figure I.2).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- Rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité. [35]

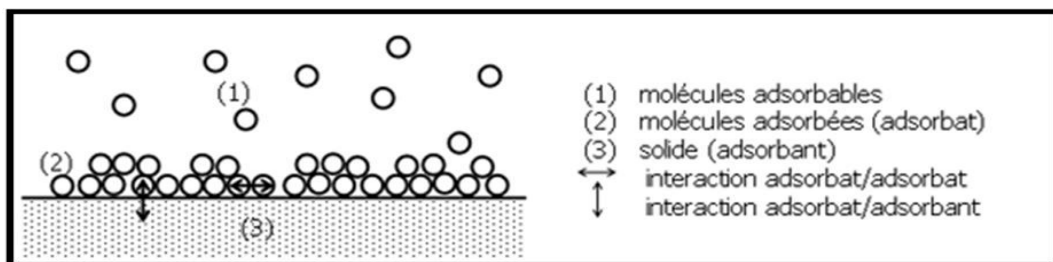


Figure I.2 : Schéma de l'adsorption physique. [35]

I.B.3.b Chimisorption

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée. On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution. [36]

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique;
- La non-réversibilité;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats. [35]

I.B.4 Mécanisme d'adsorption

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus (figure I.3). [37]

- Diffusion externe: elle correspond au transfert du soluté (molécules de la Phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules (phase 1).
- Diffusion interne : Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté (phase 2).
- Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores (phase 3). [38]

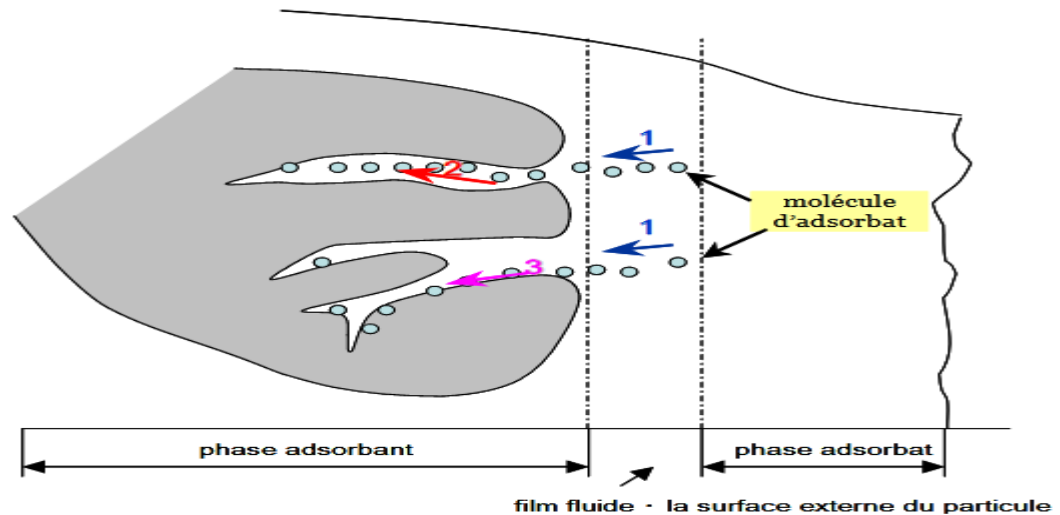


Figure I.3 : Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide. [39]

I.B.5 Facteurs influençant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbant, dépend de nombreux facteurs. Les principaux facteurs influençant l'adsorption sont:

I.B.5.1 Caractéristiques de l'adsorbant

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivantes de l'adsorbant doivent être considérées :

a- La surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. [40]

b- Distribution des pores

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux. [41]

c- Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en : Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (charbon, graphite, talc...etc.). Adsorbant polaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Parmi ces adsorbants polaires, on cite les gels de silice et les différentes argiles. [41]

I.B.5.2 Caractéristiques de l'adsorbat

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous. Les propriétés suivantes de l'adsorbat doivent être considérées: Solubilité, Polarité, Nature de l'adsorbat.

a- Le pH

Le pH est un paramètre qui a un effet important sur les caractéristiques de l'adsorption. Ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption. Le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant. [42]

b- La température

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). [42]

I.B.6 Isotherme d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent absorbés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.[43]

I.B.6.1 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) comme illustré dans la figure 1.4.

a- Classe S

Les isothermes de classe S présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut montrant une augmentation rapide des sites libres, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). [44]

b- Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. [44]

c- Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes correspondant à une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'isotherme de classe

H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté. [44]

d- Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant. [41]

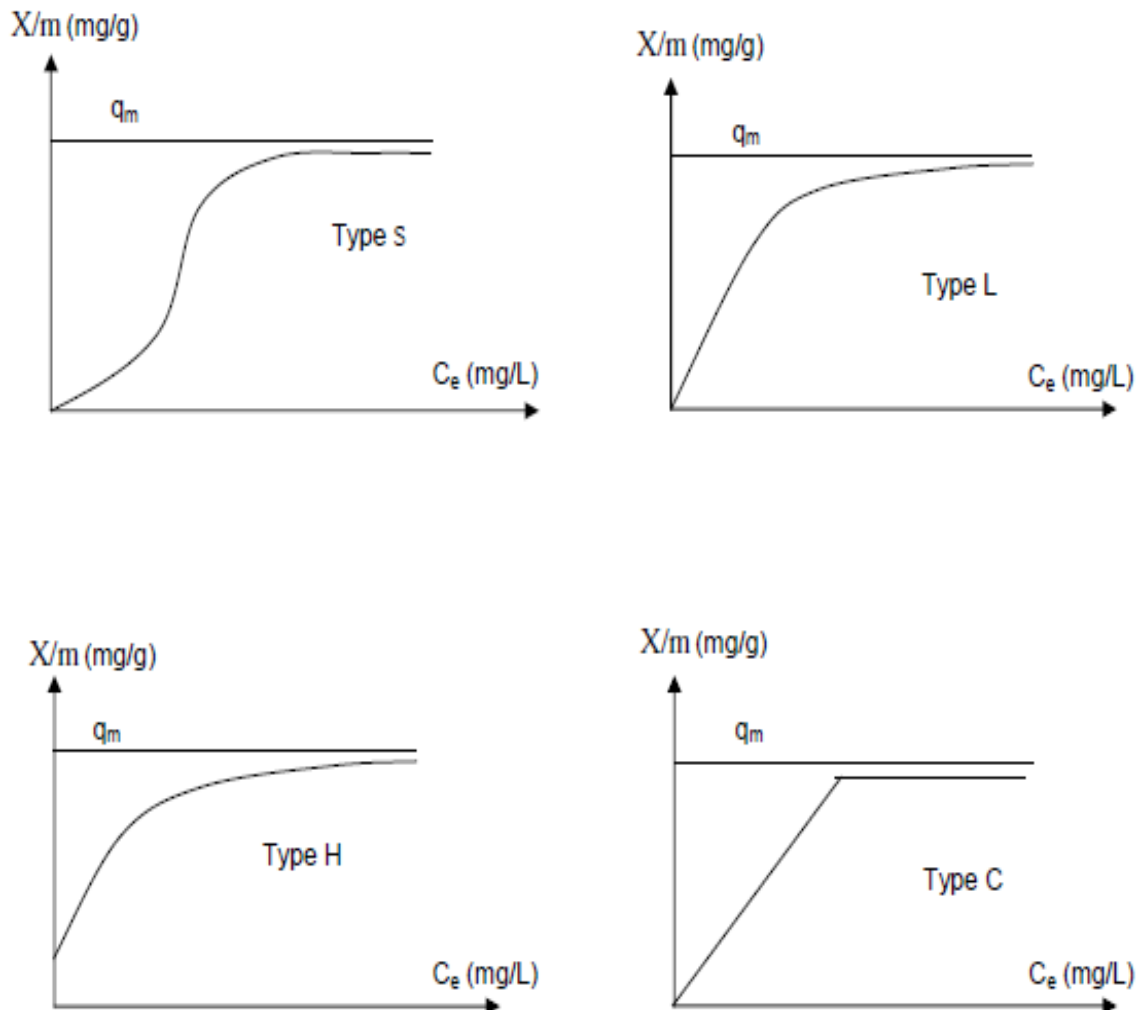


Figure I.4 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide. [45]

I.B.6.2 Types d'isothermes

a- Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de

Langmuir est qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme, est lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir du fait de l'hétérogénéité de la surface de l'interaction des molécules adsorbées. L'isotherme est donnée par l'équation (LANGMUIR, 1916 et 1918):

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \dots \dots \dots \text{eq I.1}$$

Avec :

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

$q_{\max}$: capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

C_e : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l);

b : constante d'équilibre (L/mg).

b- Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante (FREUNDLICH, 1906 et 1926) :

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \dots \dots \dots \text{eq I.2}$$

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l);

K_f : capacité d'adsorption (L/g) ;

n : intensité d'adsorption.

I.B.7 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-second ordre. [46]

I.B.7.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible.

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen. La loi de vitesse s'écrit : [47]

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \dots\dots\dots eq I.3$$

Avec:

Q_e : quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

Q_t : est la quantité adsorbée à l'instant,

t : temps de contact (min) ;

k_1 : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

Après intégration entre 0 et t pour le temps et entre 0 et Q_t pour la quantité adsorbée, on obtient :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t \dots\dots\dots eq I.4$$

I.B.7.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible : [47]

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \dots\dots\dots eq I.5$$

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \dots\dots\dots eq I.6$$

Avec :

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ;

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

Q_t : est la quantité adsorbée à l'instant.

I.B.8 Etude thermodynamique de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un échange thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Dans le cas d'une réaction

d'adsorption, la variation globale d'énergie libre qui en résulte peut s'écrire selon l'équation suivante : [41]

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots eq I.7$$

Avec :

ΔG° : la variation de l'énergie de Gibbs (kJ/mol) ;

ΔH° : la variation d'enthalpie (kJ/mol) ;

ΔS° : la variation d'entropie (J/mol K).

L'énergie de Gibbs (ΔG°), est composée de deux termes, le premier c'est la variation d'enthalpie (ΔH°) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et le second qui est la variation d'entropie (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. D'autre part, la variation d'énergie libre de Gibbs est donnée à l'aide de la relation de Vant'Hoff par l'équation suivante : [41]

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_c \dots\dots\dots eq I.8$$

Avec :

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K) ;

T : température absolue (K) ;

K_c : constante thermodynamique de distribution d'adsorption, elle est calculée par la relation suivante :

$$k_c = \frac{c_a}{c_e} \dots\dots\dots eq I.9$$

D'où : C_a (mg/L) est la concentration en phase adsorbant à l'équilibre et C_e (mg/L) est la concentration d'équilibre en solution. D'après les deux équations (I.7) et (I.8), nous obtenons l'équation suivante d'Eyring :

$$\ln k_c = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \dots\dots\dots eq I.10$$

La valeur de ΔH° et ΔS° est calculée à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$.

Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que (ΔG°) soit négatif. En règle générale, pour la physisorption est comprise entre -20 et 0 kJ/mol, cependant, pour une chimisorption la variation d'énergie libre est comprise dans une gamme de -400 à -80 kJ/mol. [41]

I.B.9 Généralité sur l'adsorbant

I.B.9.1 Définition d'un adsorbant

Les adsorbants sont des matériaux poreux qui ont des tailles des pores variant en générale entre quelques angströms à une centaine d'angströms et une surface spécifique (surface/unité de masse) supérieure à 100 m²/g. Les adsorbants souvent utilisés sont le gel de silice, l'alumine activé, les charbons actifs ainsi que les adsorbants à tamis moléculaires comme les zéolithes. Le tableau I-9 donne les caractéristiques physiques des adsorbants. [48]

Tableau I.9 : Les principales caractéristiques physiques des adsorbants. [48]

Adsorbant	Taille des pores (Å)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg.m ⁻³)
Charbons actifs	10 à 40	400 à 2000	0.4 à 0.8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	30 à 80	300 à 600	0.35 à 0.5	500 à 700
Zéolithes	30 à 80	500 à 800	0.3 à 0.4	600 à 750
Gel de silice	20 à 50	600 à 800	0.4 à 0.5	700 à 800
Alumines activées	10 à 60	200 à 400	0.3 à 0.6	800 à 950
Adsorbants à base de polymères	40 à 200	100 à 700	0.4 à 0.6	400 à 700

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre entités :

- ✓ *La surface spécifique.*
- ✓ *La distribution de tailles des grains.*
- ✓ *Le facteur de forme ou de rugosité.*
- ✓ *La distribution des tailles de pores.*

I.B.9.2 Principaux types d'adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

1. Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. [49]

2. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5\text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. [50]

3. Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche de celles des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. [50]

4. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc.

Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur. [51]

4.1 Origine des charbons actifs

La qualité du charbon actif est considérablement influencée par le précurseur de départ et les différents traitements effectués. Les charbons actifs (CA) sont des matériaux de carbones poreux engendrés à partir de matières premières animale (les os) ou végétales, de différentes sources comme les bois, les coques d'arachide, les noix de coco, les noyaux de cerises, bagasse, le bambou, les tiges de coton, les écorces d'orange, les noyaux d'abricot, les noyaux d'olives, les quenouilles, et d'autres biomasses, les déchets solides des usines de production des jus de fruits et les noyaux des dattes, déchet du palmier dattier. [52]

4.2 Propriétés chimiques des charbons actifs

La structure du charbon actif correspond à un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués d'une succession de cycles aromatiques encore appelés feuillets de graphènes. L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon. La Figure I.5 illustre une représentation schématique d'une particule de charbon actif. Les charbons actifs sont pour la plupart apolaires et, par conséquent, ils adsorbent de préférence les composés organiques non-polaires ou faiblement polaires. Néanmoins, pendant l'étape d'activation, des fonctions de surface, principalement oxygénées, peuvent apparaître à la périphérie des couches de graphène, donnant au charbon actif un caractère acide ou basique. [53]



Figure I.5 : Représentation schématique de la structure du charbon actif. [54]

Les propriétés acido-basiques de surface des charbons actifs sont très importantes dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. Les groupements de surface responsables de ces propriétés acido-basiques sont essentiellement composés d'hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le chlore, le soufre et le phosphore. La Figure I.6 présente les différents types de groupements chimiques observés à la surface des charbons actifs. [55]

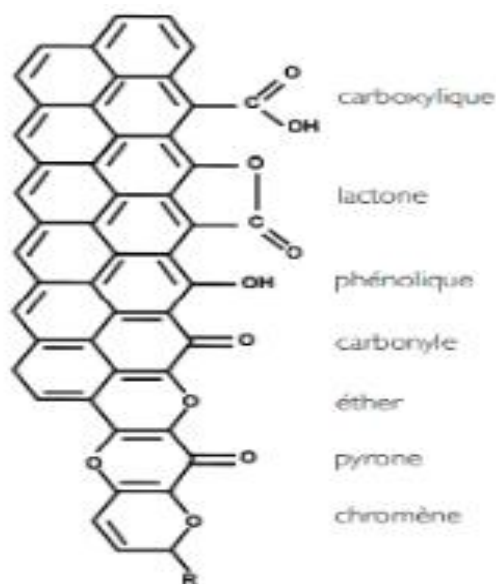


Figure I.6 : Groupements chimiques pouvant exister en surface des charbons actifs. [53]

Le caractère acide est associé aux groupements carboxyliques, lactones, phénoliques et carbonyles. Ces fonctions rendent la surface des charbons actifs plus hydrophile et donc plus polaire, défavorisant l'adsorption de molécules organiques non-polaires et favorisant celle des molécules polaires comme les molécules d'eau.

La basicité des charbons actifs peut être associée à des groupements de surface oxygénés, tels que les chromènes et les pyrones, mais surtout à la présence de régions riches en électrons à l'intérieur des couches de graphène. Ces sites riches en électrons jouent le rôle de bases de Lewis en acceptant des protons.

Les charbons actifs utilisés pour éliminer les molécules organiques bio-récalcitrantes ne sont pas spécifiques. En effet, l'adsorption dépend de la composition chimique du charbon actif et de la molécule mais elle ne dépend pas de la biodégradabilité de la molécule. [53]

4.3 Méthode de Préparation des charbons actifs

La production du charbon actif s'effectue soit par activation physique ou bien par activation chimique. Dans le cas de l'activation chimique, il y a généralement une seule étape de traitement thermique combiné à un traitement chimique. Dans le cas de l'activation physique, la préparation se fait selon deux étapes : la pyrolyse de différentes matières premières carbonées suivie d'une activation physique. [55]

4.3.1 La pyrolyse

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées (généralement entre 400 et 900 °C) sous un courant continu de gaz inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils. Elle fournit des matériaux (les carbonisats) ayant une structure poreuse limitée qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. [52]

4.3.2 L'activation physique

Concerne la gazéification partielle du carbonisât par oxydation avec de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone CO_2 à des températures entre 850 °C et 1100 °C, la première étape dans ce type d'activation dite la pyrolyse (carbonisation), généralement, menée à des températures relativement moindre ou égale de la température d'activation. Elle a pour but l'élimination de composés organiques et la formation d'un carbonisât. Ensuite, le matériau subit une activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à 800 °C ou encore par un mélange de ces gaz. La porosité est développée par réarrangement structural et oxydation du carbone (création, ouverture, élargissement des pores). [52]

4.3.3 L'activation chimique

Dans cette activation, les matières carbonées brutes telles que sciures de bois, tourbe, mélasse, déchets végétaux, etc. sont imprégnés dans des solutions concentrées d'agents chimiques très oxydant tel que l'acide sulfurique, le chlorure de calcium, le chlorure de zinc, l'acide phosphorique, l'hydroxyde de potassium, etc. Après carbonisation (400 à 700 °C), le carbone est séparé de la substance inorganique activante en dissolvant cette dernière par un lavage approprié. Le chlorure de zinc et l'acide phosphorique sont les agents activants les plus couramment utilisés. [52]

I.B.9.3 Caractéristique des adsorbants

Les caractéristiques des principaux types d'adsorbants sont récapitulées dans le tableau ci-après :

Tableau I.10 : Les différents types d'adsorbants. [51]

	Caractéristiques	
	Origine (précurseur)	Méthode d'obtention et principales caractéristiques
Les charbons actifs	- Charbon ou matériau végétal.	- préparés par pyrolyse. - plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement
Les zéolithes	- Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(\text{AlO}_2 \text{ M}, n \text{ SiO}_2)$. (M est un métal alcalin ou alcalinoterreux, $n \geq 1$).	- cristaux de synthèse. - plus de 100 espèces différentes par la valeur de n et la structure cristallographique.
Les alumines activées	$\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$.	- produit de synthèse. - surface couverte de groupements Al-OH - adsorption préférentielle par liaison hydrogène. - adsorbants amorphes, moyennement polaire et hydrophiles. - surface spécifique 150 à 300 m^2/g .
Les gels de silice	$(\text{SiO}_2)_n, (\text{H}_2\text{O})_x$	- procédé hydrothermal. (formation du $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ puis polycondensation progressive) - surface couverte de groupements Si-OH. - adsorption préférentielle par liaison hydrogène. - surface spécifique 350 à 800 m^2/g .
Le noir animal	Os d'animaux	- Carbonisation en absence d'air - surface spécifique de l'ordre de 120 m^2/g .
Les argiles activées	Des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes.	- produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. - structure cristalline différente de celle des Zéolites.

Chapitre II :

Résultats bibliographiques

Chapitre II : Etude comparative de l'adsorption des métaux lourds (Cd et Pb) Sur des adsorbants différents.

II.1. Introduction

La pollution des eaux et/ou sols, accidentellement et/ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (phénols, hydrocarbures, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle nationale et internationale [56, 57]. Dans la nature nous pouvons trouver différents adsorbats. Cependant pour notre étude nous avons choisi les métaux lourds, on distingue principalement deux d'entre eux : le plomb et le cadmium qui sont considérés comme des micropolluants dangereux et qui ne se détruisent pas et ayant une conductivité électrique élevée, ils présentent une toxicité certaine pour l'homme.

La toxicité affectée par ces métaux lourds est jugée élevée même à l'état de traces [58, 59], Les normes applicables pour la potabilité d'une eau sont de moins de 50µg/l pour le plomb par contre pour le cadmium son taux ne dépasse pas les 5µg/l. [60]

Pour cela, Nous avons décidé d'aborder ce sujet dans notre mémoire. Notre étude comporte trois objectifs spécifiques qui sont :

- L'étude de l'élimination des métaux lourds (le plomb et le cadmium) par adsorption sur des adsorbants différents.
- Déterminer l'adsorbant le plus adapté aux métaux lourds étudiés pour une meilleure élimination.
- la détermination et la comparaison des propriétés adsorbantes de ces deux métaux lourds ainsi que l'influence des paramètres extérieurs comme la masse optimale d'adsorbant, la température et le pH sur la capacité d'adsorption du plomb et cadmium par ces différents adsorbants.

A cause de la pandémie du coronavirus nous n'avons pas pu malheureusement effectuer notre stage pratique de fin d'études dans un laboratoire comme c'était prévu, pour cela nous avons fait une étude comparative on se basant sur des articles scientifiques dans la bibliographie.

II.2. Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en Solution Aqueuse sur Charbon Actif commercial [61]

II.2.1. Matériels et méthodes

II.2.1.1 Adsorbant utilisé

Le charbon actif utilisé est commercial en poudre (labkem CHAR-PWA-500) de pH 7,50 et une teneur en cendre très faible (0,19%).

Les caractéristiques du charbon actif :

- La masse (%) du Carbone : 71.08
- La masse (%) d'hydrogène : 2.46
- La masse (%) d'azote : 0.00

On note une teneur en carbone très élevée, l'absence totale en soufre offre un avantage pour les usages technologiques de ce carbone.

II.2.1.2 Adsorbats utilisés

Le plomb et le cadmium

II.2.1.3 Conditions expérimentales

Le taux d'adsorption des ions métalliques Cd^{2+} , Pb^{2+} est déterminé par addition d'une masse fixée d'adsorbant (charbon), à 100 ml d'une solution contenant un sel de l'élément à doser $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ de concentration initiale fixée.

Les essais sont réalisés en réacteur fermé de volume 100 cm^3 relié à un bain thermostaté et agité électromagnétiquement aux vitesses et aux températures choisies.

La détermination de la concentration relative en fonction du temps est faite à des intervalles de temps réguliers, avec des temps de contact variant entre 15 et 150 mn, et cela grâce à un spectrophotomètre d'absorption atomique SAA (type PYE UNICAM SP9) avec des longueurs d'onde de 217 et 228,8 nm respectivement pour les éléments plomb et cadmium. Cependant dans un domaine de $4,8 \cdot 10^{-5}$ à $9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, les solutions en métal obéissent à la loi de Beer-Lambert.

II.2.2. Résultats et discussion

Divers paramètres influençant le phénomène d'adsorption ont été déterminés et optimisés tels que :

II.2.2.1 Influence de la masse de l'adsorbant

La figure II.1 montre clairement que la quantité adsorbée en élément métallique croît avec la masse d'adsorbant. On remarque que quel que soit la masse du charbon actif, il s'adsorbe toujours plus d'ions Pb^{2+} que d'ions Cd^{2+} . Une quantité optimale de 1g pour le charbon actif sera nécessaire pour fixer le maximum d'ions métalliques Pb^{2+} et Cd^{2+} .

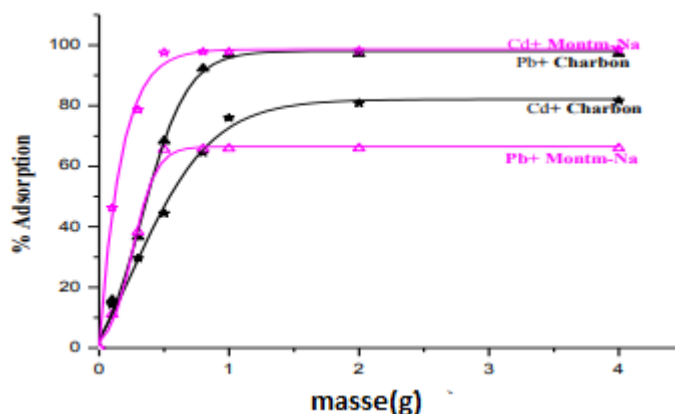


Figure II.1 : Courbe d'optimisation de la masse d'adsorbant.

II.2.2.2 Influence du temps de contact

L'effet du temps de contact solide-liquide est représenté par les courbes cinétiques de matière transférée sur la figure II.2. La quantité adsorbée est déterminée comme suit :

$$q_e = x / m = (C_i - C_e) \cdot V / m \dots \dots \dots (eq II.1)$$

- C_i : concentration initiale (mg/L) ;
- C_e : concentration à l'équilibre (mg/L) ;
- V : volume de la solution (L) ;
- m : masse de l'adsorbant (g).

Les courbes cinétiques de la figure II.2 montrent une adsorption rapide pour les deux ions Cd^{2+} et Pb^{2+} . C'est l'ion Pb^{2+} qui est le plus adsorbé. Cependant l'équilibre est atteint au bout d'une heure de contact. Ce temps d'une heure sera fixé temps de contact adsorbant-adsorbât.

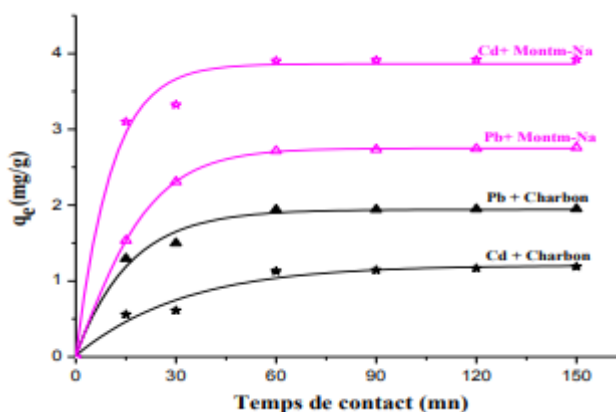


Figure II.2 : Courbe d'optimisation du temps de contact adsorbant-adsorbant.

II.2.2.3 Influence du pH de la solution

En milieu très acide, les ions s'adsorbent difficilement à la surface déjà saturée par les ions H^+ , très mobiles, qui s'insèrent plus rapidement. Cet effet se résorbe en augmentant le pH, car il y'a une diminution dans la compétition entre les ions H^+ en solution et les cations métalliques au niveau des sites d'adsorption de surface.

Au-delà du pH = 4, la surface est saturée et les ions métalliques s'hydrolysent ou forment des espèces anioniques comme le montre la figure II.3 et le tableau II.1.

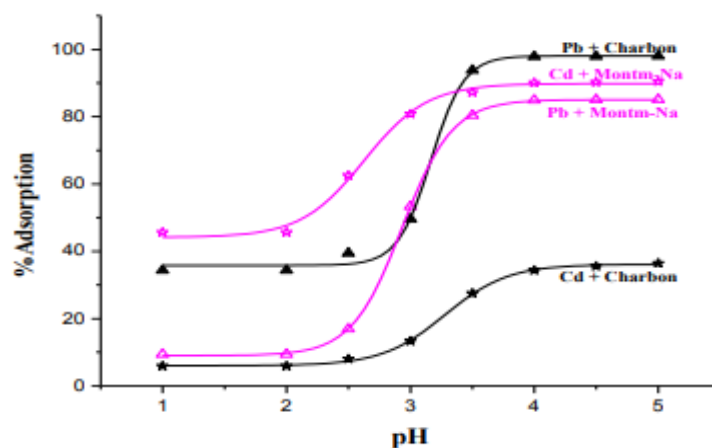


Figure II.3 : Influence du pH des solutions sur le taux d'adsorption.

Tableau II.1: Type d'espèces stables en fonction du pH. [61]

pH	Espèce métallique présente	Taux d'adsorption
< 2	Cd^{2+} , Pb^{2+} libres	Faible
[2,5-4]	$[CdOH]^+$, $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$	Elevé
>4	$Cd(OH)_2$, $[Cd(OH)_3]^-$	Maximum

II.2.2.4 Influence de la température

La quantité d'ions métalliques diminue quand la température de la solution augmente (figure II.4). Cette observation montre que l'adsorption des ions Cd^{2+} et Pb^{2+} est exothermique. Avec l'adsorbant charbon actif, c'est l'ion Cadmium qui subit plus l'influence de la température.

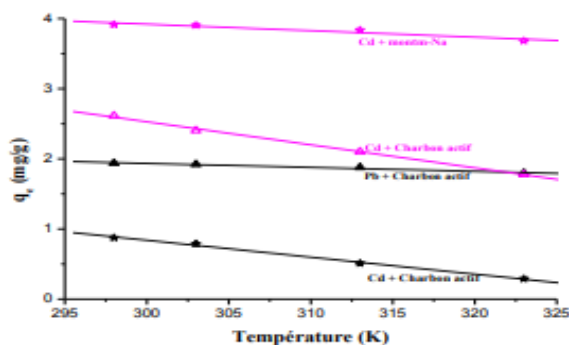


Figure II.4 : Influence de la température sur le processus d'adsorption.

II.2.2.5 Influence de la concentration initiale

La vitesse d'adsorption croît avec la concentration en adsorbat C_i . La quantité adsorbée tend vers une valeur limite obtenue fonction de C_i pour une durée de contact solide-liquide, l'équilibre d'adsorption est rapidement atteint pour les faibles concentrations. Cependant pour les concentrations initiales en ions M^{2+} inférieures à 20 mg/L (suivants les conditions opératoires) le temps nécessaire pour une adsorption complète varie de 60 à 90 minutes. Concernant les concentrations supérieures ; l'équilibre n'est atteint qu'après seulement 160 minutes et la réaction d'adsorption n'est pas totale (figure II.5).

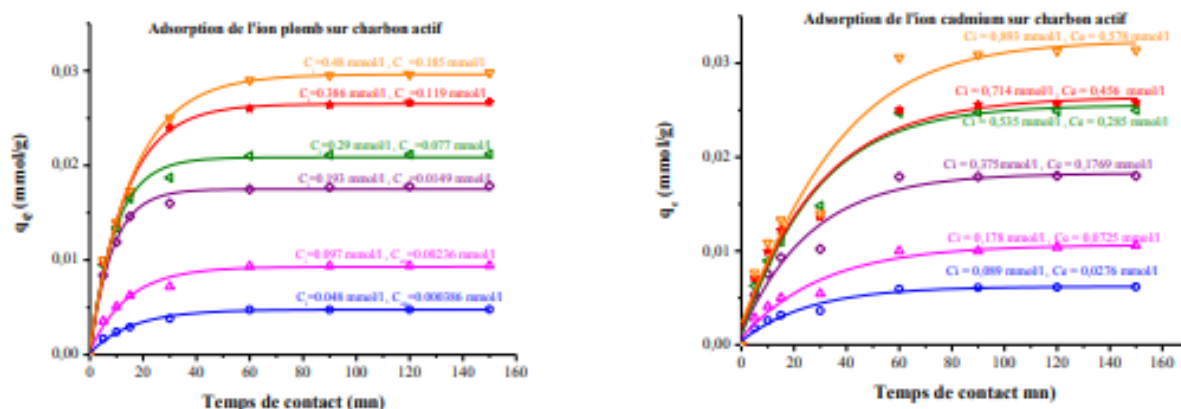


Figure II.5 : Influence de la concentration initiale.

Une déduction s'impose des considérations précédentes : la concentration C_i optimale, peut ainsi être fixée à 20mg/L.

II.2.2.6 Isothermes d'adsorption

a. Modèle de FREUNDLICH

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé[62]. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec possibles interactions entre les molécules adsorbées. Nous rappelons sa formule :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \dots \dots \dots \text{eq I.2}$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + 1/n \text{ log } C_e \dots \dots \dots \text{eq II.2}$$

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. $1/n$ est la pente et est également connue sous le nom de facteur hétérogène et se situe entre 0 et 1 [63]; plus la surface est hétérogène, plus n est proche de 0. [64]

K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. comme C_e est souvent exprimée en mg/L et q_e en mg/g. l'unité de K_F est $\text{mg}^{(n-1)}$.

Ainsi, une étude isotherme a été réalisée en mélangeant l'adsorbant aux solutions enrichies de métaux lourds à différents dosages tout en maintenant tous les autres paramètres constants.

b. Modèle de LANGMUIR

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir [65]. Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_{max}), que tous les actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Ce modèle est décrit par la formule que nous rappelons :

$$q_e / q_{max} = \theta = K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e) \dots\dots\dots eq II.3$$

$$1/q_e = 1/q_{max} + 1/C_e q_{max} K_L \dots\dots\dots eq II.4$$

D'où

K_L : La constante d'équilibre de Langmuir ;

θ : Le taux de recouvrement ;

q_{max} : la capacité maximum d'adsorption.

Quand q_e et q_m sont exprimées en mg/g et C_e en mg/L, la constante K_L est exprimée en L/mg .

Les isothermes d'adsorption sont évaluées par les tracés graphiques $q_e = (C_e)$. Les courbes obtenues sont illustrées sur la figure II.6.

L'inflexion constatée vers les concentrations élevées prouve une adsorption complémentaire facilitée par les interactions adsorbat-couche adsorbée que par l'interaction adsorbat-surface adsorbante. La figure suivante qui représente la quantité q_e en fonction de la concentration C_e indique que l'adsorption obéit beaucoup plus à l'isotherme de Freundlich.

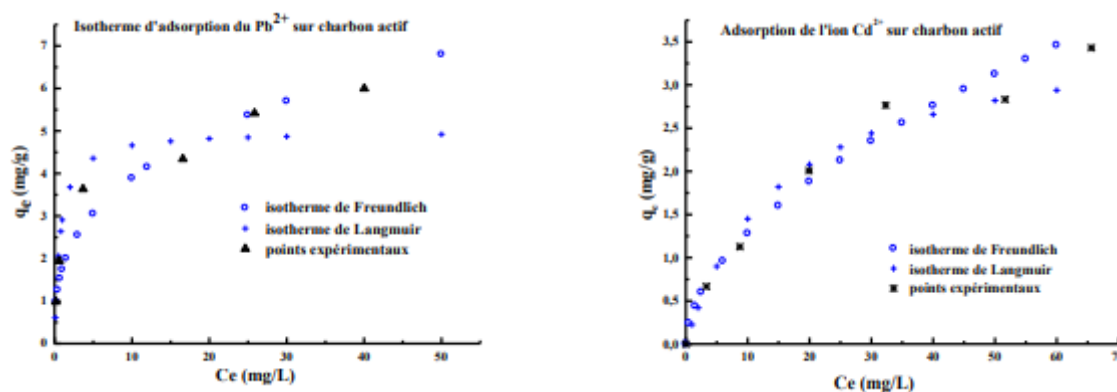


Figure II.6 : Isotherme d'adsorption des Pb^{2+} et Cd^{2+} sur le charbon actif.

Cette situation se rencontre en chimisorption où l'approche asymptotique vers une quantité limitante indique que tous les sites sont occupés. Dans le cas d'une physisorption ce type d'isotherme prouve que l'adsorbant principalement le charbon actif est une poudre microporeuse dont la taille des pores ne dépasse pas quelques diamètres moléculaires de l'adsorbât. Elle indique en plus que la surface essentiellement composée de micropores qui, une fois remplis d'adsorbât, ont peu de surface externe disponible pour une adsorption supplémentaire. Ce résultat nous oriente vers une adsorption de type physisorption.

Les paramètres essentiels déterminés aussi bien ceux de Langmuir que ceux de Freundlich démontrent le caractère bon adsorbant de l'échantillon et une meilleure adsorption

des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} . En effet comme le montre le tableau II.2, les valeurs du coefficient $1/n$, s'indexent parfaitement avec les valeurs D'hassler puisqu'elles sont comprises entre 0,2 et 0,8.

Tableau II.2 : Valeurs des constants des isothermes de langmuir et freundlich.

adsorbant	adsorbat	langmuir			freundlich		
		q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (L/mg)	$1/n$	R^2
Charbon actif	plomb	4,99	1,403	0,98	1,74	0,35	0,99
	cadmium	3,65	0,065	0,99	0,355	0,56	0,99

II.3. Élimination des métaux lourds des solutions aqueuses à l'aide d' *Eucalyptus Camaldulensis* [66]

II.3.1. Matériels et méthodes

II.3.1.1 Adsorbant utilisé

Le charbon actif *E. Camaldulensis* (CAEC) a été obtenu d'un village local en Éthiopie, il est principalement utilisé comme source d'énergie et préparé traditionnellement par la communauté locale. Il était fabriqué à partir de grumes de bois sec d'*E. Camaldulensis*.

II.3.1.2 Mode de fabrication de l'adsorbant

- Il a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer la poussière et quelques autres résidus.
- L'échantillon lavé a été séché à température ambiante jusqu'à ce qu'il atteigne un poids constant, puis activé avec 2 M H_2SO_4 à température ambiante pendant 24 heures.
- Le charbon actif a été lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH atteigne 7.
- Enfin, l'CAEC lavé a été séché au four pendant environ cinq heures à $120^\circ C$ et stocké dans un flacon de réactif hermétique et utilisé pour des études d'adsorption.

II.3.1.3 Adsorbats utilisés

Dans ce travail, les solutions d'ions métalliques Cd, Cr et Pb ont été étudiées, mais notre attention sera toujours focalisée sur l'adsorption du plomb et du cadmium.

II.3.1.4 Conditions expérimentales

- Des solutions mères d'ions métalliques ont été préparées à partir des solutions mères par dilution en série, en utilisant de l'eau désionisée.

- Le pH a été ajusté avec HCl 0,1 M ou NaOH dans la plage de 2 à 12 avant d'utiliser l'expérience par lots.
- Les expériences ont été réalisées dans des flacons coniques de 250 ml contenant 100 ml de solutions d'ions métalliques de différentes concentrations et une dose d'adsorbant agitée pendant 2 h à 200 tr / min dans un agitateur horizontal.
- Après le processus d'adsorption, l'échantillon a été décanté pendant certaines minutes puis le bio-sorbant a été séparé des échantillons par filtration en utilisant du papier filtre et le filtrat recueilli a été utilisé pour l'analyse.
- Le filtrat a été conservé au réfrigérateur à 4°C jusqu'à l'analyse.
- Les effets de plusieurs paramètres sur l'adsorption des métaux lourds (Cd, Cr et Pb) sur l'eucalyptus tels que les concentrations métalliques initiales (0 ; 0,25 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 mg/L), le temps de contact (10, 30, 60, 90 et 120 min) et le pH, ont été étudiés. La quantité de métaux lourds adsorbés par unité de poids de bio-sorbant a été calculée en utilisant l'équation II.1.
- Deux répétitions par échantillon ont été effectuées et le résultat moyen a été utilisé pour l'analyse. En quantifiant la concentration en métaux lourds avant et après adsorption, l'efficacité de l'adsorption des métaux lourds par le carbone d'eucalyptus a été calculée à l'aide de l'équation donnée ci-dessous:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0 \times 100} \dots \dots \dots eq II.5$$

II.3.2. Résultats et discussion

II.3.2.1 Caractérisation du charbon actif *E. Camaldulensis*

La morphologie physique de surface des matériaux adsorbants a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). La photographie MEB du charbon actif d'*E. Camaldulensis* (CAEC) est présentée à la figure II.7.

La micrographie a montré la présence d'une structure à paroi épaisse avec une porosité large bien développée, ce qui est prometteur pour l'adsorption ionique de la forme cationique d'ions métalliques. Ainsi, cette très grande surface de l'adsorbant étudié, l'CAEC, exprime une capacité d'adsorption élevée pour les polluants de métaux lourds tels que Cd et Pb.

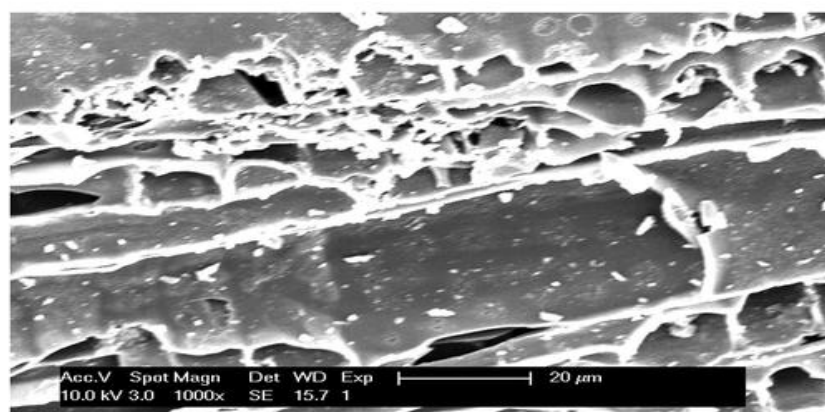


Figure II.7: Image MEB du charbon actif *E. Camaldulensis*.

II.3.2.2 Effet de la taille des particules

L'effet de la taille des particules sur l'adsorption des métaux lourds sur l'CAEC a été étudié en conduisant différents ensembles d'expériences en faisant varier la taille des particules de l'adsorbant dans un ordre croissant de 0,063 ; 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 1, 2 mm (figure II.8) (masse = 1 g; pH = 7; durée = 2 h; concentration = 0,25 mg / L dans un volume de 100 ml solution à température ambiante).

L'étude expérimentale a montré que l'adsorption de ces ions métalliques sur la CAEC dépendait fortement de la taille des particules de l'adsorbant. Le pourcentage d'élimination des métaux est passé de 60% à 13,6% et 97,2% à 20% pour Cd et Pb respectivement. Cela pourrait probablement être dû au fait que plus la taille des particules est petite, plus l'adsorption est élevée en augmentant la surface spécifique pendant les interactions adsorbant-adsorbat.

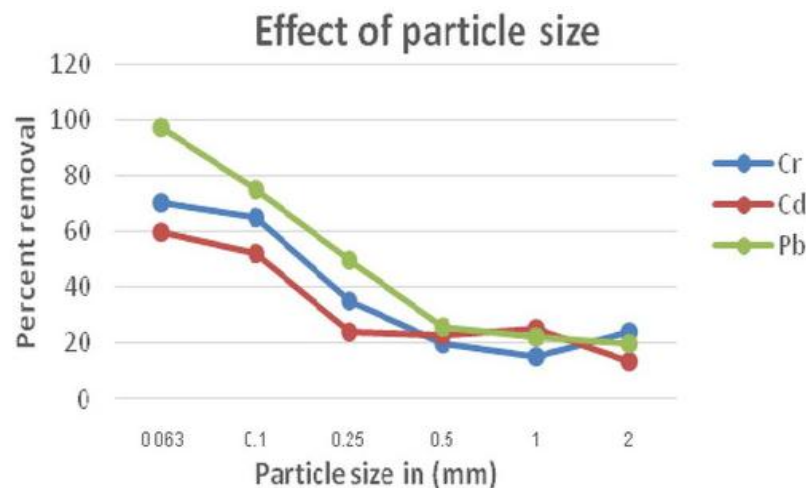


Figure II.8: Effet de la taille des particules d'adsorbant sur l'adsorption de Cd et Pb sur charbon actif *E. Camaldulensis* (CAEC).

II.3.2.3 Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'adsorption de Cd et Pb avec une concentration initiale de 0,25 mg / L pour les adsorbants CAEC est illustré à la figure II.9 (taille 0,063 mm; masse= 1 g; pH = 7; concentration = 0,25 mg / L dans un volume de solution de 100 ml à la Température ambiante).

À partir de ces résultats, il a été observé que la majeure partie de l'absorption des ions Cd et Pb a eu lieu pendant 120 minutes de contact indiquant que l'adsorption de Cd et Pb est passée respectivement de 45,36% à 82,8% et de 10,68% à 80% respectivement et avec un temps augmenté de 10 à 120 minutes. Cela est dû au fait que plus le temps de contact entre la surface de l'adsorbant et les solutions métalliques est élevé, plus l'adsorption est complète en activant l'équilibre. Par conséquent, le temps de contact optimal pour l'adsorbant CAEC s'est avéré être de 120 min.

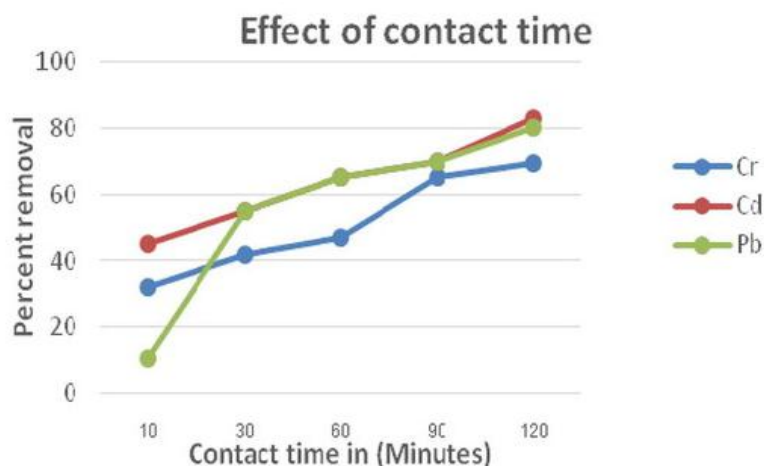


Figure II.9: Effet du temps de contact sur l'élimination du Cd et Pb par *E. Camaldulensis*

II.3.2.4 Effet du pH initial

L'effet du pH sur les adsorptions de Cd (II) et Pb (II) a été étudié dans la plage de pH de 2,0 à 12,0, où la précipitation chimique devrait être évitée afin que l'élimination des métaux puisse être liée à celle de le processus d'adsorption, en maintenant les concentrations initiales de Cd (II) et Pb (II) à 0,25 mg /L et la masse d'adsorbant = 1g de taille de 0.063mm dans 100 mL de solution avec une vitesse d'agitation de 180 tr /min et pour une période de contact de 120 min.

Les résultats expérimentaux obtenus (Figure II.10) ont montré que la capacité d'adsorption augmentait à mesure que le pH de la solution augmentait. En conséquence, la tendance observée d'augmentation du pourcentage d'adsorption des ions métalliques était de l'ordre de $Pb > Cd$. Cette adsorption plus élevée à un pH plus élevé pour tous les ions métalliques pourrait être due à la compétition des ions H^+ avec celle des ions métalliques pour les sites d'adsorption, ce qui réduit leur adsorption. Des tendances similaires d'adsorption des métaux lourds à des valeurs de pH plus élevées ont également été observées par d'autres chercheurs. [67]

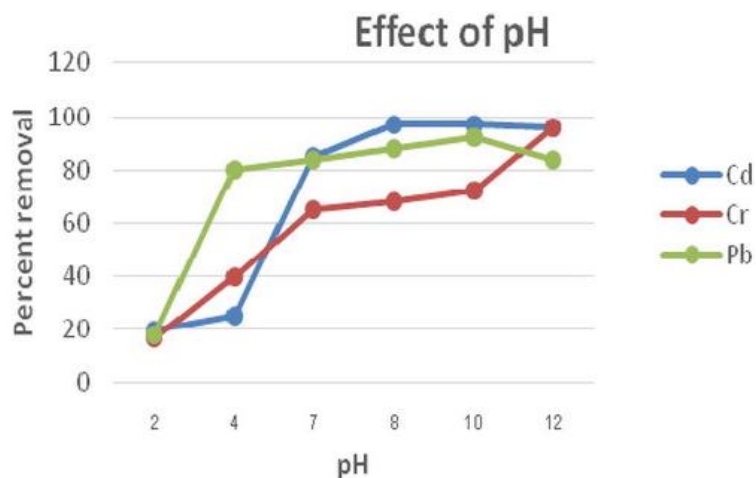


Figure II.10: Effet du pH sur la l'adsorption de Pb et Cd sur le charbon actif *E. Camaldulensis*

II.3.2.5 Effet de la concentration initiale en métal

L'effet de la concentration initiale de métal sur l'adsorption de Cd et Pb a été étudié avec des concentrations initiales de 0,25 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 mg / L.

L'efficacité d'adsorption augmentait avec l'augmentation de la concentration initiale en ions métalliques (figure II.11). Ainsi, le pourcentage d'élimination de l'ion métallique total a augmenté de 80 à 95% et de 95 à 100% pour Pb et Cd respectivement.

Ceci est dû au fait qu'une augmentation de la concentration initiale en ions métalliques augmente également le nombre de collisions entre l'ion métallique et l'adsorbant et donc augmente l'adsorption de métal. Ainsi, on pourrait conclure que l'adsorption du métal la plus élevée se produirait à la concentration de métal la plus élevée, qui est de 2 mg / L, dans des conditions optimales.

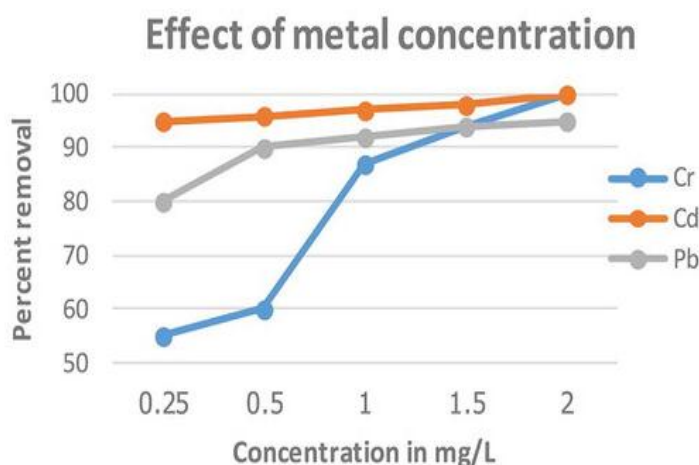


Figure II.11: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de Pb et Cd en utilisant le charbon actif *E. Camaldulensis*

II.3.2.6 Isothermes d'adsorption

L'analyse des données d'équilibre pour l'adsorption de Cd et Pb sur CAEC a été réalisée en utilisant le modèle isotherme de Langmuir et Freundlich. Les constantes isothermes d'adsorption déterminées à l'aide de Langmuir à partir des tracés respectifs de C_e/q_e en fonction de C_e pour chaque métal et les valeurs de régression (R^2) sont présentées dans le tableau II.3.

La valeur extrêmement élevée de R^2 dans le modèle de Langmuir indique que les données d'adsorption sont les mieux adaptées pour l'isotherme de Langmuir donné par l'équation eq II.4.

Les constantes d'isothermes d'adsorption déterminées à l'aide de Freundlich à partir des graphiques respectifs de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ pour chaque métal et les valeurs de régression (R^2) sont également présentées dans le tableau II.3. La faible valeur de R^2 fournie par le modèle de Freundlich a indiqué les données d'adsorption non ajustées à la courbe théorique donnée par la relation eq II.2.

Selon les valeurs de K_F (tableau II.3), les capacités d'adsorption des métaux lourds étudiés étaient plus élevées pour le Cd par rapport au Pb, ce qui pourrait être associé aux propriétés physico-chimiques du métal. La valeur de la pente ($1/n$) pour Pb sur l'adsorbant étudié était <1 , suggérant des isothermes d'adsorption non linéaires.

Une pente > 1 pour le Cd sur l'adsorbant étudié indique que la saturation n'a pas été atteinte, qui se caractérisent par une augmentation de l'adsorption à une concentration aqueuse plus élevée de composés. Ainsi, les données d'adsorption indiquent l'adsorption pour l'élimination des ions métalliques Pb et Cd bien adaptée à l'isotherme de Langmuir.

Tableau II.3 : Constantes des isothermes d'adsorption pour Pb et Cd.

Langmuir isotherme				Freundlich isotherme		
Métaux	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/L)	n (L/mg)	R^2
Pb	47.619	0.002	0.994	-1.046	1.98	0.914
Cd	6.173	0.015	0.98	4.025	0.778	0.804

II.3.2.7 Comparaison des performances de sorption d'*E. Camaldulensis* avec d'autres bio-adsorbants sélectionnés

La capacité maximale et l'efficacité d'élimination du charbon actif *E. Camaldulensis* pour l'élimination des ions métalliques de Pb et Cd ont également été comparées à d'autres charbons actifs commerciaux (CAC) étudiés par d'autres chercheurs.

La comparaison a été faite à partir de la littérature et en utilisant les données obtenues à partir d'expériences de adsorption menées après que tous les paramètres de fonctionnement (c'est-à-dire la masse de l'adsorbant, le temps de contact et le pH) ont été optimisés pour des concentrations initiales de 2 mg /L pour Cd et Pb. Ainsi, on peut voir à partir du tableau II.4 que la capacité d'adsorption du charbon actif du bois d'*E. Camaldulensis* était comparable pour éliminer les ions métalliques sélectionnés.

Tableau II.4: Comparaison de la capacité d'adsorption maximale du charbon actif d'eucalyptus avec charbon actif commercial étudié comme adsorbant.

Les adsorbants	Capacité de sorption (mg / g)		Référence
	Cd	Pb	
Charbon actif commercial	-	8.89	Rawat, Ranjana et Singh (1993)
	8.00	-	Mohanah et coll. (2007)
Charbon actif eucalyptus	6.1728	9.2592	Travail présent

Par conséquent, le charbon actif préparé à partir d'*E. Camaldulensis* peut être utilisé comme alternative pour l'élimination du Cd et Pb des effluents d'eaux usées des industries chimiques à faible coût et haute efficacité.

II.4. Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en solution aqueuse sur un adsorbant à base des coquilles de noix de coco [68]

II.4.1. Matériels et méthodes

II.4.1.1 L'adsorbant utilisé

C'est une poudre à base des coquilles de noix de coco (*C. nucifera*) qui ont été collectées dans une zone locale de l'État d'Ondo, Nigéria.

II.4.1.2 Mode de fabrication de l'adsorbant

Après avoir collecter les coquilles de noix de coco, elles sont ensuite séchées au soleil pendant environ 2 à 5 jours avant d'être broyées en fines particules à l'aide d'une moulinette manuelle et tamisées avec un tamis pour obtenir des particules de poussière plus fines de 120 μm . Les particules de poussière plus fines étaient traité avec 0,1 M HCl et a ensuite été réintroduites dans un four à une température de 30 ° C pendant 30 min, puis conservé dans un récipient à échantillons pour une utilisation future.

II.4.1.3 Conditions expérimentales

L'expérience d'adsorption a été réalisée en mesurant 50 ml de l'échantillon d'eaux usées et versé dans un ballon conique de 100 ml. 5 g de la poudre de noix de coco en fines particules prétraitées ont été ajoutés aux eaux usées.

Ces échantillons sont analysés en utilisant le spectrophotomètre d'absorption atomique (AAS) GBC Scientific avec une flamme oxy-acétylène à une température d'environ 2500°C.

Le processus d'adsorption par lots d'ions métalliques (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} et Cd^{2+}) a été réalisé à température ambiante du laboratoire. Les différents facteurs affectant le processus d'adsorption étudiés tels que le temps de contact, la concentration, la concentration d'adsorbant et le pH ont été étudiés à l'aide d'eaux usées préparées synthétiquement.

La capacité d'adsorption q_e en mg/g et l'efficacité (pourcentage) d'élimination Q ont été obtenues conformément aux équations *eq II.1* et *eq II.5*.

II.4.1.4 Les adsorbats utilisés

Dans ce travail, les solutions d'ions métalliques Cu, Cd, Fe, Cr et Pb ont été étudiées, mais notre attention sera toujours focalisée sur l'adsorption du plomb et du cadmium.

II.4.2. Résultats et discussion

II.4.2.1 Influence de la masse de l'adsorbant

L'effet de la masse de la charge d'adsorbant sur l'élimination des métaux lourds à l'aide de la coquille de noix de coco a été étudié en faisant varier la masse de l'adsorbant de 0,4 à 1,2 g par 50 ml de solutions d'ions métalliques mixtes (tableau II.5). Les résultats sont présentés graphiquement à la figure II.12.

On peut facilement déduire que le pourcentage d'élimination des ions métalliques augmentait avec l'augmentation de la quantité de la noix de coco. Ceci est dû à la plus grande disponibilité des sites échangeables ou de la surface à une concentration plus élevée de l'adsorbant. Ce résultat est en accord avec les études précédentes sur de nombreux autres adsorbants [69, 70, 71].

Tableau II.5: Pourcentage d'élimination des ions métalliques en fonction de la masse de l'adsorbant.

métaux	Cu	Cd	Fe	Cr	Pb
0.4g	65.80	70.03	71.47	71.83	68.10
0.8g	67.03	75.97	91.13	83.77	80.03
1.2g	98.53	85.17	94.70	98.93	95.20

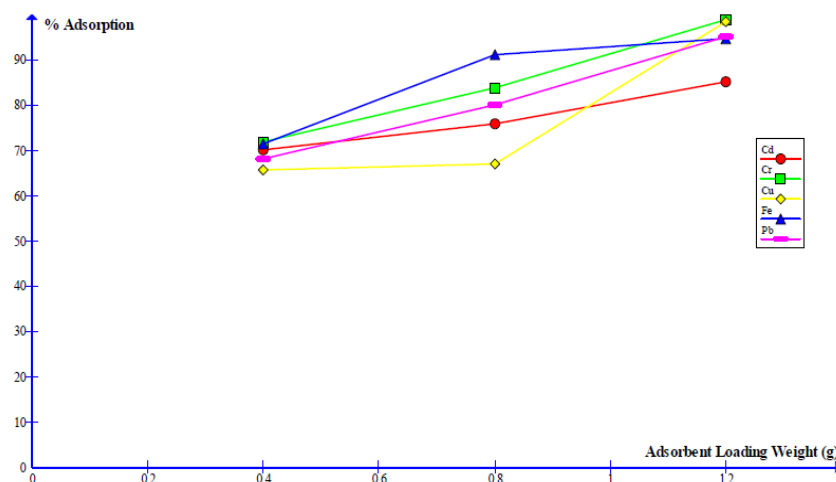


Figure II.12 : Effet de la masse de la noix de coco sur l'adsorption d'ions métalliques dans une solution d'ions métalliques mixtes.

II.4.2.2 Influence du temps de contact

Des expériences d'adsorption ont été réalisées à différents intervalles de temps: 20, 40 et 60 min dans des ions métalliques mixtes (figure II.13). On a observé que l'élimination des métaux testés était rapidement obtenue, en une courte période de 20 minutes. L'adsorption des ions Cd a atteint son maximum en 20 mn et l'adsorption du Pb augmente avec l'augmentation du temps de contact. Les résultats antérieurs ont révélé que tous les métaux testés étaient rapidement éliminés en une courte période de 30 minutes [72], et que le temps d'équilibre dépend de la nature de l'adsorbant et de la concentration en ions métalliques.

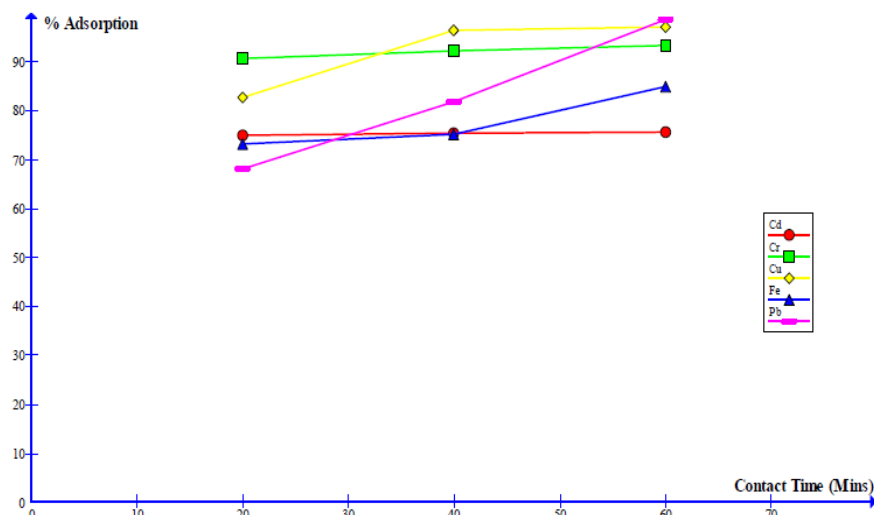


Figure II.13 : Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions métalliques

II.4.2.3 Influence du pH de la solution

L'influence du pH sur l'adsorption de Cu, Cd, Fe, Cr et Pb sur la poudre de noix de coco est illustrée à la figure II.14. Toutes les expériences ont été réalisées à des valeurs de pH entre 2,6 et 10 où la précipitation chimique est presque évitée, de sorte que l'élimination des métaux pourrait être liée au processus d'adsorption [71].

L'adsorption des métaux peut être attribuée à la nature des ions en solution et à la nature de l'adsorbant utilisé. Plus le pH est bas, plus les ions H^+ sont en concurrence avec les ions métalliques pour les sites d'adsorption, réduisant ainsi leur adsorption, ce qui explique les résultats obtenus sur la figure suivante.

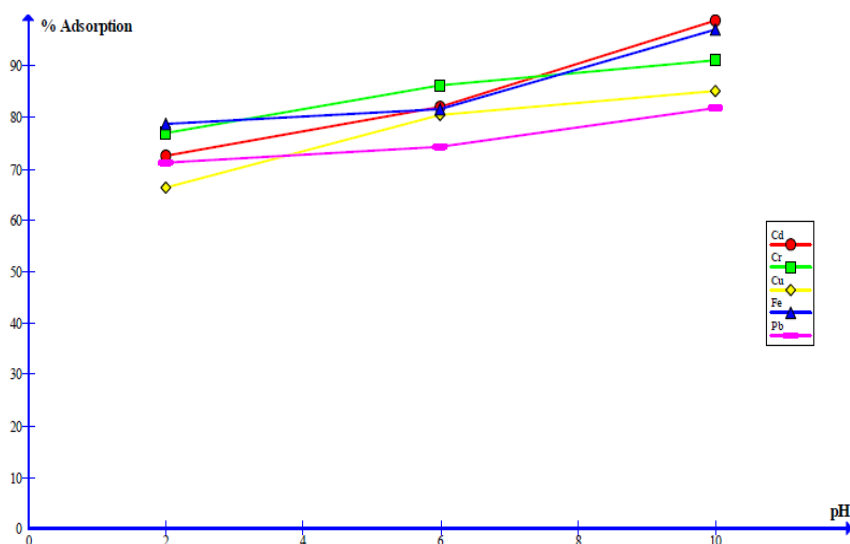


Figure II.14 : Effet du pH sur l'adsorption des ions métalliques.

II.4.2.4 Influence de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale en métal sur l'efficacité d'adsorption sur la poudre de noix de coco est illustré à la figure II.15.

Des expériences d'adsorption ont été réalisées à différentes concentrations initiales d'ions métalliques de 0,03 ; 0,06 et 0,09 mg /L dans une solution d'ions métalliques mixtes.

L'efficacité d'adsorption augmentait avec l'augmentation de la concentration initiale en ions métalliques. Ce résultat est conforme aux travaux. [73]

L'augmentation de la concentration de l'adsorbat entraîne une augmentation de la compétition de la molécule d'adsorbat pour quelques sites de liaison disponibles à la surface de l'adsorbant augmentant donc la quantité d'ions métalliques éliminés.

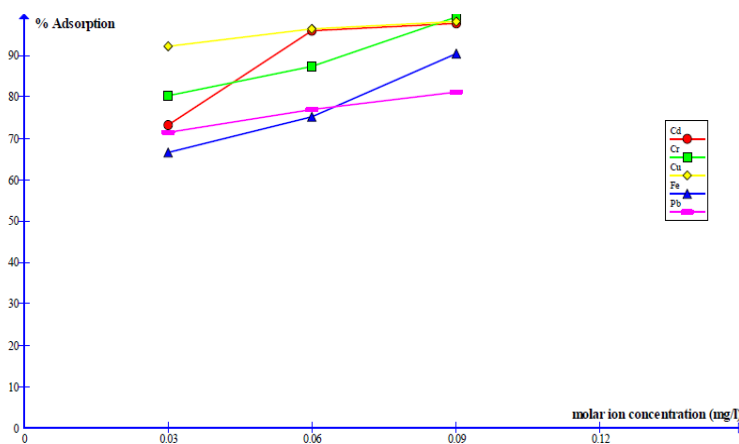


Figure II.15 : Effet de la variation de la concentration initiale en ions métalliques sur l'adsorption sur la poudre de noix de coco.

II.4.2.5 Isothermes d'adsorption

L'analyse des données d'équilibre pour l'adsorption de Cd et Pb sur la coque de la noix de coco a été réalisée en utilisant le modèle isotherme de Langmuir et Freundlich comme indiqué dans les tableaux suivants.

Tableau II.6 : Valeurs des constantes isothermes de Langmuir pour la sorption des ions métalliques Cd, Cr, Cu, Fe et Pb.

Les ions métalliques	$q_{\max}(\text{mg/g})$	$K_L(\text{l/mg})$	$R_L=1/(1+K_L C_0)$	R^2
Cu	0.00010	786.1	0.041	0.965
Cd	0.00010	610.02	0.051	0.992
Fe	0.00009	118.4	0.22	0.919
Cr	0.00031	1355.00	0.024	0.835
Pb	0.00039	38.44	0.46	0.999

Tableau II.7: Valeurs des constantes isothermes de Freundlich pour l'adsorption des ions métalliques Cd, Cr, Cu, Fe et Pb.

Les ions métalliques	$K_F(\text{mg/l})$	$1/n$	N	R^2
Cu	4.4E-6	0.810	1.23	0.148
Cd	1.24E-6	1.047	0.96	0.783
Fe	3.7E-7	0.603	0.62	0.346
Cr	2.0E-5	0.585	1.709	0.729
Pb	7.96	2.253	0.44	0.974

Les valeurs de régression (R^2) présentées dans le tableau II.7, indiquent que les données d'adsorption pour l'élimination des ions métalliques Cd et Pb correspondaient bien à l'isotherme de Langmuir.

II.5. Conclusion :

Les adsorbants préparés à l'origine d'*Eucalyptus Camaldulensis* et de noix de coco sont des bons candidats aussi efficaces que le charbon commercialisé pour l'élimination des ions plomb et cadmium contenus seuls en solution ou en mélange avec d'autres éléments métalliques. L'optimisation des conditions opératoires constitue un facteur important pour l'amélioration du pouvoir adsorbant de ces derniers.

Les résultats de notre étude indiquent que :

- ✓ Les adsorbants choisis présentent des sélectivités préférentielles vis à vis des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} .
- ✓ Il est à noter que la poudre de noix de coco présente des taux d'élimination des métaux lourds très élevés (supérieurs à 60%) comparativement aux autres adsorbants (CAEC et CAC) et cela en milieu acide ($\text{pH}=2$), pour des concentrations initiales faibles (0.03 mg/L), courte durée de contact (20 mn) et une faible masse d'adsorbant (0.4g).
- ✓ L'efficacité d'adsorption augmentait avec l'augmentation de la concentration initiale en ions métalliques sur les trois adsorbants étudiés.
- ✓ Le charbon actif commercial répond mieux au modèle de Freundlich, par contre l'adsorption de ces métaux sur le CAEC et la poudre de noix de coco répondent mieux au modèle de Langmuir. Cela révèle que la surface du CAEC et la poudre de noix de coco sont homogènes et que chaque site donne lieu à l'adsorption d'une seule molécule d'adsorbât avec une seule couche des ions plomb et cadmium. Par contre, la surface du charbon actif commercial est hétérogène et chaque site peut fixer plusieurs molécules d'adsorbât, chaque site actif peut adsorber plusieurs couche d'ion du plomb ou du cadmium.

Conclusion générale

Notre étude s'est portée sur le caractère adsorbant du charbon actif dans les milieux aqueux contaminés par les métaux lourds. En absence de données expérimentales, une étude comparative de l'adsorption des métaux lourds Pb^{2+} et Cd^{2+} sur trois adsorbants différents a été menée, à savoir un charbon actif commercial, un charbon actif à base d'Eucalyptus et une poudre de noix de coco connu pour avoir des caractéristiques adsorbantes très intéressantes.

A la base de notre étude, nous sommes parvenus aux conclusions suivantes :

- Pour le charbon actif commercial, on remarque que quel que soit la masse du charbon actif, il s'adsorbe toujours plus d'ions Pb^{2+} que d'ions Cd^{2+} . Une quantité optimale de 1g du charbon actif sera nécessaire pour fixer le maximum d'ions métalliques Pb^{2+} et Cd^{2+} .
- Dans le cas de l'adsorbant à base de noix de coco, il s'adsorbe toujours plus de Pb^{2+} que de Cd^{2+} . Le pourcentage d'élimination des ions métalliques augmentait avec l'augmentation de la quantité de la noix de coco. La masse de 1.2 g offre une adsorption maximale dans les conditions de l'expérience. Egalement, cet adsorbant semble être excellent pour l'ion plomb, ceci est en partie dû aux affinités des intervenants du système adsorbant-adsorbat.
- L'adsorption de ces ions métalliques sur le charbon actif à base d'*Eucalyptus Camaldulensis*(CAEC) dépendait fortement de la taille des particules de l'adsorbant. Le pourcentage d'élimination des métaux a nettement diminué. Il est passé de 60% à 13,6% et 97,2% à 20% pour Cd et Pb respectivement lorsque la taille du charbon actif a augmenté de 0.063 jusqu'à 2mm.
- Les résultats de l'influence du temps de contact sur l'adsorption des métaux testés ont révélé une élimination rapidement obtenue : l'adsorption des ions Cd^{2+} et Pb^{2+} a atteint son maximum en une courte période de 20 minutes sur l'adsorbant à base de noix de coco, au bout d'une heure de contact sur le charbon actif commercial et de 2 heures sur le charbon actif d'*Eucalyptus Camaldulensis*.
- En milieu très acide, les ions s'adsorbent difficilement sur tous les adsorbants testés. En effet, les ions H^+ très mobiles, s'insèrent plus rapidement dans les pores de la surface. Cet effet se résorbe en augmentant le pH. Au-delà du pH = 4 pour le charbon commercial et pH=6 pour le CAEC et la noix de coco, la rétention est plus remarquable ce qui explique que la surface devient plus adaptée à l'adsorption des ions métalliques.
- L'efficacité d'adsorption augmentait avec l'augmentation de la concentration initiale en ions métalliques sur les trois adsorbants étudiés. Ainsi, le pourcentage d'élimination de l'ion métallique total a nettement augmenté pour des concentrations initiales plus élevées qui sont : 20 mg/L dans le cas du charbon commercial, 2mg/L pour le CAEC et 0.09 mg/L pour la noix de coco. Cela est valable pour les deux métaux testés dans les conditions des expériences.
- Il est à noter que la noix de coco présente des taux d'élimination des métaux lourds très élevés (supérieurs à 60%) comparativement aux autres charbons actifs et cela en milieu acide (pH=2), pour des concentrations initiales faibles (0.03 mg/L), courte durée de contact (20 mn) et une faible masse d'adsorbant (0.4g).

- Les résultats obtenus montrent que les adsorbants choisis présentent des sélectivités préférentielles vis à vis des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} . D'une part, l'adsorption obéit beaucoup plus à l'isotherme d'adsorption en accord avec le modèle de Freundlich dans le cas de l'adsorption du plomb sur le charbon commercial. D'autre part, le CAEC et la noix de coco offrent des valeurs de régression (R^2) indiquant que les données expérimentales correspondaient bien à l'isotherme de Langmuir.

Cette étude théorique se veut ainsi être une contribution aux traitements des eaux : eaux domestiques pour une santé meilleure et eaux industrielles moins polluées. Les adsorbants mis en exposés dans ce travail forment un résidu naturel non coûteux en représentant aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux usées. En effet, il est possible de les utiliser comme des adsorbants moins onéreux et très efficaces pour l'élimination des métaux lourds et pourrait donc être appliquée dans des effluents industriels à grande échelle remplis de métaux lourds.

Nous souhaitons qu'il y'aura une ouverture de la voie à des investigations futures pour la valorisation des déchets végétaux locaux comme les noyaux de dattes, les écorces, bois local ou autres en les exploitant dans le domaine d'épuration des eaux usées par le procédé d'adsorption étant donné que ce dernier est très utile pour minimiser le degré de pollution et aussi dans la purification des effluents industriels et de protection de l'environnement d'une manière générale.

Références bibliographiques

- [1] Belkebir Z. Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives, Mémoire de Magister, Université de Boumerdes. (2007)
- [2] M. K.Sahu, S.Mandal, S.Saswati, P.Badhai, R.K.Patel, (2013) «Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud», Journal of Environmental Chemical Engineering, p1315–1324.
- [3] Bouranene S. Extraction des métaux lourds par membranes liquides émulsionnées/application: cobalt et plomb, Mémoire de Magister, Université de Badji-Mokhtar. Annaba. (2000)
- [4] S. Bouranene P. Fievet, A. Szymczyk, M. E. H. Samar, A. Vidonne, Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane, J. Membr. Sci. 325 (2008) 150-157.
- [5] Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia. Souk-ahras. (2012-2013)
- [6] I. Zkinaly, J. Dekany, Chem. Soc, Farady Trans. (1989) 1-85.
- [7] Ihsanullah, A. Abbas, A.M. Al-Amer, T. Laoui, M. J. Al-Marri, M.S. Nasser, M. Khraisheh, M. Ali Atieh, Separation and Purification Technology 157, 2016,141–161.
- [8] Miquel, G. 2001, Rapport sur les Effets des Métaux Lourds sur l'Environnement et la Santé. Assemblée Nationale Française, N°2979, Paris, 366p.
- [9] Monnet-Tschudi F, Zurich MG, Boschat C, Corbaz A, Honegger P. Involvement of environmental mercury and lead in the etiology of neurodegenerative diseases, Rev Environ Health. (2006) 21(2):105-17.
- [10] Gouzy. A et Ducos. G, (2008). La connaissance des éléments traces métalliques : un défi pour la gestion de l'environnement. Air Pur N° 75 - Deuxième semestre 2008.7.
- [11] Sparks. D. L., (1998). Environmental soil chemistry. Academic Press, 267p.
- [12] D. Ozc, A. Ersoy-Mericboyu, Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons, Journal of Hazardous Materials. 168 (2009) 1118-1125.
- [13] R. Baccara, J. Bouzida, M. Fekib, A. Montiela, Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, Journal of Hazardous Materials. 162 (2009) 1522-1529.
- [14] Slasli M. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de l'Université de Neuchâtel, Faculté Des Science. (2002).

- [15] wikipedia.org/wiki/Charbon.
- [16] Ku, Y., Jung, I.L., 2001. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Water Res.*, 35, 135–142.
- [17] Robert H., Perry et Don W. Green. (1999). *Perry's chemical engineers handbook*, 7^{ème} Edition McGraw-Hill. 2582p.
- [18] B. Tsyntsarski ,S.Marinov, T. Budinova, M.FerhatYardim et N.Petrov, 2013 « Synthesis and characterization of activated carbon from natural asphaltites», *Fuel Processing Technology*, 346-349
- [19] Robert H., Perry et Don W.Green.(1999). *Perry's chemical engineers'handbook*, 7^{ème} Edition McGraw-Hill. 2582 p.
- [20] Slimane K. utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi ousou. (2013).
- [21] Shahalam, A.M., Al-Harthy, A., Al-Zawhry, A., 2002. Feed water pretreatment in RO systems in the Middle East, *Desalination*, 150, 235–245.
- [22] Erikson, P., 1988. Nanofiltration extends the range of membrane filtration, *Environ. Prog*, 7, 58–61.
- [23] Sadrzadeha, M., Mohammadi, T., Ivakpour, J., Kasiri, N., 2009. Neural network modeling of Pb²⁺ removal from wastewater using electrodialysis, *Chem. Eng. Process.*, 48, 1371–1381.
- [24] Lundh, M., Jönsson, L., Dahlquist, J., 2000. Experimental studies of the fluid dynamics in the separation zone in dissolved air flotation, *Water Res.*, 34, 21–30.
- [25] Polat, H., Erdogan, D., 2007. Heavy metal removal from waste waters by ion flotation, *J. Hazard. Mater.*, 148, 267–273.
- [26] Capponi, F., Sartori, M., Souza, M.L., Rubio, J., 2006. Modified column flotation of adsorbing iron hydroxide colloidal precipitates, *Int. J. Miner. Process*, 79, 167–173.
- [27] Chang, Q., Wang, G., 2007. Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals, *Chem. Eng. Sci.*, 62, 4636–4643.
- [28] Chen, G.H., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.*, 38, 11–41.
- [29] Issabayeva, G., Aroua, M.K., Sulaiman, N.M., 2006.Electrodeposition of copper and lead on palm shell activated carbon in a flow-through electrolytic cell *Desalination*, 194, 192–201.
- [30] Bourgois J. (2000), *Traitements chimiques et physicochimiques des déchets, technique del'ingénieur*, G 20070-9.

- [31] Journal Officiel République Algérienne. (2014 N°13), Décret exécutif N° 11-125 du 17 Rabie Ethani 1432 correspondant au 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.
- [32] Journal Officiel République Algérienne. (2006 N°23), Décret exécutif N°06-141 du 20 Rabie ElAouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.
- [33] M.K.Sahu, S.Mandal, S.Saswati, P.Badhai, R.K.Patel, 2013 «Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud», Journal of Environmental Chemical Engineering 1, p1315–1324
- [34] Gherbi N. Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2008.
- [35] Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras, 2012/2013.
- [36] Boualla N. Benziane A. Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran, Afrique SCIENCE 07(2) (2011) 56 – 73.
- [37] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire Master, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012/2013.
- [38] Ouikene S. Chemeur N. Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive, Mémoire Master, Université de Tizi Ouzou, 2016/2017.
- [39] Creanga C. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2007.
- [40] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2007.
- [41] Khelifi O. Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration, Thèse de Doctorat, Université de Guelma, 2018.
- [42] Cardot C. (1999). Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus ». Edition Ellipses.

- [43] Hamouche A. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université de Boumerdes, 2012/2013
- [44] Giles C. Smith D. Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, *Colloid Interf Sci*, Vol 47, 1974.
- [45] Desjardins R. Le traitement des eaux, 2eme édition, revue et amélioration, L'école polytechnique de Montréal, 1990.
- [46] V. Fierro, V. Torné-Fernández, A. Celzard, Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation. *Microporous and Mesoporous Materials* 92 (2006) 243-250.
- [47] Aarfane et Al. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium), *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (6) (2014) 1927-1939.
- [48] Mebarki B. Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique à adsorption solaire, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2017.
- [49] Bouaziz Karime I. Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2014.
- [50] Krou N.J. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse 2010.
- [51] Moreau S. L'adsorption et l'environnement, ENS, 2003.
- [52] Boughaita I. Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants, Thèse de Doctorat, Université de Skikda, 2018.
- [53] Merle T. Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [54] Akar T. Tosun I. Kaynak Z. Ozkara E. Yeni O. Sahin E. Akar S. An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace, *Journal of Hazardous Materials* 166, p:1217–1225, 2009.
- [55] C. Bouchelta, M.S. Medjram, O. Bertrand, J.P. Bellat. Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 94 (2012) 215-222.

- [56] Bouras O., thèse de doctorat, Ecole Doctorale Sciences Technologie et Santé, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoge, (2003).
- [57] Demim S., Drouiche N., Aouabed A., Benayad T., Dendene--Badache O., *Ecological Engineering* 61 (2013) 426, Elsevier
- [58] Carretero M.I., A review. *Applied Clay Science* 21 (2002) 155.
- [59] Rui Z., Li Z., Fan Z., Yingjung D., Jinrong G., Jin C., Hong Y., Wei S., *Marine Pollution Bulletin* 74 (2013) 403, Elsevier.
- [60] Singh B.R, Steinness E, Soil and water contamination by heavy metals. In soil process and water quality, Edition Lewis, (1994) 233.
- [61] Mimanne et al , « Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en Solution Aqueuse sur Charbon Actif et Montmorillonite Sodée de l'Ouest Algérien », *Journal of Materials and Environmental Science*, 5 , (4), (2014), 1298-1307
- [62] Freundlich H., *Kapillarchemie*. Akademische Verlagsgesellschaft ,Leipzig, Germany (1909).
- [63] Ayranci, E., & Hoda, N. (2005). Adsorption Kinetics and Isotherms of Pesticides onto Activated Carbon-Cloth. *Journal of Chemosphere*, 60(11), 1600–1607. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.02.040.
- [64] Al Duri, B. (1995). *Adsorption modeling and mass transfer, use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [65] Langmuir I., *Journal of American Chemical Society*, 40 (1918) 1361.
- [66] Gebretsadik et al. « Removal of heavy metals from aqueous solutions using Eucalyptus Camaldulensis: An alternate low cost adsorbent », *Cogent Chemistry* (2020), 6: 1720892.
- [67] Agbozu, I. E., & Emoruwa, F. O. (2014). Batch adsorption of heavy metals (Cu, Pb, Fe, Cr and Cd) from aqueous solutions using coconut husk. *African Journal of Environmental Sciences and Technology*, 8(4), 239–16.
- [68] I. E. Agbozu and F. O. Emoruwa, « Batch adsorption of heavy metals (Cu, Pb, Fe, Cr and Cd) from aqueous solutions using coconut husk », *African Journal of Environmental Science and Technology*, 8, (4), April 2014, 239-246 .
- [69] Bin Y, Zhang Y, Shukla A, Shym SS, Dorris KL (2001). The Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption-Removal of Lead and comparison of its Adsorption with Copper. *J. Hazard. Mater.* 84(1): 83-94.
- [70] Ajmal M, Khan AH, Ahmed-Sh, Ahmed-A (1998). Role of Sawdust in the Removal of Copper (II) from industrial Wastes. *Water Res. J.* 32(10): 3085-3091.

- [71] Abdel-Ghani NT , El- Chaghaby GA (2009). Simultaneous of chromium, copper, cadmium, and Lead Ions from aqueous solution by adsorption onto Kaolin. *Int. J. Geotechnics Environ.* 1(2):161-171.
- [72] Olayinka KO, Oyedeji OA, Oyeyiola OA (2009). Removal of chromium and nickel ions from aqueous solution by adsorption on modified coconut husk. *Afr. J. environ. Scl. Technol.* 3(10): 286-293.
- [73] Okieimen FE et Onyenkpa VU (2000). Binding of Cadmium, Copper, Lead and Nickel ions with Melon (*Citrullus vulgaris*) seed husk. *Boil. Waste* 29: 11-16.

Annexes



Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en Solution Aqueuse sur Charbon Actif et Montmorillonite Sodée de l'Ouest Algérien (Study of the Adsorption of Heavy Metals (Pb and Cd) in Aqueous Solution on Activated Carbon and Sodium Montmorillonite from Western Algeria)

G. Mimanne^{*1}, K. Benhabib², A. Benghalem¹, S. Taleb¹

¹Laboratoire de Matériaux & Catalyse, Faculté des Sciences Exactes, Université Djillali Liabès, BP 89 Sidi-Bel-Abbès 22000 Algérie.

²Eco-Procédés, Optimisation et Aide à la Décision (EPROAD, EA 4669), Université de Picardie Jules Verne, IUT d'Aisne, 48 rue d'Ostende, 02100, Saint-Quentin, France.

Received 12 Jan 2014, revised 15 May 2014, Accepted 15 May 2014

*Auteur correspondant : E-mail : g.mimanne@yahoo.fr

Abstract

Water pollution is a major problem of the environment. The desire to solve this general problem is marked both by a sense of time and type of pollutants (heavy metals, hydrocarbon dye ...). Retention of heavy metals is carried out in our study by adsorption on activated carbon and clay from deposit Roussel to Maghnia (western Algeria). The adsorbent properties of the two materials are studied from adsorption isotherms for metallic lead and cadmium ions in aqueous solution at various temperatures in using the atomic absorption spectrometry. Various parameters are set and optimized: pH, temperature, initial concentration of adsorbate and adsorbent mass. The tests determine the type of adsorption, which is in agreement with the Freundlich model. Besides determining the isosteric adsorption heat confirms an exothermic physical adsorption of the lead member on activated carbon and sodium montmorillonite, an adsorption mechanism of Pb^{2+} ion is provided. This study aims to contribute to clean up the waters.

Keywords: Water, activated carbon, Na-Montmorillonite, heavy metal, adsorption isotherms.

Résumé

La pollution des eaux est l'une des inquiétudes majeurs en terme d'environnement et donc de qualité de vie. La volonté de résoudre ce problème général est marquée à la fois par une notion de temps et de type de polluants rejetés (métaux lourds, hydrocarbure, colorant ...). La rétention de métaux lourds est effectuée dans notre étude par adsorption sur charbon actif et argile sodée provenant du gisement de Roussel à Maghnia (ouest algérien). Les propriétés adsorbantes de ces deux matériaux sont étudiées à partir des isothermes d'adsorption des ions métalliques plomb et cadmium en solution aqueuse à différentes températures en utilisant la spectrométrie d'absorption atomique. Divers paramètres sont déterminés et optimisés : pH, température, concentration initiale en adsorbat, masse d'adsorbant en plus de la porosité de l'adsorbant et sa surface spécifique. Les essais effectués permettent de déterminer le type d'adsorption, qui est en accord avec le modèle de Freundlich. Par ailleurs la détermination de la chaleur isostérique d'adsorption confirme une adsorption physique exothermique de l'élément plomb sur charbon actif et montmorillonite sodée, un mécanisme d'adsorption de l'ion Pb^{2+} est proposé. Cette étude se veut contribuer à la dépollution des eaux.

Mots clés : Eau, Charbon actif, Montmorillonite sodée, métaux lourds, Isotherme d'adsorption.

1. Introduction

La pollution des eaux et/ou sols, accidentellement et/ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (phénols, hydrocarbures, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [1, 2].

Le plomb et le cadmium sont considérés comme des micropolluants dangereux. La toxicité affectée par ces métaux lourds est jugée élevée même à l'état de traces [3, 4].

Compte tenu de la qualité variable des eaux contaminées et de la prise en compte d'autres paramètres comme la concentration en ions métalliques issue de la pollution, cette micropollution métallique est réduite par

adsorption sur charbon actif commercial et argile sodée, deux adsorbants se caractérisant par des surfaces spécifiques élevées. Ces adsorbants se distinguent par la diversité de leurs origines : le charbon actif est un matériau organique alors que l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines [5, 6]. La présente étude porte sur la détermination et la comparaison des propriétés adsorbantes de ces deux matériaux ainsi que l'influence des paramètres extérieurs comme la concentration initiale en adsorbat, la masse optimale d'adsorbant, la température et le pH sur la capacité d'adsorption du plomb et cadmium par ces matériaux microporeux [5].

2. Matériels et méthodes

2.1. Les adsorbants utilisés

2.1.1. Argile

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [7]. L'intérêt accordé à l'étude des argiles se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires [8]. Pour de nombreuses applications, les argiles brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation. Ainsi, lors de l'activation alcaline, les argiles calciques sont transformées par traitement avec la soude en argile homoionique sodique (montm-Na), qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée [9, 10]. L'argile brute utilisée dans l'expérimentation provient du gisement de Roussel de Maghnia (Ouest algérien). Les principales caractéristiques de notre argile sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1: Analyse chimique de l'argile brute [11, 12]

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	PAF
%	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	11

PAF : perte au feu à 900°C

Une analyse infrarouge (FTIR IRAffinity-1 Shimadzu) a été effectuée aux argiles brute et homoionique sodique. La comparaison des spectres présentés sur la figure 1 montre une disparition de certaines bandes du spectre montm-Na principalement la bande située à 1460 cm⁻¹ caractéristique des carbonates. Cette comparaison laisse apparaître une augmentation de l'intensité des pics du spectre de la montm-Na à cause de la disparition des impuretés.

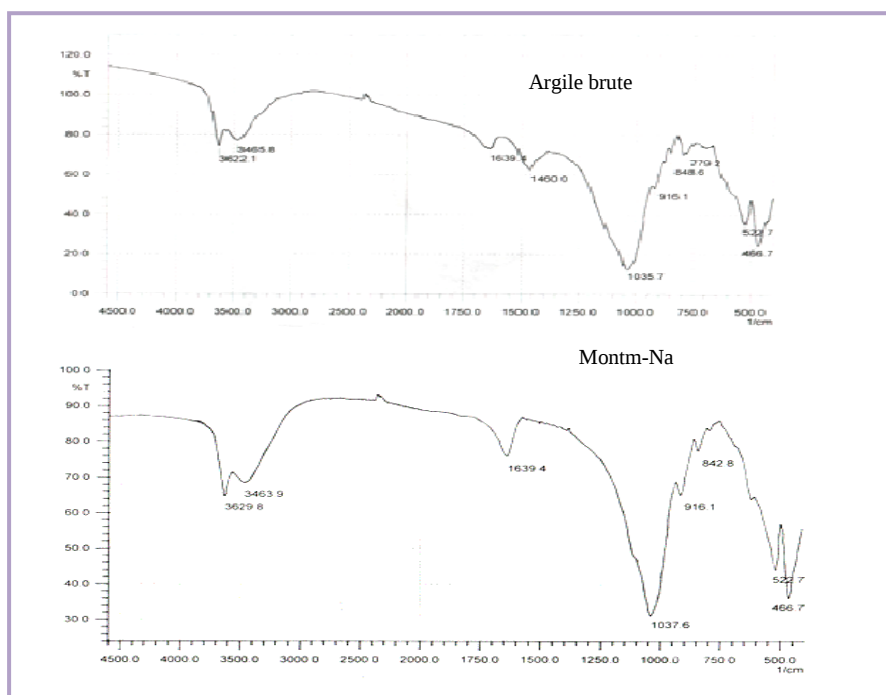


Figure 1 : Spectre FTIR des argiles : brute et homoionique sodique.

2.1.2. Charbon Actif

Les charbons actifs sont constitués d'un matériau carboné essentiellement amorphe, doté d'une porosité très développée : micropores (largeur < 2 nm), mésopores (2 nm < largeur < 50 nm) et macropores (largeur > 50 nm). La surface spécifique

des charbons actifs peut s'étendre de 400 à 2000 m²/gr [13, 14]. Le charbon utilisé est un charbon actif commercial en poudre (labkem CHAR-PWA-500) de pH 7,50 et une teneur en cendre très faible (0,19%).

L'analyse élémentaire s'effectue sur la matière anhydre totalement réduite en poudre à une granulométrie inférieure à ± 250 microns. Les teneurs en éléments C, H, N, sont déterminées à l'aide d'un analyseur Perkin Elmer 2400 CHN, l'élément O est déterminé par différence. Les caractéristiques du charbon actif sont présentées dans le tableau 2. On note ainsi une teneur en carbone très élevée, l'absence totale en soufre offre un avantage pour les usages technologiques de ce carbone.

Tableau 2: Analyse élémentaire du charbon

Elément	Masse (%)
C	71.08
H	2.46
N	0.00

2.2. Les adsorbats

Dans la nature nous pouvons trouver différents adsorbats. Cependant pour notre étude nous avons choisi les métaux lourds, on distingue principalement deux d'entre eux : le plomb et le cadmium. Ceux sont des éléments qui ne se détruisent pas, ont une conductivité électrique élevée et surtout ils présentent une certaine toxicité pour

l'homme. Les normes applicables pour la potabilité d'une eau sont de moins de 50µg/l pour le plomb par contre pour le cadmium son taux ne dépasse pas les 5µg/l [15].

3. Résultats et discussion

Le taux d'adsorption des ions métalliques Cd²⁺, Pb²⁺ est déterminé par addition d'une masse fixée d'adsorbant (charbon actif ou montm-Na), à 100 ml d'une solution contenant un sel de l'élément à doser M(NO₃)₂ de concentration initiale fixée. Les essais sont réalisés en réacteur fermé de volume 100 cm³ relié à un bain thermostaté et agité électro magnétiquement aux vitesses et aux températures choisies.

La détermination de la concentration relative en fonction du temps est faite à des intervalles de temps réguliers, avec des temps de contact variant entre 15 et 150 mn, et cela grâce à un spectrophotomètre d'absorption atomique SAA (type PYE UNICAM SP9) avec des longueurs d'onde de 217 et 228,8 nm respectivement pour les éléments plomb et cadmium.

Cependant dans un domaine de $4,8 \cdot 10^{-5}$ à $9 \cdot 10^{-4}$ mol/L, les solutions en métal obéissent à la loi de Beer-Lambert.

Divers paramètres influençant le phénomène d'adsorption ont été déterminés et optimisés tels que : masse d'adsorbant, temps de contact solide-liquide, concentration initiale d'adsorbât, température et pH de la solution.

3.1. Influence de la masse de l'adsorbant

La figure 2 montre clairement que la quantité adsorbée en élément métallique croît avec la masse d'adsorbant. On remarque que quelque soit la masse du charbon actif, il s'adsorbe toujours plus d'ions Pb²⁺ que d'ions Cd²⁺ et inversement pour la montm-Na. Une quantité optimale de 1 gr et 0,5 gr respectivement pour le charbon actif et la montm-Na sera nécessaire pour fixer le maximum d'ions métalliques Pb²⁺ et Cd²⁺.

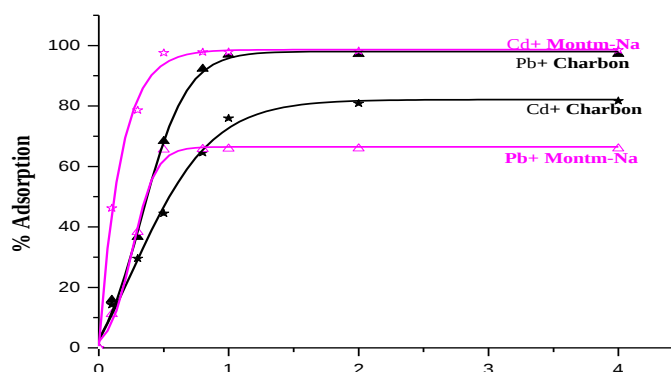


Figure 2 : Courbe d'optimisation de la masse d'adsorbant.

3.2. Influence du temps de contact

L'effet du temps de contact solide-liquide est représenté par les courbes cinétiques de matière transférée sur la figure 3.

La quantité adsorbée est déterminée comme suit :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{(C_i - C_e)}{m} V \quad (1)$$

C_i : concentration initiale (mg/L).

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).

V : volume de la solution (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

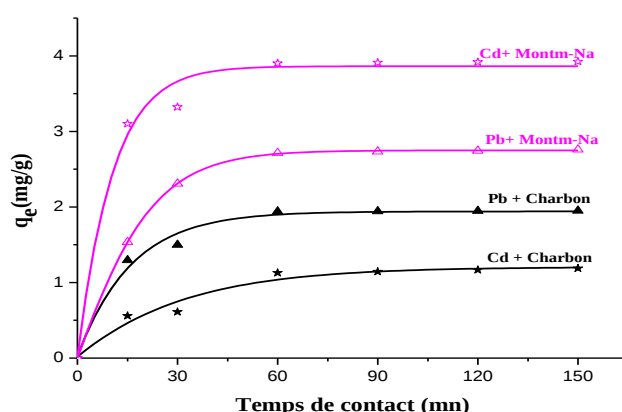


Figure 3 : Courbe d'optimisation du temps de contact adsorbat-adsorbant.

Les courbes cinétiques de la figure 3 montrent une adsorption rapide pour les deux ions Cd^{2+} et Pb^{2+} . Avec l'adsorbant charbon actif, c'est l'ion Pb^{2+} qui est le plus adsorbé, par contre avec la montm-Na, l'adsorption est plutôt en faveur de l'ion Cd^{2+} . Cependant l'équilibre est atteint au bout d'une heure de contact quelque soit le type d'adsorbant. Ce temps d'une heure sera fixé temps de contact adsorbant-adsorbât.

3.3. Influence du pH de la solution

En milieu très acide, les ions s'adsorbent difficilement à la surface déjà saturée par les ions H^+ , très mobiles, qui s'insèrent plus rapidement. Cet effet se résorbe en augmentant le pH, car il y'a une diminution dans la compétition entre les ions H^+ en solution et les cations métalliques au niveau des sites d'adsorption de surface.

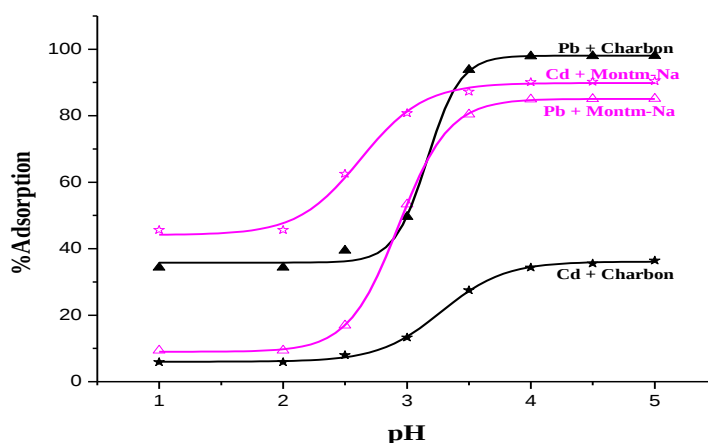


Figure 4 : Influence du pH des solutions sur le taux d'adsorption.

Au-delà du pH=4, la surface est saturée et les ions métalliques s'hydrolysent ou forment des espèces anioniques [16, 17, 18] comme le montre la figure 4 et le tableau 3.

Tableau 3: Type d'espèces formées

pH	Espèce métallique présente	Taux d'adsorption
< 2	Cd^{2+} , Pb^{2+} libres	Faible
[2.5-4]	$[\text{CdOH}]^+$, $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$	Elevé
>4	$\text{Cd}(\text{OH})\text{H}$, $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$	Maximum

3.4. Influence de la concentration initiale

La vitesse d'adsorption croît avec la concentration en adsorbat C_i , la quantité adsorbée tend vers une valeur limite obtenue fonction de C_i pour une durée de contact solide-liquide, l'équilibre d'adsorption est rapidement atteint pour les faibles concentrations. Cependant pour les concentrations initiales en ions M^{2+} inférieures à 20 mg/L (suivants nos conditions opératoires) le temps nécessaire pour une adsorption complète varie de 60 à 90 minutes. Concernant les concentrations supérieures ; l'équilibre n'est atteint qu'après seulement 160 minutes et la réaction d'adsorption n'est pas totale (figure 5).

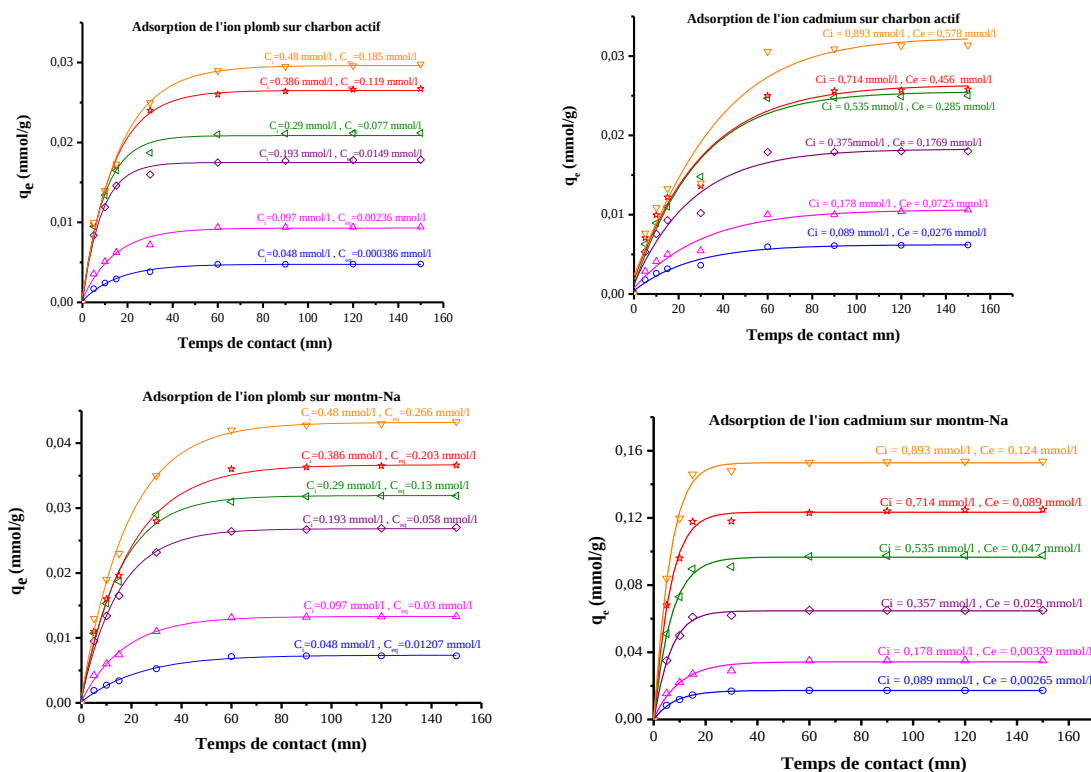


Figure 5 : Influence de la concentration initiale.

Une déduction s'impose des considérations précédentes : la concentration C_i optimale, peut ainsi être fixée à 20mg/L.

3.5. Influence de la température

La quantité d'ions métalliques diminue quand la température de la solution augmente (figure 6). Cette observation montre que l'adsorption des ions Cd^{2+} et Pb^{2+} est exothermique. Avec l'adsorbant charbon actif, c'est l'ion plomb qui subit plus l'influence de la température, alors qu'avec l'adsorbant montm-Na c'est plutôt l'inverse.

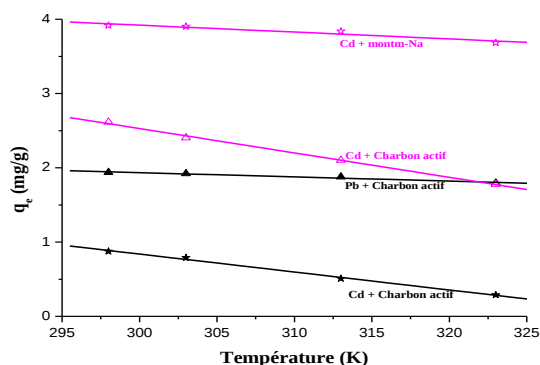


Figure 6 : Influence de la température sur le processus d'adsorption.

3.6. Isothermes d'adsorption

3.6.1. Modèle de FREUNDLICH

Le modèle simple et empirique de Freundlich [19] est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (2)$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

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

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimée en mg/L et q_e en mg/g, l'unité de K_F est $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n / \text{g}$.

3.6.2. Modèle de LANGMUIR

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir [20]. Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

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

K_L est la constante d'équilibre de Langmuir, θ représente le taux de recouvrement et q_m est la capacité maximum d'adsorption.

Quand q_e et q_m sont exprimées en mg/g et C_e en mg/L, la constante K_L est exprimée en L/mg.

Les isothermes d'adsorption sont évaluées par les tracés graphiques de la relation $q_e = f(C_e)$. Les courbes obtenues sont illustrées sur la figure 7.

L'inflexion constatée vers les concentrations élevées prouve une adsorption complémentaire facilitée plus par les interactions adsorbat-couche adsorbée que par l'interaction adsorbat-surface adsorbante. La figure 7 qui représente la quantité q_e en fonction de la concentration C_e indique que l'adsorption obéit beaucoup plus à l'isotherme de Freundlich. L'adsorption est aussi limitée à seulement quelques couches moléculaires ou, plus, l'adsorption est donc de type monomoléculaire, les interactions avec la surface de l'adsorbant sont faibles étant donné que le nombre de couches ne peut croître librement.

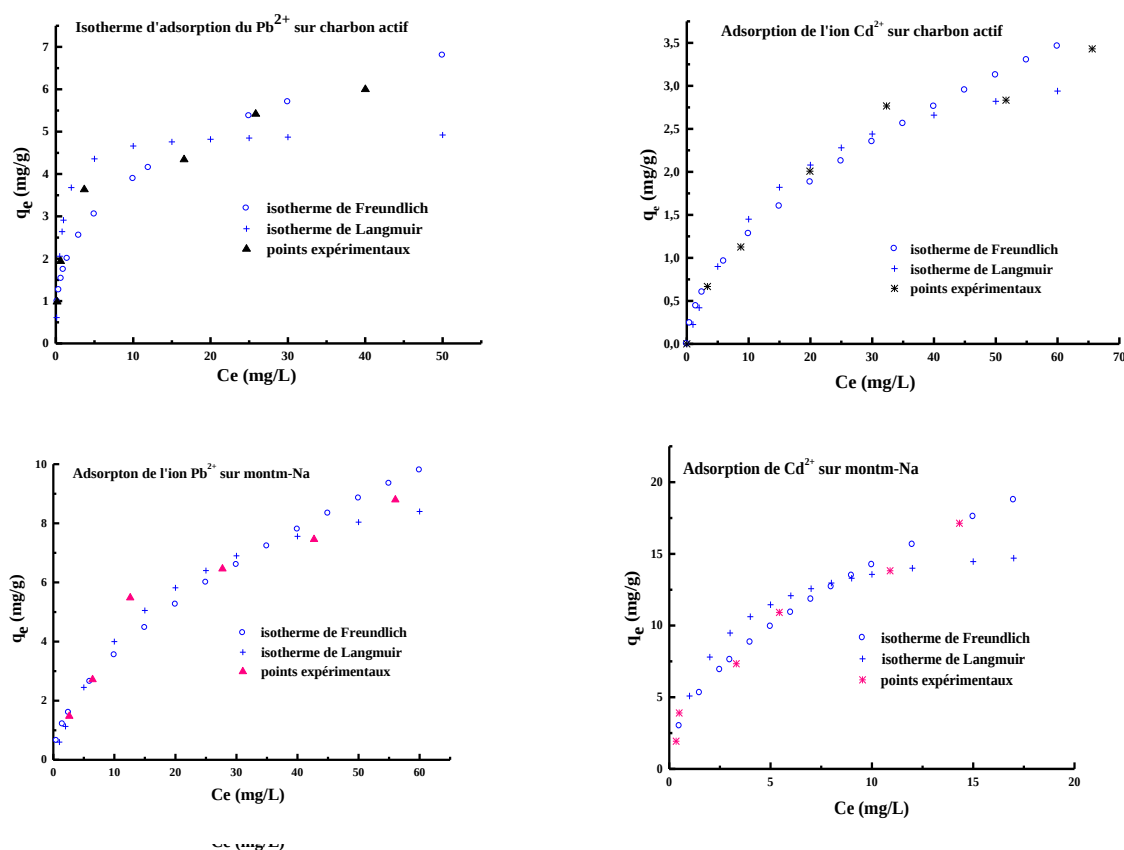


Figure 7 : Isothermes d'adsorption.

Cette situation se rencontre en chimisorption où l'approche asymptotique vers une quantité limitante indique que tous les sites sont occupés. Dans le cas d'une physisorption ce type d'isotherme prouve que l'adsorbant principalement le charbon actif est une poudre microporeuse dont la taille des pores ne dépasse pas quelques diamètres moléculaires de l'adsorbât. Elle indique en plus que la surface essentiellement composée de micropores qui, une fois remplis d'adsorbât, ont peu de surface externe disponible pour une adsorption supplémentaire. Ce résultat nous oriente vers une adsorption de type physisorption.

Tableau 4: valeurs des constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich

Adsorbant	Adsorbât	Langmuir			Freundlich		
		q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (L/mg)	$1/n$	R^2
Charbon Actif	Plomb	4,99	1,403	0,98	1,74	0,35	0,99
	Cadmium	3,65	0,065	0,99	0,355	0,56	0,99
Montm-Na	Plomb	10,77	0,059	0,99	0,96	0,57	0,97
	Cadmium	16,66	0,44	0,96	4,3	0,52	0,97

Les paramètres essentiels déterminés aussi bien ceux de Langmuir que ceux de Freundlich démontrent le caractère bon adsorbant du charbon actif et de la montm-Na et une meilleure adsorption des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} . En effet comme le montre le tableau 4, les valeurs du coefficient $1/n$, s'indexent parfaitement avec les valeurs d'Hassler puisqu'elles sont comprises entre 0,2 et 0,8 [21].

3.7. Chaleur isostérique d'adsorption

Le calcul des chaleurs différentielles d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} sur charbon actif et monm-Na pour différents degrés de recouvrement de la surface a pour but de déterminer la chaleur isostérique d'adsorption. Cette grandeur thermodynamique est un paramètre déterminant du type d'adsorption physique ou chimique.

La chaleur isostérique d'adsorption ΔH_{ads} (kJ/K.mol) est la quantité de chaleur développée lors de l'adsorption d'une mole d'ions métalliques par gramme d'adsorbant. Elle est donnée par la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\log C_e = cte + \frac{\Delta H_{ads}}{2.303RT} \quad (5)$$

R est la constante des gaz parfaits (=8,314 J/mol.K) et T la température de la solution (K).

En portant $\log C_e$ en fonction de $1/T$, on obtient ainsi une série de droites (figure 8) dont la pente nous permet de déterminer ΔH_{ads} et l'ordonnée à l'origine nous permet de calculer l'entropie d'adsorption ΔS_{ads} . L'énergie libre ΔG_{ads} est obtenue d'après l'équation (6) et la constante d'équilibre K est déterminée d'après l'équation (7) :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (6)$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta S_{ads}^0}{R}} e^{-\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT}} \quad (7)$$

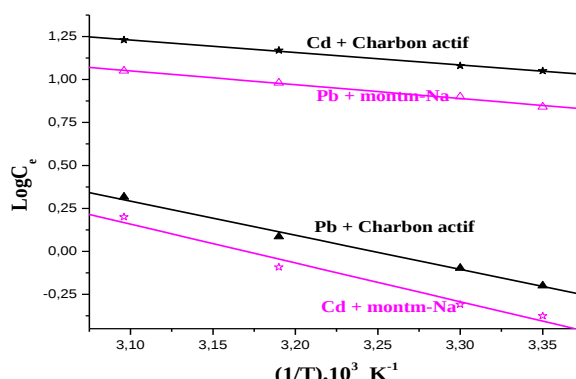


Figure 8: Chaleur d'adsorption des deux polluants sur les deux adsorbants.

Les valeurs des constantes thermodynamiques déduites sont regroupées dans le tableau 5.

Les données du tableau 5 permettent de montrer que :

- L'adsorption est exothermique pour les deux ions,
- La chaleur d'adsorption est d'autant plus faible que le matériau est peu adsorbant,
- L'entropie du système adsorbant-adsorbât est faible,
- L'enthalpie libre du système est négative, il s'en suit alors un processus spontané,
- Les constantes d'équilibre sont élevées.
- Les faibles valeurs trouvées pour la chaleur d'adsorption (< 40 kJ/K.mol) (tableau 5) impliquent que l'adsorption des ions métalliques est une adsorption non-spécifique pour les surfaces carbonées et les surfaces argileuses. La valeur limite de ΔH trouvée pour l'élément Cd^{2+} (43 kJ /K.mol) sur montm-Na peut s'interpréter par une combinaison de chimisorption et d'adsorption physique. Toutefois la valeur de l'entropie ΔS du système adsorbant-adsorbât proche du 0 penche en faveur d'une adsorption physique. En effet lors de l'adsorption, la variation de l'entropie de l'adsorbât, ΔS_a , est nécessairement négative, l'état solide est plus ordonné que l'état liquide et en effet la matière perd alors au moins un degré de liberté. On peut raisonnablement penser que l'entropie de l'adsorbant, reste constante ou n'augmente pas de plus que ce que l'entropie de l'adsorbât ne décroît. Donc, ΔS pour l'ensemble du système, est négatif.

Les valeurs proches du zéro de l'entropie du système laissent prévoir une disposition des ions métalliques à la désorption. Les valeurs négatives de l'énergie libre ΔG (Gibbs) indiquent le caractère spontané de l'adsorption. Ainsi la variation d'enthalpie dont la valeur est

- $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ doit être toujours exothermique.

Tableau 5: Valeurs des grandeurs thermodynamiques

Adsorbant	Adsorbât	Grandeurs thermodynamiques									
		ΔH_{ads} kJ/K.mol	ΔS_{ads} (kJ/mol)	ΔG_{ads} (kJ/K.mol)				K			
				298K	303K	313K	323K	298K	303K	313K	323K
Charbon Actif	Pb ²⁺	-38	0,123	-74,7	-75,3	-76,5	-77,7	1,07 .10 ¹³	9,46 .10 ¹²	5,85 .10 ¹²	3,72 .10 ¹²
	Cd ²⁺	-13,89	0.066	-33,7	-34,1	-34,7	-35,4	8,17 .10 ⁵	7,47 .10 ⁵	6.25 .10 ⁵	5,31 .10 ⁵
Montm-Na	Pb ²⁺	-15,39	0.0678	-35,6	-35,9	-36,6	-37,3	1,74 .10 ⁶	1,56 .10 ⁶	1,288 .10 ⁶	1,07 .10 ⁶
	Cd ²⁺	- 43,22	0,137	-84,1	-84,7	-86,1	-87,5	5,4 .10 ¹⁴	4,05 .10 ¹⁴	2,34 .10 ¹⁴	1,4 .10 ¹⁴

Conclusion

La réduction de la micropollution métallique par adsorption sur charbon actif et argile sodée est étudiée.

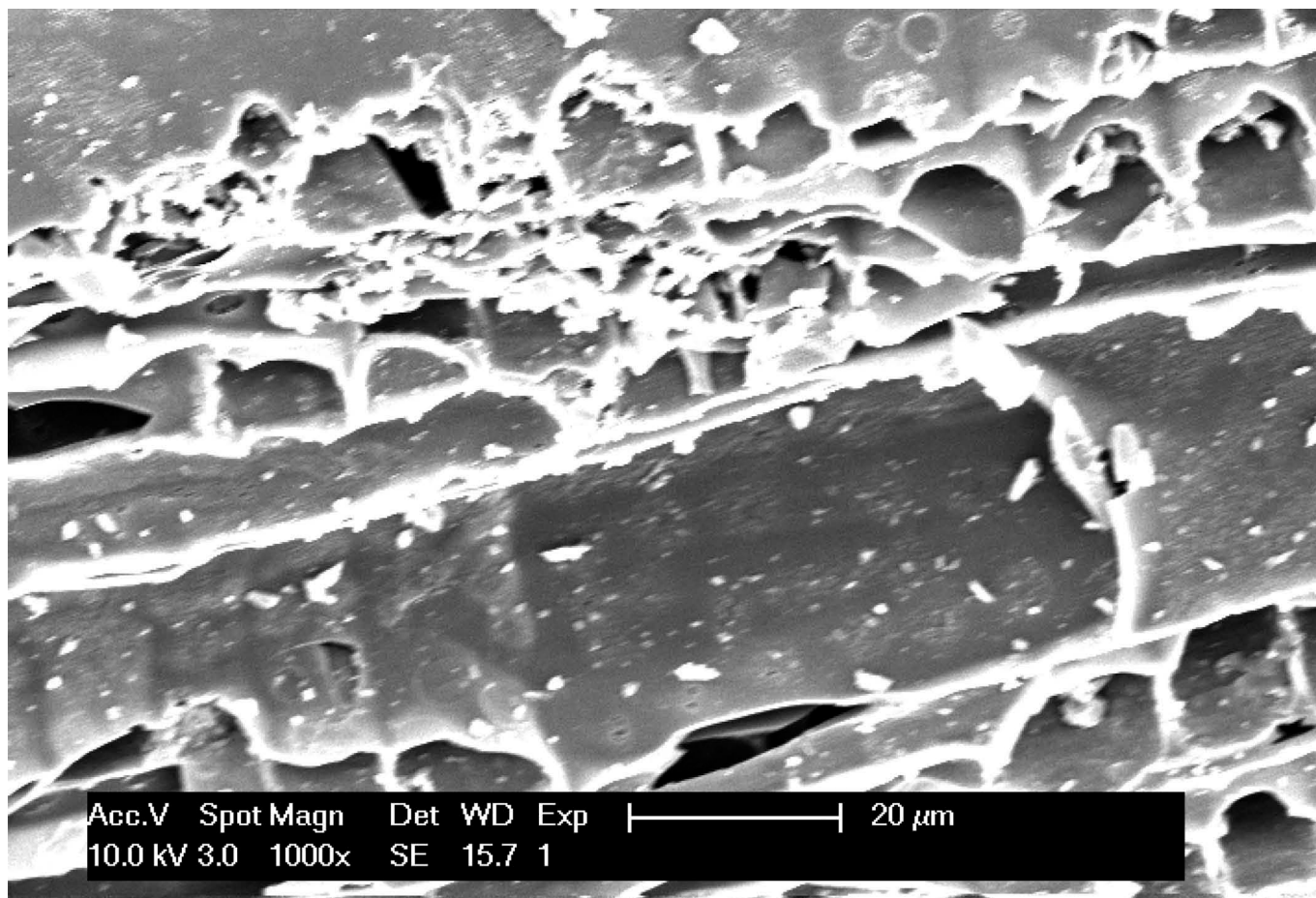
1. Après optimisation des paramètres nous pouvons conclure qu'un milieu réactionnel avec un pH acide, une concentration initiale de 20 mg/L et un temps de contact adsorbant-adsorbât de 1 heure, favorise le processus d'adsorption.
2. Les résultats obtenus montrent d'une part que la rétention est prévisible à partir des isothermes d'adsorption en accord avec le modèle de Freundlich et d'autre part que les adsorbants choisis présentent des sélectivités préférentielles vis à vis des ions Pb²⁺, Cd²⁺.
3. Le charbon actif est un excellent adsorbant pour l'ion plomb alors que la montmorillonite sodée est un très bon adsorbant pour l'ion cadmium, ceci est en partie dû aux affinités des intervenants du système adsorbant-adsorbât.
4. Les faibles valeurs trouvées pour la chaleur d'adsorption < 100 kJ/mol impliquent que l'adsorption des ions métalliques est une adsorption exothermique, non-spécifique pour les surfaces carbonées et les surfaces argileuses.
5. La fixation des ions Pb²⁺, Cd²⁺ sur charbon actif et montm-Na, est un processus physique caractérisé par sa réversibilité, par la rapidité de l'établissement de l'équilibre (absence d'énergie d'activation) et par la liberté dont disposent les molécules pour couvrir toute la surface et non des sites particuliers.
6. Cette étude se veut ainsi être une contribution aux traitements des eaux : eaux domestiques pour une santé meilleure et eaux industrielles (dépollution des eaux résiduelles).

Références

1. Bouras O., thèse de doctorat, Ecole Doctorale Sciences Technologie et Santé, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoge, (2003).
2. Demim S., Drouiche N., Aouabed A., Benayad T., Dendene--Badache O., *Ecological Engineering* 61 (2013) 426, Elsevier.
3. Carretero M.I., A review. *Applied Clay Science* 21 (2002) 155.
4. Rui Z., Li Z., Fan Z., Yingjung D., Jinrong G., Jin C., Hong Y., Wei S., *Marine Pollution Bulletin* 74 (2013) 403, Elsevier.

5. Mimanne G., mémoire de magistère, Faculté des Sciences, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, Algérie (2004).
6. Kobya M., Demirbas E., Senturk E., Ince M., *Bioresource Technology*, 96 (2005) 1518.
7. Grim and Guven, Bentonites, *Developments in sedimentology* 24 (1978), Elsevier.
8. Caillière, Hénin et Rautureau, *Minéralogie des argiles*, 2, Classification et nomenclature, Masson (1982).
9. Eslinger and Peaver, *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*, SEPM Short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
10. Mimanne G., Sennour R., Benghalem A., Taleb S., Benhabib K., *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (2012) 712.
11. Bouras O., Mémoire de magister, Institut de Chimie Industrielle, Université de Blida, Algérie (1992).
12. Khalaf H., Bouras O., Perrichon V., *Microporous Mater.*, 8 (1997) 141.
13. Raveau D., Thèse de doctorat, Université de Limoges (2000).
14. Derbyshire F., Jagtoyen M., Andrews R., Rao A., Martin Gullon I., Grulke E., In: Radovic, Editor, *Chemistry and Physics of Carbon*, New York, Marcel Dekker, 27 (2001).
15. Singh B.R., Steinness E., *Soil and water contamination by heavy metals*. In *soil process and water quality*, Edition Lewis, (1994) 233.
16. Serpand B., Al-Shukry R., Casteignau M., Matejka G., *Revue des Sciences de l'eau* 7 (1994) 343.
17. Baize D., Tercé M., *les éléments traces métalliques dans les sols*, INRA Editions (2002).
18. Tercé M., *Réactivité du sol: propriétés chimiques*, dans *Sol: interface fragile* Stengel et Gelin, Edition Quae, (1998) 19.
19. Freundlich H., *Kapillarchemie*. Akademische Verlagsgesellschaft ,Leipzig, Germany (1909).
20. Langmuir I., *Journal of American Chemical Society*, 40 (1918) 1361.
21. Hassler J. W., *Active Carbon*, Chemical Publishing Co Inc, New York (1951).

(2014) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>



ANALYTICAL CHEMISTRY | RESEARCH ARTICLE

Removal of heavy metals from aqueous solutions using *Eucalyptus Camaldulensis*: An alternate low cost adsorbent

Hirut Gebretsadik, Abraha Gebrekidan and Libargachew Demlie

Cogent Chemistry (2020), 6: 1720892



Received: 04 March 2019
Accepted: 12 January 2020
First Published: 23 January 2020

*Corresponding author: Abraha Gebrekidan, Department of Chemistry, Mekelle University, P.O. Box 231, Mekelle, Ethiopia
E-mail: abrishgk@gmail.com

Reviewing editor:
Lakshmi Narayana Suvarapu, Sri Chaitanya Jr College, India

Additional information is available at the end of the article

ANALYTICAL CHEMISTRY | RESEARCH ARTICLE

Removal of heavy metals from aqueous solutions using *Eucalyptus Camaldulensis*: An alternate low cost adsorbent

Hirut Gebretsadik¹, Abraha Gebrekidan^{2*} and Libargachew Demlie²

Abstract: The discharge of untreated wastewater become a major threat to the environment and posed health risk to human. Thus, in this study a low-cost and eco-friendly bio-sorbent produced from cheap and locally available material of *Eucalyptus camaldulensis* was used for removing toxic heavy metals from wastewater. The bio-sorbent was studied for its capacity of removing total Pb, Cd and Cr from synthetic and industrial wastewater of textile and leather industries. Parameters such as the effect of particle size, contact time, pH, and amount of adsorbent and initial concentration of metal ions were examined using the batch method. The removal of metal ions was mainly dependent on the physico-chemical nature of the adsorbent and concentration of the adsorbate. Maximum removal for Pb (II), Cd (II) and Cr (III) were observed at pH 10.0 for Pb and Cr and pH 12.0 for Cd, respectively. The experimental data were analyzed based on Langmuir and Freundlich isotherm models and Langmuir was found to be best suited for the studied bio-sorbent. At the optimum pH and particle size studied, the adsorption capacity (mg/L) of the bio-sorbent was obtained to be 9.259, 6.173 and 47.619 for Pb, Cd and Cr. Thus, the finding suggests that the *Eucalyptus camaldulensis* bio-sorbent can be employed as an alternative low-cost adsorbent in the removal of Pb, Cd and Cr from wastewater.



Hirut Gebretsadik

ABOUT THE AUTHORS

G. Hirut holds her MSc degree in analytical chemistry from Mekelle University. Her MSc thesis supervised by Asgedom and Demlie, focused on the removal of Cr, Cd and Pb from wastewater using *Eucalyptus camaldulensis* activated carbon. Thus, the results of her findings are presented in this paper.

A. G. Asgedom (PhD) is working as analytical and environmental chemist at the Department of Chemistry, Mekelle University, Ethiopia. He has more than 28 articles published in reputable local and international journals. He is mainly engaged in both basic and applied researches which are all mainly focused on environmental issues.

L. M. Demlie is Lecturer at the Department of Chemistry, Mekelle University, Ethiopia. He holds master's degrees in Analytical Chemistry & in Forensic Toxicology. He is experienced in carrying out researches aimed at the evaluation of different human specimens and environmental samples using different analytical techniques.

PUBLIC INTEREST STATEMENT

An increase in the industrialization and urbanization in the world posed a major problem of water contamination through the release of poisonous heavy metals from chemical industries such as tannery, textile, chemical industries and others. Thus, it is common to obtain high levels of heavy metals from the discharge of untreated industrial wastewater which pollutes the ground and surface water once released to the environment. Therefore, several methods have been used for the treatment of wastewater effluents. Most of the methods employed were associated with their high costs, less efficiency, requiring large amounts of reagent and solvent and generation of toxic sludge. Thus, the researchers were interested and worked on the development of cheaper, environment-friendly and efficient heavy metal treatment techniques to minimize the amount of toxic heavy metals discharged from industrial effluents.

Subjects: Water Quality; Analytical Chemistry; Environmental Chemistry; Water Science; Water Industries

Keywords: *Eucalyptus Camaldulensis*; low-cost adsorbent; toxic heavy metals; wastewater

1. Introduction

Environmental pollution due to heavy metal is severe and complex that has been received attention due to its toxicological effects on the environment and human health, even at very low concentrations. An increase in the industrialization and urbanization rate of the world posed a major problem of water contamination through the release of poisonous heavy metals which are often found in chemical industries such as tannery, textile, cement, metallurgy, photographic material and corrosive paints (Malkoc, Nuhoglu, & Abali, 2006). Thus, high levels of heavy metals were obtained in untreated industrial wastewater which pollutes the ground and surface water once it is discharged to the environment. Among these toxic metals; arsenic (As), chromium (Cr), copper (Cu), zinc (Zn), aluminum (Al), cadmium (Cd), lead (Pb), nickel (Ni), mercury(Hg), and silver (Ag) are the major ones (El Nemr, Khaled, Abdelwahab, & El-Sikaily, 2008). The non-biodegradability nature of heavy metals and their tendency to bioaccumulate in living organisms causes several diseases, disorders and fatality (Galal-Gorchev, Ozolins, & Bonnefoy, 1993). Therefore, the removal of toxic heavy metals from industrial wastewater is primary importance in terms of the protection of public health and environment.

Currently, several methods are used for the treatment of wastewater effluents. Among these includes precipitation with coagulation and flocculation, ion exchange (Eltayeb & Khan, 2019; Khan et al., 2019; Khan, Khan, Asiri, & Sirajuddin, 2018; Khan, Khan, Rahman, & Asiri, 2016; Rangreez, Inamuddin, Mu, & Ali, 2015; Khan et al., 2014, 2013, Khan and khan, 2010; Khan Ali, Habiba, & Khan, 2009), complexation of dry biomass, filtration and adsorption (Çalimli et al., 2019, Demirbaş et al. 2019a and Demirbaş et al. 2019b; Metcalf and Eddy, 2003). But, some of these methods such as precipitation and ion exchange have significant drawbacks which are associated with their high costs, less efficiency, requiring large amounts of reagent and solvent and generation of toxic sludge. Therefore, there is a great demand for developing cheaper, environment-friendly and efficient heavy metal treatment procedures to minimize the amount of toxic heavy metals from industrial effluents (Isloor et al., 2019; Kolangare, Isloor, Asiri, & Ismail, 2019; Kumar et al., 2019; Rangreez et al., 2015; Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003).

Adsorption using activated carbon is the most widely used technique for the removal of toxic heavy metals (Amin et al., 2006; Ahmed, Yamin, Ansari, & Hasany, 2006; Aloko & Afolabi, 2007). The primary significant characteristic of this magnificent adsorbent is its high porosity nature which results in larger surface areas to bind the toxic heavy metals. Thus, adsorption is the most prevalent and effective physical working method for the treatment of toxic heavy metal from contaminated waters. But, the effectiveness and economic feasibility of the treatment process lies largely on the cost of bio-sorbent (Ghodbane & Hamdaoui, 2008). Moreover, the use of activated carbon is not chosen because of its high-cost values (Fu and Wang, 2011). Therefore, there is a need in the designing and preparing of low-cost adsorbents using locally available bio-sorbent materials.

Eucalyptus camaldulensis (*E. camaldulensis*), which is readily available and used as a major energy source by the local communities, can be used in the removal of toxic heavy metals from industrial wastewaters. Therefore, the objective of this study was to investigate the bio-sorbent prepared from *E. camaldulensis* as an alternative choice of commercial activated carbon in the removal of Pb, Cd and Cr from aqueous solution and industrial wastewater in batch mode studies; study the influence of various parameters such as pH, initial concentration of metal ion, contact time and adsorbent dose on the removal efficiency of the bio-sorbent and determine the best-fit isotherm equation, the experimental equilibrium adsorption data using Langmuir and Freundlich isotherm models.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of activated *E. camaldulensis* carbon

The granulated activated carbons were selected from two raw materials, namely *E. camaldulensis* activated carbon (ECAC) and commercial activated carbon (CAC) where the CAC from literature was used for comparative study. The local activated carbon, ECAC was obtained from local village Dangla, near Bahr Dar, Amhara region, Ethiopia, where it is mainly used as an energy source and prepared traditionally by the local community. The local activated carbon was made from dry wood logs of *E. camaldulensis*. Before the application of the charcoal to biosorption, it was washed several times with distilled water to remove dust and some other residuals. The washed sample was dried at room temperature until it reached a constant weight and then activated with 2 M H₂SO₄ at room temperature for 24 hours. The activated carbon was washed repeatedly with distilled water until the pH reaches 7. Finally, the washed ECAC was oven-dried for about five hours at 120 °C and stored in an airtight reagent bottle and used for adsorption studies.

2.2. Chemicals

The chemicals used were: 70% HNO₃ (BDH, England), 37% HCl (Riedel-de Haën, Germany), NaOH (Rankem, Indian), K₂Cr₂O₇ (Himedia, Mumbai, India), H₂SO₄ (Himedia, Mumbai, India) and calibration standards SPECTROSCAN, (Industrial Analytical (pty) Ltd, South Africa) for the metals Pb, Cr and Cd. De-ionized water obtained from a Millipore® Milli-Q system was used throughout this work. All the chemicals and reagents used were of analytical grades.

2.3. Preparation of metal solutions

Single element working solutions containing 0.25 ppm for each Pb, Cr and Cd were prepared by transferring 0.25 mL of 1000 mg/L stock solutions into 1000 mL volumetric flask and diluting to content to the final volume with distilled and deionized water. Aqueous solutions of the standards were further prepared by serial dilution with distilled and deionized water.

2.4. Instruments

A drying oven with forced air and timer (FED 53, USA) was used for drying samples and the pH of the solutions was measured with a pH meter (HANNAHI99) and calibrated with buffers of pH 2, 4, and 7. The solutions were shaken with a B_Hler Horizontal Shaker (Fisher Scientific), which was a thermostatic electronic shaker. Scanning electron microscope (SEM XL30 FEG, Belgium,) was used to study the surface physical morphology of the adsorbent material.

A Varian AA240 FS Fast Sequential Atomic Absorption Photometry, which is fully automated PC-controlled true double-beam Atomic Absorption spectrometer with the Fast Sequential operation for fast multi-element flame AA determinations, features 4 lamp positions and automatic lamp selection, Operated with SpectrAA Base and PRO software versions were used during the experiment.

2.5. Adsorption studies

2.5.1. Batch adsorption experiments

The adsorption of Cr, Cd and Pb were investigated in batch equilibrium experiments. Stock solutions of metal ions were prepared from the standard solutions using the de-ionized water. The pH was adjusted with 0.1M HCl or NaOH to range from 2 to 12 before using the batch experiment. The experiments were carried out in 250 mL conical flasks containing 100 mL of metal ions solutions of different concentrations and adsorbent dose shaking for 2 h at 200 rpm in a Horizontal shaker. After the adsorption process, the sample was settled for certain minutes then the bio-sorbent was separated from the samples by filtering using Watchman N° 42 filter paper and the filtrate collected was used for analysis. The filtrate was kept in a refrigerator at 4 °C until analysis. The effects on adsorption of the heavy metals (Cd, Cr and Pb) onto eucalyptus activate carbon for different parameters such as particle size (0.063, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2 mm), bio-sorbent dose (0, 0.5, 1, 2, 3 and 4 g),

initial metal concentrations (0, 0.25, 0.5, 1, 1.5 and 2 mg/L), contact time (10, 30, 60, 90 and 120 min) was studied at different pH in a batch mode of operation. The amount of heavy metals adsorbed per weight unit of bio-sorbent was calculated using the equation given below:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{W} \quad (1)$$

Where C_o and C_e are the heavy metal concentration measured before and after adsorption (mg/L), V is the volume of aqueous solution (L) and W is the dry weight of the adsorbent (g). Two replicates per sample were done and the average result was used for analysis. By quantifying the heavy metals concentration before and after adsorption, the efficiency of adsorption of heavy metals by eucalyptus carbon was calculated using the equation given below:

$$R(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

2.5.2. Adsorption isotherms

The adsorption isotherms of the studied heavy metals on the activated carbons used in this study were determined based on the batch experiments. In this study, Langmuir and Freundlich isotherm models were used to investigate the adsorption equilibrium between the heavy metal from solutions and an activated carbon phase. The Langmuir adsorption isotherm quantitatively describes for the formation of monolayer coverage of adsorbate onto the surface of adsorbent which also determines the maximum capacity of the adsorbent from complete monolayer coverage of the adsorbent surface. Langmuir's isotherm linear equation is given as follows (Langmuir, 1918, 1916):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{C_e q_{\max} b} \quad (3)$$

Where q_e represents the amount adsorbed at equilibrium time (mg/g), $q_{\max}$ and b are Langmuir constants that depend on the maximum monolayer adsorption capacity and adsorption equilibrium constant that relates to the energy of adsorption and C_e represents the equilibrium concentration (mg/L), respectively.

Freundlich isotherm is often used for heterogeneous surface energy systems. It represents initial surface adsorption followed by a condensation effect resulting from strong adsorbent-adsorbate interaction. A linear form of the Freundlich equation is also given as follows (Freundlich, 1906):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Where K_F is an intercept that roughly indicated the adsorption capacity and $1/n$ the slope is also known as the heterogeneous factor and ranges between 0 and 1 (Ayranci & Hoda, 2005); the more heterogeneous the surface, the closer $1/n$ is to 0 (Al Duri, 1995). Evaluation of the coefficient of K_F and n can be accomplished using the linearized form of the above equation which is given as follows:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Thus, an isotherm study was performed by mixing adsorbent to the heavy metal spiked solutions at different dosages while keeping all other parameters constant. The sample was withdrawn for analysis at the equilibrium time chosen based on the experiments.

2.5.3. Column application

The column experiment was carried out using filter funnel columns with an internal diameter of 20 mm and a bottom with a pore size less than 0.25 mm not to lose any adsorbent material. The column was made of transparent glass and had a height of 210 mm. The column was filled with varied doses of 0.25, 0.5, 1 and 2 mm size ECAC as an adsorbent. In these experiments, a substantially lower concentration of heavy metals 0.0248–0.084 mg/L of each component was

applied in order to approach realistic concentrations in wastewaters. Industrial effluent through the column and the amount of heavy metals from the effluents were determined.

2.5.4. Desorption

Desorption study was also carried out from the exhausted adsorbent after the column study. The sorbent which was removed from filtration was collected and washed with distilled water three times to remove residual Cr, Cd and Pb from the surface. To this 100 mL of (0.05, 0.1, 0.15 and 0.2) M of HCl solution was added. The mixtures were shaken for 120 min at 150 rpm using a horizontal shaker. The sorbent was removed by filtration. The concentrations of Cr, Cd and Pb in the aqueous solutions were determined by AAS method. Desorption tests were performed to evaluate the ability of the adsorbent to recover the metals which allows for the re-use of the metals.

3. Result and discussions

3.1. Characterization of *E. camaldulensis* activated carbon

The surface physical morphology of the adsorbent materials was studied by scanning electron microscopy (SEM). The SEM photograph of *E. camaldulensis* activated carbon (ECAC) is presented in Figure 1. The SEM micrograph of the ECAC showed the presence of a thick wall structure along with a well-developed wider porosity, which is promising for the ionic adsorption of the cationic form of metal ions. Thus, this very large surface area of the studied adsorbent, ECAC, is expressive of high adsorption capacity for heavy metal pollutants such as Cr, Cd and Pb.

3.2. Effect of particle size

The effect of particle size on adsorption of the heavy metals onto ECAC was studied by conducting different sets of experiments by varying the particle size of the adsorbent in increasing order from 0.063, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2 mm (Figure 2). The finding showed that the percentage removal of the metals under investigation decreased from 70% to 24%, 60% to 13.6% and 97.2% to 20% for Cr, Cd and Pb, respectively. Thus, the experimental finding showed that the biosorption of these metal ions on ECAC was strongly dependent on the particle size of the adsorbent. This could probably be due to the fact that the smaller the particle size, the higher adsorption take place by increasing surface area during adsorbent-adsorbate interactions.

Figure 1. SEM image of *E. camaldulensis* activated carbon.

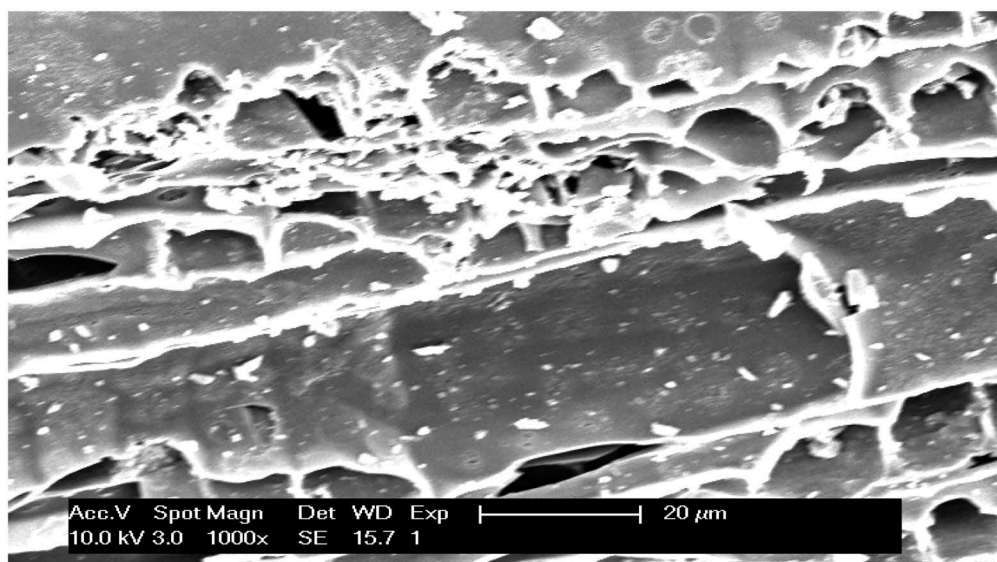
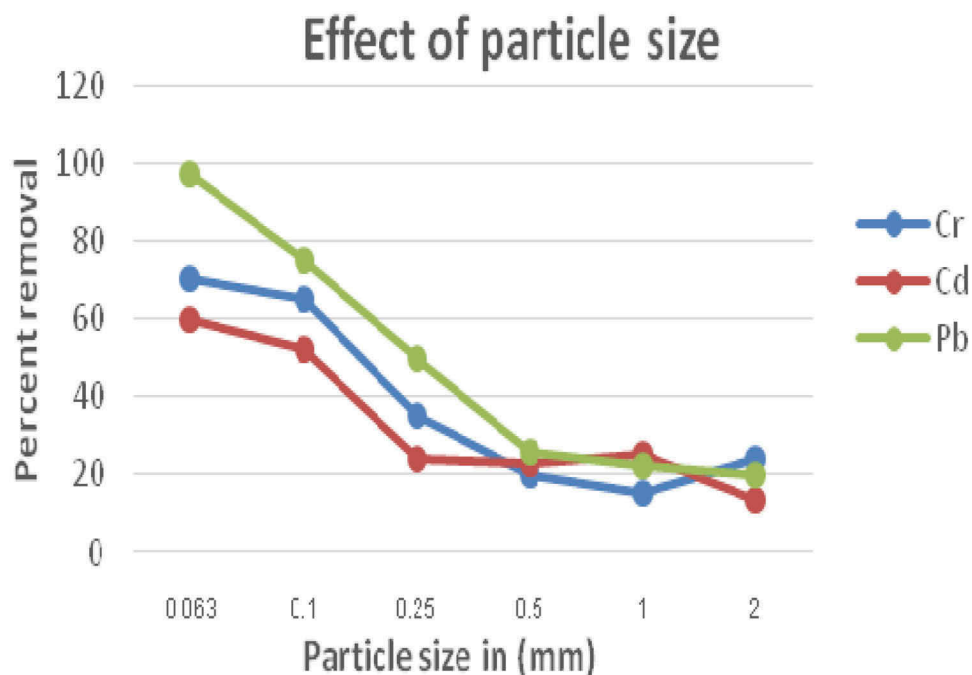


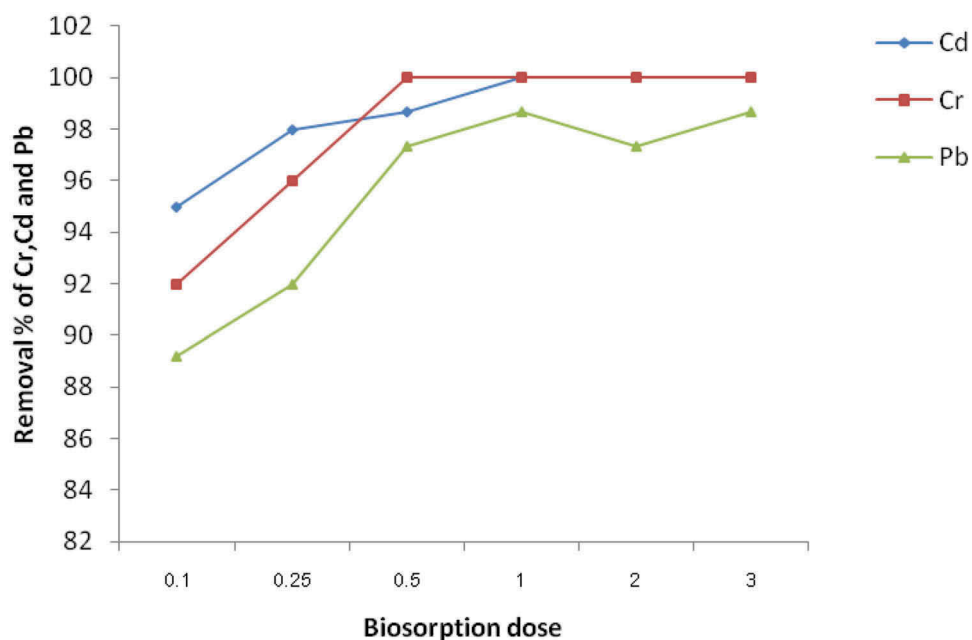
Figure 2. Effect of adsorbent particle sizes on adsorption of Cd, Cr and Pb onto *E. camaldulensis* activated carbon (EACA) (dose = 1 g; pH = 7; Time = 2 h; concentration = 0.25 mg/L in 100 mL volume of solution at room temperature).



3.3. Effect of adsorbent dosage

Adsorption was carried out by varying the adsorbent dose to find out its effect on the removal of Cr, Cd and Pb using ECAC (Figure 3). When the adsorbent dosage was increased from 0.1 to 4 g, keeping constant for adsorbate concentration at 0.25 mg/L and pH 10.0 for Cr and Pb, pH 12.0 for Cd, respectively, the percentage removal of metal ion increased. This is due to the greater availability of the exchangeable sites or surface area at a higher dose of the adsorbent. The

Figure 3. Effect of adsorbent dosage of *E. camaldulensis* activated carbon on to Cr, Cd and Pb (Concentration 0.25 mg/L, pH = 10.0 for Cd and Cr, pH = 12.0 for Pb, 0.063 mm adsorbent particle size and 2 h).



removal of Pb, Cr and Cd attained maximum removal at a lower adsorbent dosage with 100 % removal at the adsorbent mass of 1 g. The removal percentage of heavy metals increased rapidly with increased in the adsorbent dosage was related to the increased in surface area and by extension the increased number of ion-exchangeable sites available for interaction with Cd, Cr and Pb ions. Therefore, this maximum dose was considered for further adsorption processes. The observed trend of percentage removal of metal ions was also recorded in the order of Cd > Cr > Pb.

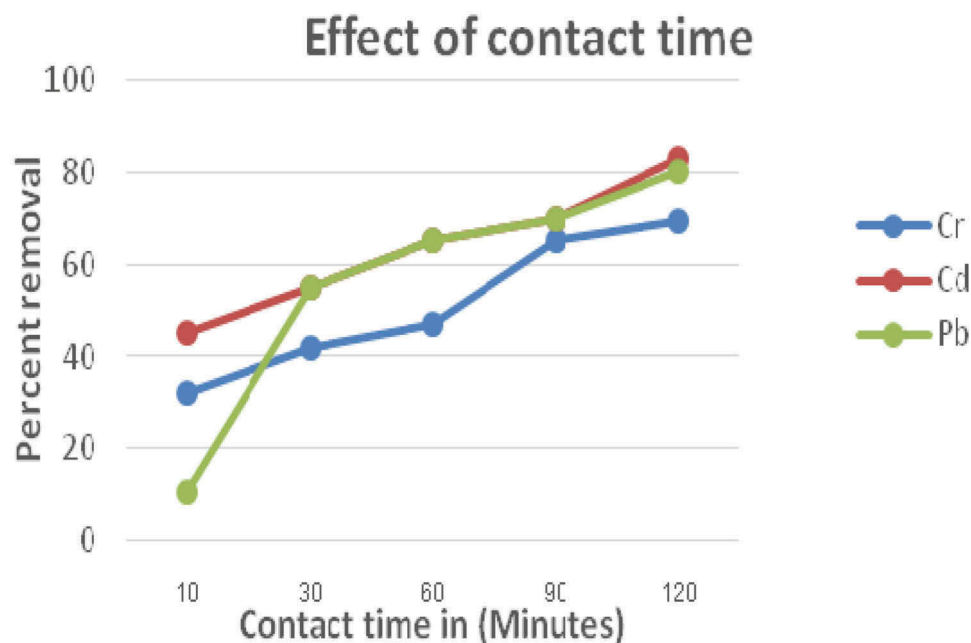
3.4. Effect of contact time

The effect of contact time on the adsorption of Cr, Cd and Pb with an initial concentration of 0.25 mg/L for EACA adsorbents is shown in Figure 4. From this findings, it has been observed that most of Cr, Cd and Pb ions uptake takes place during 120 minutes of contact indicating the adsorption of Cr, Cd and Pb increased from 32 % to 69.36%, 45.36 % to 82.8% and 10.68 % to 80%, respectively with an increased time from 10 to 120 minutes. This is due to the fact that the higher contact time between the sorbent surface and the metal solutions, the more complete adsorption by activating the equilibrium. Therefore, the optimum contact time for ECAC adsorbent was found to be 120 min. The very fast adsorption kinetics observed for the studied toxic metals showed an advantage for designing water treatment systems for chemical industries. Therefore, this maximum time was considered for further adsorption processes.

3.5. Effect of initial pH

The effect of pH on Cr (III), Cd (II) and Pb (II) adsorptions were studied in the pH range of 2.0–12.0, where chemical precipitation is expected to be avoided so that the metal removal could be related to that of the adsorption process, keeping initial Cr (III), Cd (II) and Pb (II) concentrations to be 0.25 mg/L and adsorbent dose = 1g in 100 mL of solution with a stirring speed of 180 rpm at room temperature for a contact period of 120 min. The effect of pH onto the studied adsorbent for Cr (III), Cd (II) and Pb (II) adsorption is shown in Figure 5. The obtained experimental results showed that the adsorption capacity increased as the solution pH increased. Accordingly, the observed trend of increase percentage adsorption of the metal ions were in the order of Cr > Pb > Cd. This

Figure 4. The effect of contact time on removal of Cr, Cd & Pb using *E. camaldulensis* activated carbon (Size 0.063 mm; dose = 1 g; pH = 7; concentration = 0.25 mg/L in 100 mL volume of solution at room temperature).



higher adsorption at higher pH value for all metal ions could be due to the competing of H^+ ions with that of the metal ions for adsorption sites which reduces their adsorption. Similar trends of adsorption of heavy metals at higher pH values were also observed by other researchers (Agbozu & Emoruwa, 2014). Keeping this in view, further adsorption studies were undertaken at pH 10 for Cr (III) and Pb (II), and pH 12 for Cd (II).

3.6. Effect of metal concentration

The effect of initial metal concentration on sorption of Cr, Cd and Pb was investigated with initial concentrations of 0.25, 0.5, 1, 1.5 and 2 mg/L. The adsorption efficiency increased with increasing initial metal ion concentration (Figure 6). The removal percentage of total Cr, Cd and Pb generally increased with an increased in the initial concentration of the metal ions. Thus, the removal percentage of total metal ion increased from 80 to 95%, 55 to 100% and 95 to 100 % for Pb, Cr and Cd, respectively. This is because an increase in the initial metal ion concentration also increases the number of collisions between the metal ion and the bio-sorbent and hence increases the metal uptake. Thus, it could be concluded that the highest metal uptake would occur at the highest metal concentration, which is 2 mg/L, at optimal conditions. This result was similar to the work of (Okieimen & Onyenkpa, 1989). Increasing metal ion concentration increased the biosorption capacity for each bio-sorbent, which could be attributed to an increased rate of the mass transfer due to increased diffusivity of the driving force (Bansal, Singh, & Garg, 2009).

3.7. Adsorption isotherms

The analysis of equilibrium data for the adsorption of Cd, Cr and Pb on EACA was done using Langmuir and Freundlich isotherm model. The adsorption isotherm constants determined using Langmuir from the respective plots of C_e/q_e Vs C_e for each metal and regression values (R^2) are shown in Table 1. The extremely high value of R^2 provided Langmuir isotherm model indicated that the adsorption data best fitted for the Langmuir isotherm given by the equation (Langmuir, 1918, 1916):

Figure 5. Effect of pH on bio-sorption of Pb, Cr and Cd using *E. camaldulensis* activated carbon (Size = 0.063 mm; dose = 1 g; Time = 2 h; concentration = 0.25 mg/L in 100 mL volume of solution at room temperature).

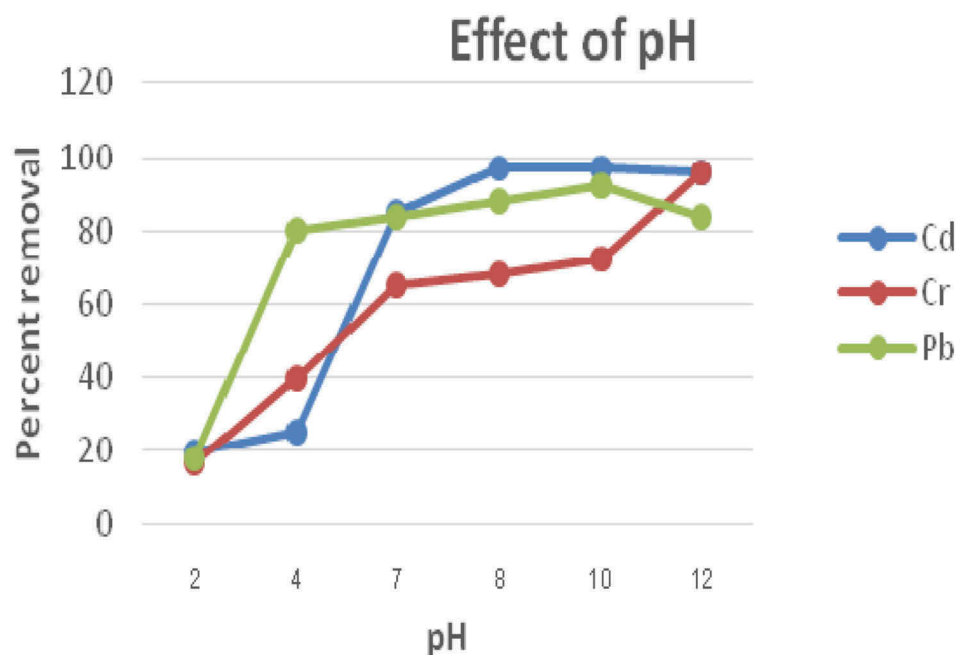
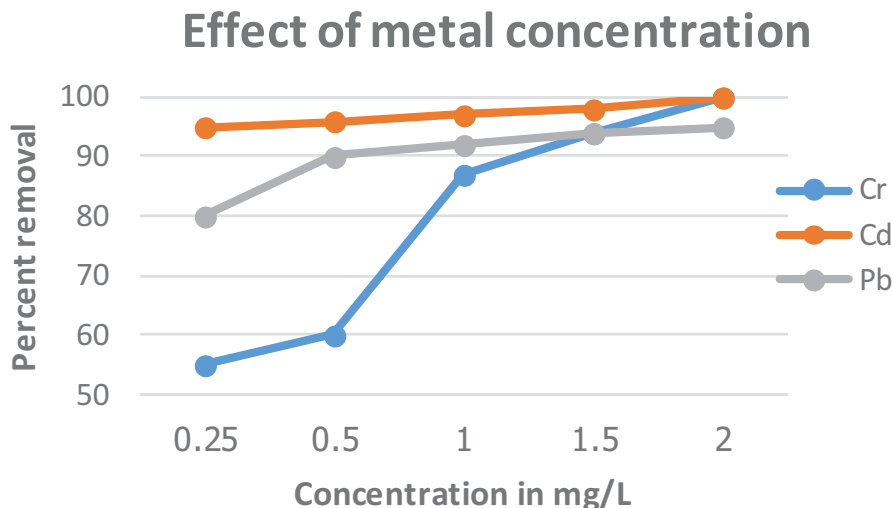


Figure 6. Effect of initial concentration on biosorption of Pb, Cd and Cr using *E. camaldulensis* activated carbon (Size = 0.063 mm, Time = 2 h, pH = 10 for Pb and Cr and 12 for Cd, dose = 1g).



The adsorption capacity of the adsorbent,

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

The feasibility of Langmuir isotherm was also expressed by a dimensionless constant separation factor or the equilibrium parameter R_L which is defined as:

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

Indicating where $R_L > 1$ unfavorable; $R_L = 1$ linear, $0 < R_L < 1$ favorable and $R_L = 0$ indicating for irreversible adsorption (McKay, Blair, & Gardner, 1982). Thus, the separation factor (R_L) value also indicated the adsorption of Cr, Cd and Pb were in a favourable condition with that of the *E. camaldulensis* carbon adsorbent.

The adsorption isotherm constants determined using Freundlich from the respective plots of $\ln q_e$ Vs $\ln C_e$ for each metal and regression values (R^2) are also shown in Table 1. The low value of R^2 provided by Freundlich isotherm model indicated the adsorption data not fitted for the Freundlich isotherm given by the equation (Freundlich, 1906):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

where K_F is an intercept that roughly indicate the adsorption capacity and n the slope of the line that describes adsorption intensity, respectively (Okieimen & Onyenkpa, 1989). According to the K_F values (see Table 1), the adsorption capacities of the heavy metals studied was higher for Cd than Pb and Cr which could be associated with the physico-chemical properties of the metal. The slope ($1/n$) value for Cr and Pb in the studied adsorbent was <1 , suggesting nonlinear adsorption isotherms. A slope >1 for Cd in the studied bio-sorbent indicates the saturation was not attained, which are characterized by an increase in the adsorption at a higher aqueous concentration of compounds and favourable adsorptions. Thus, the adsorption data (see Table 1) indicate the adsorption for Pb, Cr and Cd metal ion removal fitted well with the Langmuir isotherm.

Table 1. Adsorption isotherms constants for Pb, Cr and Cd

Langmuir Isotherm					Freundlich Isotherm		
Metals	Q _{max} (mg/g)	b(L/mg)	R _L	R ²	K _F (mg/l)	n (L/mg)	R ²
Cr	47.619	0.002	0.998	0.994	-1.046	1.98	0.914
Cd	6.173	0.015	0.992	0.98	4.025	0.778	0.804

3.8. Comparison of sorption performance of *E. camaldulensis* with other selected bio-sorbents

The maximum capacity and removal efficiency of the *E. camaldulensis* activated carbon for the removal of the metal ions of Pb, Cd and Cr was also compared with other commercial activated carbon (CAC) studied by other scholars. The comparison was made from literature and using the data obtained from biosorption experiments conducted after all the operating parameters (i.e. bio-sorbent dose, contact time and pH) were optimized for 2 mg/L initial concentrations of Cd, Pb and Cr, respectively. Thus, it can be seen from Table 2 that the adsorption capacity of the activated carbon from *E. camaldulensis* wood was comparable in removing the selected metal ions. Therefore, the activated carbon prepared from *E. camaldulensis* can be used as an alternative for the removal of Cd, Cr and Pb from wastewater effluents of chemical industries such as MAA Garment and Textile Industry, Almeda Textile Industry and Sheba Leather Industry with low cost and high efficiency.

3.9. The removal efficiency of *E. camaldulensis* on real samples

An efficient bio-sorbent not only adsorb the intended heavy metal ions from the synthetic solution but also removes heavy metals from the real wastewater samples collected from the industrial effluents. But it is known that effluents collected from industrial wastewater contain many metal ions, with each of them computing to the bio-sorbent in different ways and different capacity and thus compete for binding sites of the sorbent. Accordingly, the locally available bio-sorbent was tested for its effectiveness in removing the three heavy metals collected from different industrial wastewaters, i.e. after treatment Adwa textile industry (ATA), before treatment Adwa textile industry (BTA), MAA Garment after treatment (MAT), Wukro tannery after treatment (WAT) and Wukro tannery before treatment (WBT). Thus, the results of the preliminary experiments presented in Table 3 indicated that higher sorption activity of Pb, Cr and Cd were shown in MAT, ATA and BTA. However, preliminary experiments performed for Cr using in WBT showed the removal efficiency of the studied bio-sorbent for chromium was lower due to the high presence of Cr from the wastewater of tannery and the presence of other ions. Hence, an increase in the amount of the bio-

Table 2. Comparison of the maximum adsorption capacity of Eucalyptus activated carbon with different studied commercial activated carbon as adsorbents

Sorbents	Sorption capacity (mg/g)			Reference
	Cr	Cd	Pb	
Commercial activated carbon	11.13	-	-	Barkat, Nibou, Chegrouche, and Mellah (2009)
	-	-	8.89	Rawat, Ranjana, and Singh (1993)
	-	8.00	-	Mohanah et al. (2007)
Eucalyptus activated carbon	47.6190	6.1728	9.2592	Present work

Table 3. Results of preliminary biosorption experiments for total Pb, Cd and Cr (bio-sorbent dose = 1 g, pH (Pb and Cd = 10: Cr = 12), contact time = 2h) from real sample

Samples	Heavy metal	Treated	Untreated	(%)Removal
ATA	Cr	0.08	0.02	72
	Pb	0.03	0.00	100
	Cd	0.03	0.01	62
BTA	Cr	0.02	0.00	100
	Pb	0.02	0.013	21
	Cd	0.06	0.003	94.5
MAT	Cr	0.073	0.02	72.6
	Pb	0.02	0.00	100
	Cd	0.033	0.01	69
WAT	Cr	0.996	0.913	83.3
	Pb	0.03	0.007	77.6
	Cd	0.037	0.01	72.6
WBT	Cr	11.83	11.20	5.3
	Pb	0.017	0.01	59.9
	Cd	0.04	0.013	66.78

sorbent for tannery wastewaters is required to increase its efficiency for the removal of Cr from the tannery wastewater. In general, the presence of other ions also influences the biosorption of the studied heavy metals from the real wastewater samples. But, the experimental findings revealed that the sorption efficiency of the studied bio-sorbent (ECAC) was relatively good for the removal of the studied heavy metal ions from wastewater and can be used as an alternate and cost effective bio-sorbent for the removal of toxic pollutants from chemical industries.

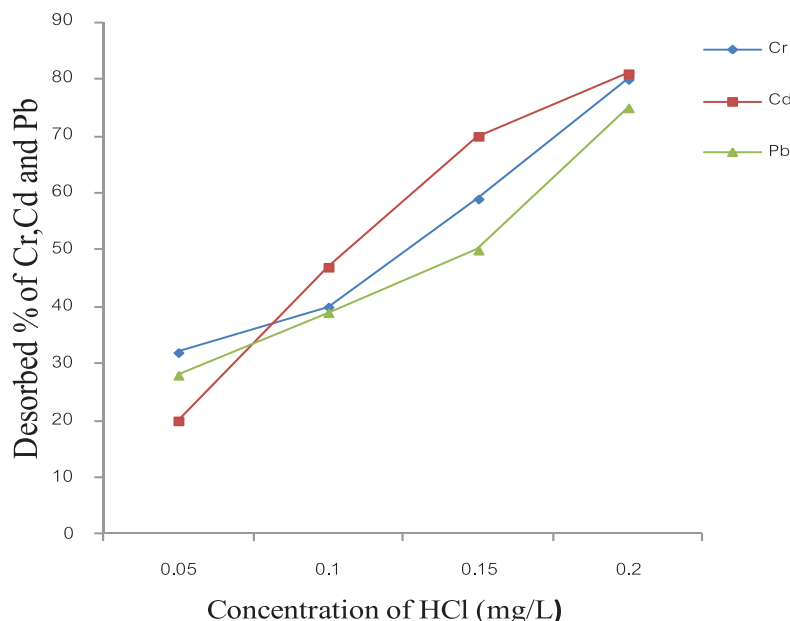
3.10. Columns filtration

The removal of toxic heavy metals using column filtration is also presented in Table 4. The result showed that the column operation is more efficient at a low level of heavy metal concentrations for the fact that a column fully utilizes the carbon adsorption capacity due to a large concentration gradient existing opposite to the direction of flow in the column. As the flow rate increase, there is no enough time for adsorption equilibrium to be reached which results in low column utilization and the adsorbate solution leaves the column before equilibrium. Thus, the faster flow rate was attributed for the fast movement of the adsorption zone along the column, resulting in reducing the contact time between the effluent (Cr, Cd and Pb) and the adsorbent. From this, a flow rate of 5 mL/min was suggested longer residence time of effluent in the column which increases the chance of adsorption of heavy metals with the studied adsorbent filled in the column. A similar result has been also reported by other scholars using activated rice husk adsorbent to remove Cu (II) from solution (Yahaya, Abustan, Muhamed, Bello, & Ahmad, 2011).

Table 4. Column adsorption of Cr, Pb, and Cd at 11g, pH of 10, 2 h wastewater at 5 and 10 ml/min of flow rate

Flow rate (ml/min)	Removal (%) of metals		
	Pb	Cd	Cr
5	100	87	100
10	89	82	93

Figure 7. Desorption of Cr, Cd and Pb by HCl from *E. camaldulensis* activated carbon (condition 11g, 2 h and 200 rpm).



3.11. Desorption

Desorption studies were also conducted using HCl solutions of various strengths ranging from 0.05 to 0.20 M. Maximum removal with 80 %, 81% and 75 % were shown for Cr, Cd and Pb, respectively indicating that desorption was possible from the studied bio-sorbent (Figure 7). During desorption study, results showed that with an increase in the concentration of HCl the desorption also increased and thus 0.2 M of HCl solution was obtained enough for desorption of more than 80% the adsorbed Cr, Cd and Pb. From this, it may be concluded that in the acid medium protons compete for the sorption sites with the metal ions and displace the maximum amount of adsorbed Pb, Cr, and Cd. Hence, it can be stated that an ion-exchange mechanism is important in connection with the sorption process for the studied bio-sorbent.

4. Conclusions

This study was carried out to evaluate the efficiency of ECAC on the removal of metal ions from synthetic solution and industrial effluents. The biosorption was found to be strongly dependent on the size of the particle, pH, adsorbent dose, contact time and initial concentration of the metal ions. Generally, the result showed that activated carbon which was traditionally prepared from eucalyptus wood has a high capacity for the removal of metal ions from wastewater and the adsorption isotherm was well fitted to that of Langmuir isotherm models. The obtained result suggests monolayer coverage of the surface of adsorbent by Cr, Cd and Pb ions as the Langmuir isotherm assumes that the surface is homogeneous. The experimental findings also indicated that the column test was incomparable with the batch mode removal of the heavy metals and desorption tests using HCl was comparable with other findings. Thus, the present finding revealed the efficiency of ECAC for the removal of toxic heavy metal pollutants of Cr, Cd and Pb with the percentage removal of 82 to 100. The SEM image also supported the potential of the studied activated carbon for the removal of toxic heavy metals. Therefore, *E. camaldulensis* is cheap material with its high adsorptive capacity and thus it would be convenient to use it in industrial wastewater treatment plants.

Acknowledgements

This study was conducted at Mekelle University, Ethiopia and thus all resources used are acknowledged. The authors also thank Mr Alem Halefom, Chemistry Department, Mekelle University for his kind help in sample preparation; Prof. Bart Van Der Bruggen for adsorbent SEM analysis, KU Leuven, Belgium and Ezana Analytical Laboratory, Ezana Mining Development PLC, Mekelle, Tigray, Ethiopia, for heavy metal analysis.

Funding

The authors received no direct funding for this research.

Competing Interests

The authors declares no competing interests.

Author details

Hirut Gebretsadik¹
 E-mail: hirut2014@gmail.com
 Abraha Gebrekidan²
 E-mail: abrishgk@gmail.com
 Libargachew Demlie²
 E-mail: libarg2007@yahoo.com

¹ Tigray Regional State, Bureau of Agriculture, Mekelle Soil Research Center, QC & QA Head, Mekelle, Tigray, Ethiopia.

² Department of Chemistry, College of Natural and Computational Sciences, Mekelle University, P.O. Box 231, Mekelle, Ethiopia.

Cover Image

Source: Author.

Citation information

Cite this article as: Removal of heavy metals from aqueous solutions using *Eucalyptus Camaldulensis*: An alternate low cost adsorbent, Hirut Gebretsadik, Abraha Gebrekidan & Libargachew Demlie, *Cogent Chemistry* (2020), 6: 1720892.

References

- Agbozu, I. E., & Emoruwa, F. O. (2014). Batch adsorption of heavy metals (Cu, Pb, Fe, Cr and Cd) from aqueous solutions using coconut husk. *African Journal of Environmental Sciences and Technology*, 8(4), 239–246.
- Ahmed, R., Yamin, T., Ansari, M. S., & Hasany, S. M. (2006). Sorption behavior of lead (II) ions from aqueous solution onto Haro river sand. *Adsorption Science Technology*, 24(6), 475–486. doi:10.1260/026361706780154400
- Al Duri, B. (1995). *Adsorption modeling and mass transfer, use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Aloko, D. F., & Afolabi, E. A. (2007). Titanium dioxide as a cathode material in a dry cell. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technology*, 11, 97–108.
- Amin, N. M., Kaneco, S., Kitagawa, T., Begum, A., Katsumata, H., Suzuki, T., & Ohta, K. (2006). Removal of arsenic in aqueous solutions by adsorption onto waste rice husk. *Indian Journal of Environmental Protection*, 45(24), 8105–8110.
- Ayranci, E., & Hoda, N. (2005). Adsorption Kinetics and Isotherms of Pesticides onto Activated Carbon-Cloth. *Journal of Chemosphere*, 60(11), 1600–1607. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.02.040
- Bansal, M., Singh, D., & Garg, V. K. (2009). A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons. *Journal of Hazardous. Materials*, 171(1–3), 83–92. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.124
- Barkat, M., Nibou, D., Chegrouche, S., & Mellah, A. (2009). Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions. *Chemical Engineering and Processing*, 48(1), 38–47. doi:10.1016/j.cep.2007.10.004
- Çalimli, M. H., Demirbaş, Ö., Aygün, A., Alma, M. H., Nas, M. S., Khan, A., ... Şen, F. (2019). Equilibrium, kinetics and thermodynamics of bovine serum albumin from carbon-based materials obtained from food wastes. *BioNanoScience*, 9(3), 692–701. doi:10.1007/s12668-019-00633-z
- Demirbaş, Ö., Çalimli, M., Demirkan, B., Alma, M., Salih Nas, M., Khan, A., ... Şen, F. (2019a). The kinetic parameters of adsorption of enzymes using carbon-based materials obtained from different food wastes. *BioNanoScience*, 9(3), 749–757. doi:10.1007/s12668-019-00635-x
- Demirbaş, Ö., Çalimli, M. H., Demirkan, B., Alma, M. H., Nas, M. S., Khan, A., ... Şen, F. (2019b). Thermodynamics, kinetics, and adsorption properties of biomolecules onto carbon-based materials obtained from food wastes. *BioNanoScience*, 9, 672–682. doi:10.1007/s12668-019-00628-w
- El Nemr, A., Khaled, A., Abdelwahab, O., & El-Sikaily, A. (2008). Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed. *Journal of Hazardous Material*, 152(1), 263–275. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.091
- Eltayeb, N., & Khan, A. (2019). Design and preparation of a new and novel nanocomposite with CNTs and its sensor applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(2), 2238–2246. doi:10.1016/j.jmrt.2019.03.002
- Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385–471.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. doi:10.1016/j.jenvman.2010.11.011
- Galal-Gorchev, H., Ozolins, G., & Bonnefoy, X. (1993). Revision of the WHO guidelines for drinking water quality. *Annali dell'Istituto Superiore Di Sanità*, 29(2), 335–345. ISSN: 00212571.
- Ghodbane, I., & Hamdaoui, O. (2008). Removal of mercury (II) from aqueous media using eucalyptus bark: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2–3), 309–310. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.02.116
- Isloor, A. M., Chandrashekhhar Nayak, M., Inamuddin, Prabhu, B., Ismail, N., Ismail, A. F., & Asiri, A. M. (2019). Novel polyphenylsulfone (PPSU)/nano tin oxide (SnO₂) mixed matrix ultrafiltration hollow fiber membranes: Fabrication, characterization and toxic dyes removal from aqueous solutions. *Reactive and Functional Polymers*, 139, 170–180. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2019.02.015
- Khan, A., Asiri, A., Khan, A., Abdul Rub, M., Azum, N., Rahman, M., ... Ab Ghani, S. (2013). Sol-gel synthesis and characterization of conducting polythiophene/tin phosphate nano tetrapod composite cation-exchanger and its application as Hg(II) selective membrane electrode. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 65(2), 160–169. doi:10.1007/s10971-012-2920-6
- Khan, A., Asiri, A., ParwazKhan, A., AbdulRub, M., Azum, N., Rahman, M., ... Qusti, A. (2014). Dual nature, self oxidized poly(o-anisidine) functionalized multiwall carbon nanotubes composite: Preparation, thermal and electrical studies. *Composites Part B: Engineering*, 58, 451–456. doi:10.1016/j.compositesb.2013.10.059
- Khan, A., Khan, A., Rahman, M., & Asiri, A. (2016). High-performance polyaniline/vanadyl phosphate (PANI-VOPO₄) nanocomposite sheets prepared by the exfoliation/intercalation method for sensing applications. *European Polymer Journal*, 75, 388–398. doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.01.003

- Khan, A., Parwaz Khan, A., Khan, I., Oves, M., Khan, S., Asiri, A., ... Facchetti, A. (2019). Facial synthesis of highly active polymer vanadium molybdate nanocomposite: Improved thermoelectric and antimicrobial studies. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 13, 148–155. doi:10.1016/j.jpcs.2019.03.022
- Khan, A. A., & Khan, A. (2010). Ion-exchange studies on poly-o-anisidine Sn(IV) phosphate nanocomposite and its application as Cd(II) ion-selective membrane electrode. *Central European Journal of Chemistry*, 8, 396–408.
- Khan Ali, A., Habiba, U., & Khan, A. (2009). Synthesis, characterization and electrical conductivity measurement studies of poly-o-anisidine Sn(IV) phosphate [POASn(IV)P] nano-composite cation-exchange material. *Materials Science and Engineering: B*, 158(1–3), 92–97. doi:10.1016/j.mseb.2009.01.024
- Khan, M., Khan, A., Asiri, A., & Sirajuddin, V. (2018). Transport and surface charge density of univalent ion of polyvinyl chloride-based barium tungstate ion-exchange composite membrane for industrial separation of wastewater. *Journal of Industrial Textiles*, 49(5), 584–596. doi:10.1177/1528083718791344
- Kolangare, I. M., Isloor, A. M., Asiri, A. M., & Ismail, A. F. (2019). Improved desalination by polyamide membranes containing hydrophilic glutamine and glycine. *Environmental Chemistry Letter*, 17, 1053–1059. doi:10.1007/s10311-018-00825-1
- Kumar, M., RaoT, S., Isloor, A. M., Ibrahim, G. P. S., Inamuddin, Ismail, N., ... Asiri, A. M. (2019). Use of cellulose acetate/polyphenylsulfone derivatives to fabricate ultrafiltration hollow fiber membranes for the removal of arsenic from drinking water. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 715–727. doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.02.017
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of American Chemical Society*, 38(11), 2221–2295. doi:10.1021/ja02268a002
- Langmuir, I. (1918). the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., & Abali, Y. (2006). Cr (VI) adsorption by waste acorn of *Quercus Ithaburensis* in fixed beds: Prediction of breakthrough curves. *Chemical Engineering Journal*, 119(1), 61–68. doi:10.1016/j.cej.2006.01.019
- McKay, G., Blair, H. S., & Gardner, J. R. (1982). Adsorption of dyes on chitin I Equilibrium studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 27(8), 3043–3057. doi:10.1002/app.1982.070270827
- Metcalf and Eddy. (2003). *Wastewater engineering: Treatment and reuse*. New York, NY: McGraw-Hill.
- Mohanah, D., Pittmanjr, C. U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P. H., ... Gong, H. (2007). Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid Interface Sciences*, 310(1), 57–73. doi:10.1016/j.jcis.2007.01.020
- Okieimen, F. E., & Onyenkpa, V. U. (1989). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions with melon (*Citrullus vulgaris*) seed husks. *Biological Wastes*, 29(1), 11–16. doi:10.1016/0269-7483(89)90099-2
- Rangrez, T., Inamuddin, Mu, N., & Ali, H. (2015). Synthesis and characterisation of poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT: PSS) Zr(IV) monothiophosphate composite cation exchanger: Analytical application in the selective separation of lead metal ions. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95(6), 556–568. doi:10.1080/03067319.2015.1036863
- Rawat, N. S., Ranjana, P. K., & Singh, D. (1993). Characteristic adsorption of aqueous lead (II) on bituminous coal. *Indian Journal of Environmental Protection*, 13(3), 193–197.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D. (2003). *Wastewater engineering: Treatment and reuse*. New York, NY: Metcalf and Eddy Inc., McGraw-Hill.
- Yahaya, N. K. E. M., Abustan, I., Muhamed, P. M., Bello, O. S., & Ahmad, M. A. (2011). Fixed-bed column study for Cu (II) removal from aqueous solutions using rice husk based activated carbon. *International Journal of Engineering & Technology*, 11(1), 248–252.

Full Length Research Paper

Batch adsorption of heavy metals (Cu, Pb, Fe, Cr and Cd) from aqueous solutions using coconut husk

I. E. Agbozu* and F. O. Emoruwa

Department of Environmental Science, Federal University of Petroleum Resources, P.M.B. 1221, Effurun, Nigeria.

Received 22 August, 2013; Accepted 1 April, 2014

This study was carried out to evaluate the efficiency of metals (Cu, Fe, Pb, Cr and Cd) removal from mixed metal ions solution using coconut husk as adsorbent. The effects of varying contact time, initial metal ion concentration, adsorbent dose and pH on adsorption process of these metals were studied using synthetically prepared wastewater. The percentage removal of metals increased with increasing weight (0.4-1.2 g) in 50 ml of adsorbent dose and the observed trend was: Cr>Cu>Pb>Fe>Cd. The adsorption efficiency increased with increasing initial metal ion concentration (0.3-0.9 mg/l) and the observed trend was: Cr>Cu>Cd>Fe>Pb. Similarly, percentage removal of metal ions increased with increasing pH of the mixed metal ions solution (pH values of 2, 6 and 10). The observed trend of percentage adsorption of metals by varying pH was: Cd>Fe>Cr>Cu>Pb. The effect of contact time on the adsorption efficiency at different time intervals of 20, 40 and 60 min in mixed metal ions solution showed that the removal of tested metals was rapidly achieved during a short interval of 20 min. Generally, the study showed that coconut husk (a waste material) is a viable material for removal of metals from waste water as the percentage adsorbed varies from 95.2-98.8, 91.1-99.3 and 75.0-98.5% for Cd, Cr and Cu, respectively while the percentage removal of Fe and Pb from the waste water varies from 84.9-97.0 and 81.1-98.7%, respectively. Isothermal studies showed that the experimental data are best fitted on Langmuir model.

Key words: Batch adsorption, heavy metals, wastewater, coconut husk.

INTRODUCTION

Increased use of metals and chemicals in process industries has resulted in generation of large quantities of effluent that contain high level of toxic heavy metals and their presence pose environmental-disposal problems due to their non-degradable and persistence nature. Unlike organic pollutants, the majority of which are susceptible to biological degradation, heavy metal ions do not degrade into harmless end products (Gupta et al.,

2001). The presence of heavy metal ions is a major concern due to their toxicity to many life forms. Heavy metal contamination exists in aqueous wastes stream of many industries, such as metal plating, mining operations, tanneries, chloralkali, radiator manufacturing, smelting, alloy industries and storage batteries industries, etc. (Goyal and Ahluwalia, 2007; Olayinka et al., 2007, 2009; Kadirvelu et al., 2001). Treatment processes for

*Corresponding author. E-mail: iwekumo@yahoo.co.uk. Tel: +234 8034526708.

Author(s) agree that this article remain permanently open access under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

heavy metal removal from wastewater include: precipitation, membrane filtration, ion exchange, adsorption and coprecipitation/adsorption. The removal of toxic heavy metal contaminants from aqueous waste streams is currently one of the most important environmental issues being investigated (Igwe et al., 2005; Mondal, 2009; Suthipong and Siranee, 2009). Studies on the treatment of effluent bearing heavy metals have revealed adsorption to be a highly effective technique for the removal of heavy metal from waste stream and activated carbon has been widely used as an adsorbent (Chand et al., 1994). Despite its extensive use in the water and wastewater treatment industries, activated carbon remains an expensive material (Abdel-Ghani and El-Chaghaby, 2009).

Adsorption on low cost-adsorbent for removal of toxic metals from wastewater has been investigated extensively. These materials include thioglycolic acid modified oil-palm (Akaninwor et al., 2007), wild cocoyam biomass (Horsfall and Spiff, 2004), brewery biomass (Kim et al., 2005), sodium hydroxide modified Lalang (*Imperata cylindrica*) and leaf powder (Hanafiah et al., 2006). Recently, efforts have been made to use cheap and available agricultural wastes such as coconut shell, orange peel, rice husk, peanut husk and sawdust as adsorbents (Vaishnav et al., 2012) to remove heavy metals from wastewater (Abia and Igwe, 2005).

The use of the coconut shell as a biosorbent material presents strong potential due to its high content of lignin of about 35-45%, and cellulose of about 23-43% (Carrijo et al., 2002). As a result of its low cost, powder of coconut shell- *Cocos nucifera* is an attractive and inexpensive option for the biosorption removal of dissolved metals. Various metal-binding mechanisms are thought to be involved in the biosorption process including ion exchange, surface adsorption, chemisorption, complexation and adsorption-complexation (Pino, 2005; Matheickal et al., 1999).

Coconut shell is a material composed of several constituents, among them lignin acid and cellulose bear various polar functional groups including carboxylic and phenolic acid groups which can be involved in metal binding (Matheickal et al., 1999; Ting et al., 1991). The cellulose and lignin are biopolymers admittedly to be associated to the removal of heavy metals (Gaballah and Kilbertus, 1994; Gaballah et al., 1997; Hunt, 1986). Adsorption on low cost-adsorbent for removal of toxic metals from wastewater has been investigated extensively. These materials include thioglycolic acid modified oil-palm (Akaninwor et al., 2007), wild cocoyam biomass (Horsfall and Spiff, 2004), brewery biomass (Kim et al., 2005), sodium hydroxide modified Lalang (*Imperata cylindrica*) and leaf powder (Hanafiah et al., 2006).

However, these studies did not involve batch adsorption process but rather single adsorption of metal ions from their aqueous solutions, although study carried

out by Abdel-Ghani and El-Chaghaby (2009) involved batch adsorption process.

In this study, the use of unmodified coconut husk in the removal of metal ions from aqueous solutions through batch adsorption studies was investigated. Coconut husk which is generally considered as a waste is abundant in Nigeria and has a high sorption capacity due to its high tannin content. This study involved the examination of four variables such as pH of the solution, metal ion concentration, contact time and adsorbent loading on the removal of Cu(II), Fe(II), Cd(III), Cr(III) and Pb(II) ions from aqueous solutions, simultaneously.

MATERIALS AND METHODS

Adsorbent

Coconut (*C. nucifera*) shell/husk were collected from Abusoro at Okitipupa Local Government Area of Ondo State, Nigeria; sun dried for about 2-5 days before being ground into fine particles using the manual grinding machine and sieved with sifter to obtain 120 mm (micrometer mesh) finer dust particles. The finer dust particles were treated with 0.1 M HCl and was later re-introduced into an oven at a temperature of 30°C for 30 min and then preserved in a sample container for future use.

The concentrations of Cu, Cd, Fe, Cr and Pb ions in the adsorbent were determined by placing 5 g of the adsorbent in 50 ml de-ionized water for 50 min in a 50 cm long and 2 cm diameter glass column. Aliquot portions of the eluate from the pre-treatment of the organic waste were carefully decanted into 50 ml plastic bottles and analyzed for the heavy metals using Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) GBC Scientific with oxy-acetylene flame at temperature of about 2500°C.

Adsorption technique

A glass column was fitted with cotton wool and held firmly in a vertical position with the aid of a clamp fixed at one end to a retort stand as illustrated in Figure 1. Atmospheric pressure helped to push the sample through the organic material.

Adsorption experiment was done by measuring 50 ml of the wastewater sample and poured into a 100 ml conical flask. 5 g of the pre-treated fine particle coconut husk was added to the wastewater.

Adsorbates

The solutions of Cu, Cd, Fe, Cr and Pb metal ions were prepared from analytical grade $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Cd}(\text{SO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ respectively from BDH Chemicals Ltd, Pool England. 30 mg/L aqueous solutions (stock solutions) of these salts were prepared with de-ionized water in 250 ml volumetric flask and these stock solutions were diluted with de-ionized water to obtain the working standard solutions.

In each set of experiment, the effect of one factor was evaluated by varying this factor while keeping all other factors constants.

Adsorption experiments

Batch adsorption process was carried out at laboratory room temperature. The different factors affecting adsorption process of

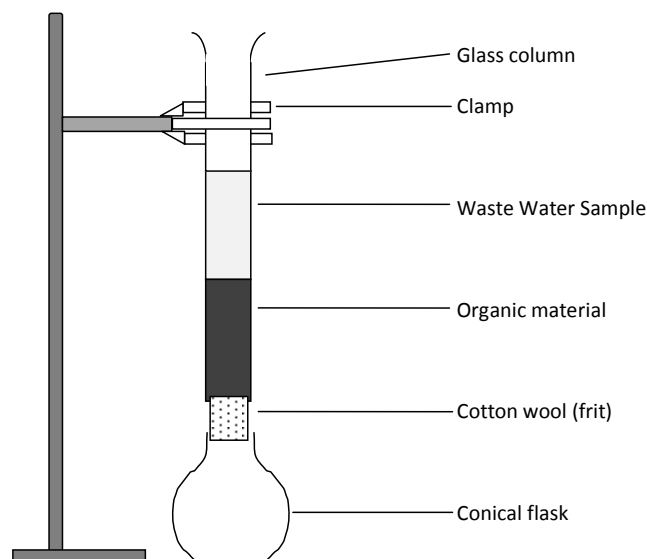


Figure 1. Sketch diagram of experimental set-up.

the metal ions under study (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} and Cd^{2+}) such as contact time, concentration, adsorbent dose and pH have been studied using synthetically prepared wastewater. The sorption capacity q_e mg/g and removal efficiency Q were obtained according to the Equations 1 and 2, respectively:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (1)$$

$$Q = \frac{(C_o - C_e) \times 100\%}{C_o} \quad (2)$$

Where V is the volume of the solution, W is the amount of adsorbent, C_o and C_e are the initial and concentration of the solution after adsorption in mg/l.

Statistical analysis

The relationship between pairs of metal adsorption at the various variables was tested using Pearson Moment Correlation Coefficient. All statistical analyses were tested using SPSS 21.00 with significance based on 95% confidence level (Ogbeibu, 2005).

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of adsorbent dosing

The availability and accessibility of adsorption site is controlled by adsorbent dosage (Rafeah et al., 2009). The effect of mass of adsorbent loading on heavy metal removal using coconut husk was investigated by varying adsorbent loading weight from 0.4 to 1.2 g per 50 ml of mixed metal ions solutions (Appendix 1). The effect of coconut husk weight is graphically presented in Figure 2. It can easily be inferred that the percentage removal of metal ions increased with increasing weight of coconut

husk. This is due to the greater availability of the exchangeable sites or surface area at higher dose of the adsorbent. This result is in agreement with previous studies on many other adsorbents (Bin et al., 2001; Ajmal et al., 1998; Abdel-Ghani and El-Chaghaby, 2009). The observed trend of percentage removal of metal ions was: $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Fe} > \text{Cd}$. Furthermore, the P -values of 0.058 and 0.090 at 95% confidence level ($P > 0.05$) shows statistically that there was no significant correlation in adsorption pattern between Cu and Cd and that of Cu and Fe. However, there exist significant correlation in adsorption pattern between Cu and Cr and that of Cu and Pb, since $P < 0.05$ at 95% confidence level. Similarly, there exist a significant correlation between the pairs of Cd and Fe ($P < 0.05$) and that of Cd and Pb ($P < 0.05$) at 95% confidence level. The same trend was observed statistically between the pairs of Fe and Cr ($P < 0.05$) and Fe and Pb ($P < 0.05$). However, there was no significant correlation statistically between the adsorption pattern of Cr and Pb at 95% confidence level ($P > 0.05$).

Effect of concentration on adsorption of the metal ions

The effect of initial metal concentration on the adsorption efficiency of coconut husk is shown in Figure 3. Adsorption experiments were carried out at different initial metal ion concentrations of 0.03, 0.06 and 0.09 mg/l in mixed metal ions solution (Appendix 2). The adsorption efficiency increased with increasing initial metal ion concentration. This result is in accordance with the work of Okieimen and Onyenkpa (2000). It is generally expected that as the concentration of the adsorbate increases the metal ions removed should increase. It is believed that increase in concentration of the adsorbate bring about increase in competition of adsorbate molecule for few available binding sites on the surface of the adsorbent hence increase in the amount of metal ions removed. The observed trend of percentage removal of metal ions was: $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Pb}$. The P -values of 0.041 and 0.018 at 95% confidence level ($P > 0.05$) shows statistically that there was significant correlation in adsorption pattern between Cu and Cd and that of Cu and Cr. However, there was no significant correlation in adsorption pattern between Cu and Fe ($P < 0.05$). Cd shows statistically that there was significant correlation in the adsorption pattern with the rest metals (Cu, Fe, Cr and Pb) as their $P < 0.05$. Fe also shows statistically significant correlation with Pb ($P < 0.05$) at 95% confidence level.

Effect of hydrogen ion concentration

The pH adsorption edges of the constant concentration for Cu, Cd, Fe, Cr and Pb for coconut husk are shown in Figure 4. All experiments were carried out in the pH

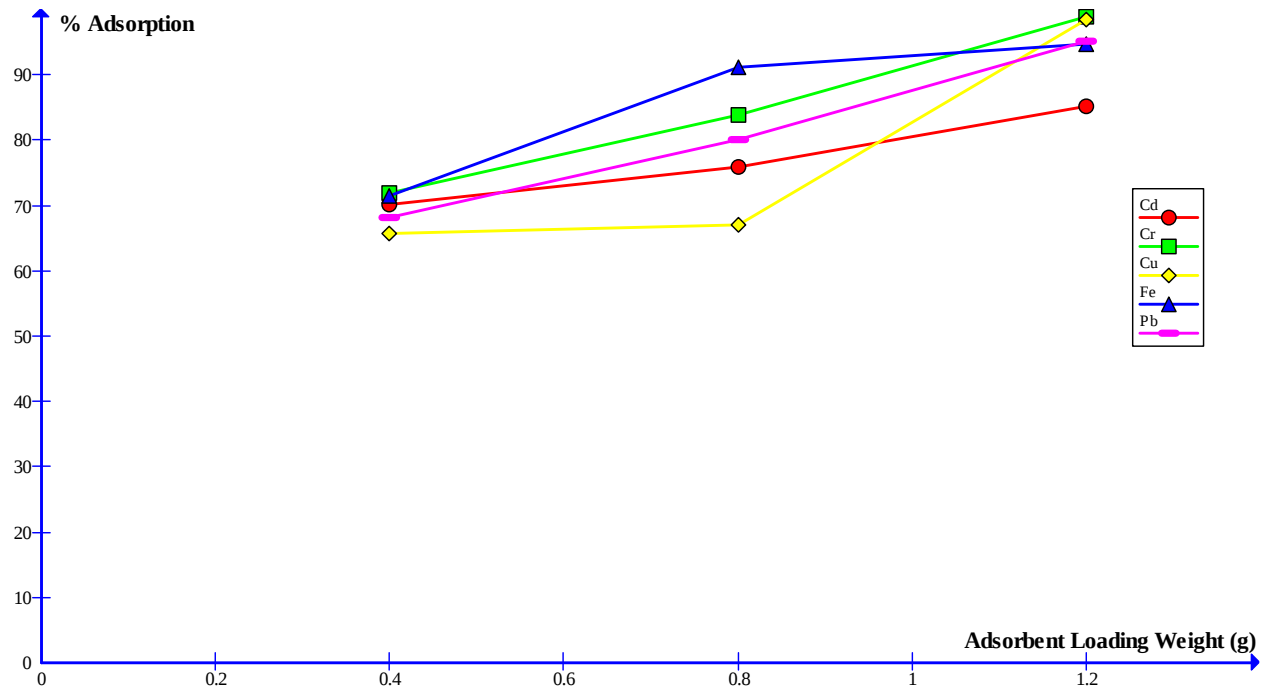


Figure 2. Effect of coconut loading weight on metal ion adsorption in a mixed metal ion solution.

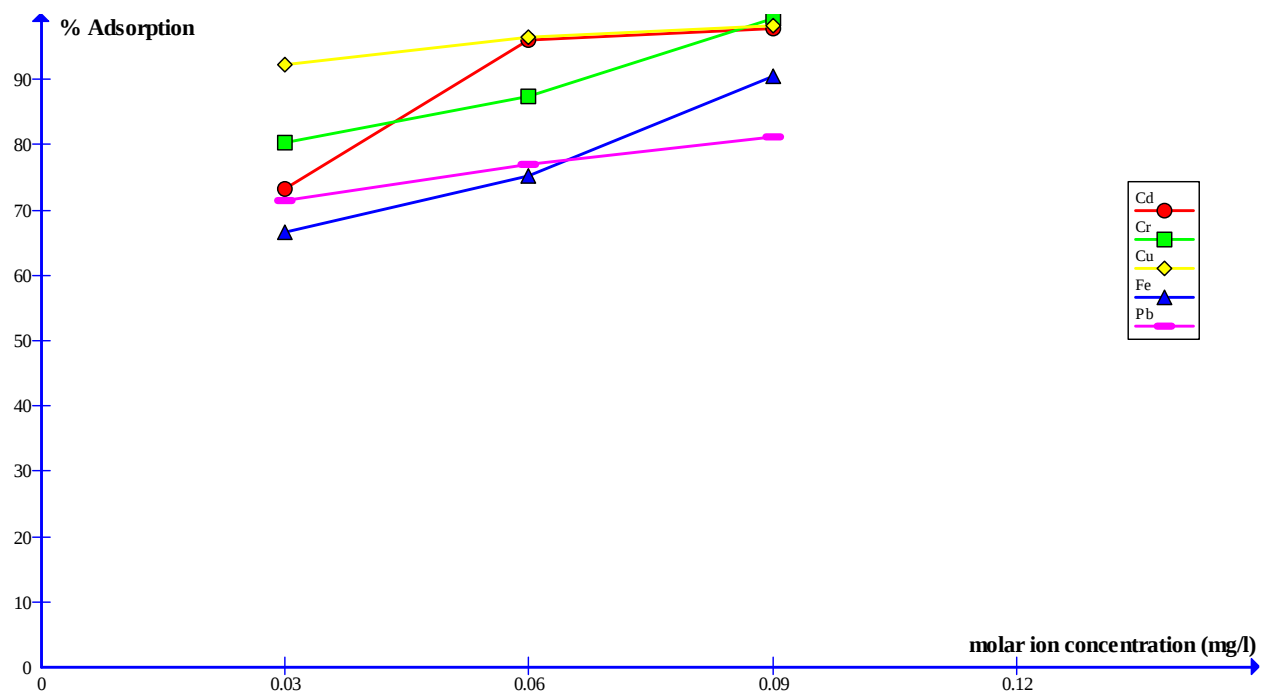


Figure 3. Effect of variation in initial metal ions concentration on adsorption using coconut husk.

values of 2, 6 and 10 (Appendix 3) where chemical precipitation is almost avoided, so that metal removal could be related to the adsorption process (Abdel-Ghani and El-Chaghaby, 2009).

The susceptibility of the system pH changes may be attributed to the nature of the ions in solution and the nature of the adsorbent used. The lower the pH, the more H^+ ions competing with the metal ions for adsorption

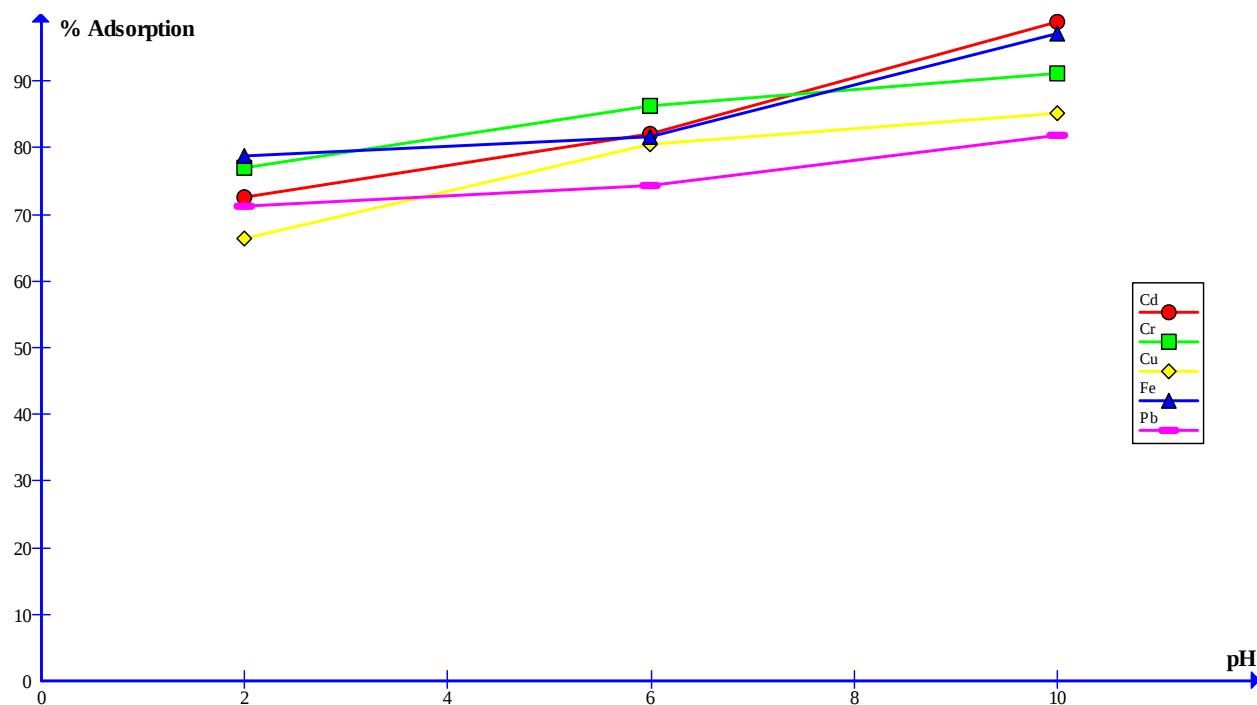


Figure 4. Effect of hydrogen ion concentration (pH) on metal ions adsorption.

sites, thus reducing their adsorption. On the other hand, the higher the pH, the less the H^+ ions competing with metal ions for adsorption sites, thus increasing their adsorption, which explains the obtained results in Figure 4. The observed trend of percentage adsorption of metal ions was: $Cd > Fe > Cr > Cu > Pb$. Furthermore, the $P < 0.05$ at 95% confidence level shows statistically that there was significant correlation in adsorption pattern between Cu and Cd; Cu and Fe; and Cu and Pb, respectively. Similar trend of adsorption pattern statistically was observed between Cd and Cr ($P < 0.05$) and Cd and Pb ($P < 0.05$).

Effect of contact time

The effect of contact time on the adsorption efficiency is shown in Figure 5. Adsorption experiments were carried out at different time intervals: 20, 40 and 60 min in mixed metal ions (Appendix 4). It was observed that removal of tested metals was rapidly achieved, within a short period of 20 min. Adsorption of Cd and Cr ions attained maximum within 20 min while that of Cu was within 40 min. Adsorption of Fe and Pb increases with increase in contact time. Generally, the observed trend of metal removal was: $Pb > Cu > Cr > Fe > Cd$. Previous results revealed that removal of all tested metals was rapidly removed within a short period of 30 min (Olayinka et al., 2009). The effect of contact time on adsorption process of metal ions from wastewaters were studied by many authors (Dakiky et al., 2002; Saeed et al., 2005; Abdel-

Ghani et al., 2007a; Abdel-Ghani et al., 2007b). The results indicated that the equilibrium time was dependent on the nature of the adsorbent and on metal ions concentration. Furthermore, the $P < 0.05$ at 95% confidence level shows statistically that there was significant correlation in adsorption pattern between Cu and the rest metals (Cd, Fe, Cr and Pb, respectively). Similarly, Cd exhibited statistically significant correlation with Fe ($P < 0.05$) but there was no significant correlation with Pb ($P > 0.05$). However, there exist statistically significant correlation in adsorption pattern between Fe and Cr ($P < 0.05$) and Pb ($P < 0.05$). The $P > 0.05$ shows statistically that there was no significant correlation between the adsorption pattern of Cr and Pb.

Isothermal studies

The analysis of equilibrium data for the adsorption of Cd, Cr, Cu, Fe and Pb on coconut husk was done using the Langmuir and Freundlich isotherm model as shown in Tables 1 and 2, respectively. The extremely high R^2 values provided by the Langmuir isotherm suggest that the data best fitted the Langmuir isotherm given by the equation:

The adsorption capacity of the adsorbent,

$$qe \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{v}{m(C_0 - C_e)} \quad (3)$$

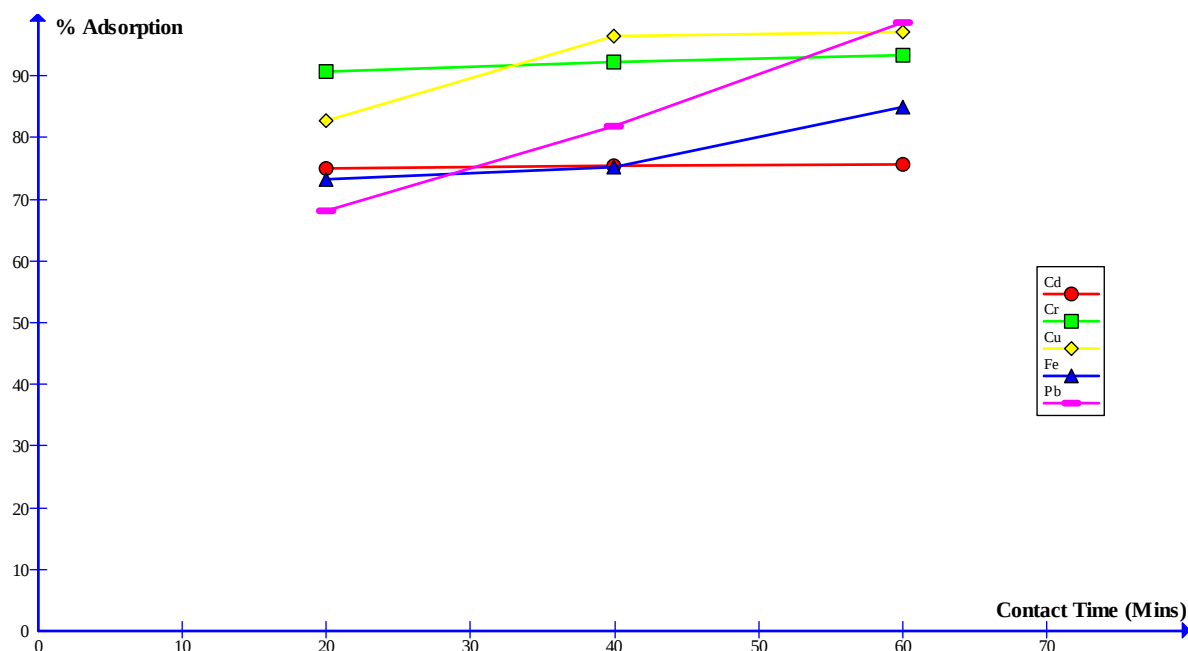


Figure 5. Effect of contact time on metal ions adsorption.

Table 1. Values of Langmuir Isotherm constants for sorption of Cd, Cr, Cu, Fe and Pb metal ions.

Metal ions	$q_{max}(\text{mg/g})$	$K_L (\text{l/mg})$	$R_L=1/(1+K_L C_0)$	R^2 values
Cu	0.00010	786.1	0.041	0.965
Cd	0.00010	610.02	0.051	0.992
Fe	0.00009	118.4	0.22	0.919
Cr	0.00031	1355.00	0.024	0.835
Pb	0.00039	38.44	0.46	0.999

Table 2. Values of Freundlich Isotherm constants for sorption of Cd, Cr, Cu, Fe and Pb metal ions.

Metal ions	$K_F (\text{mg/l})$	$\frac{1}{n}$	N	R^2 values
Cu	4.4E-6	0.810	1.23	0.148
Cd	1.24E-6	1.047	0.96	0.783
Fe	3.7E-7	1.603	0.62	0.346
Cr	2.0E-5	0.585	1.709	0.729
Pb	7.96	2.253	0.44	0.974

Where C_0 (mg/l) and C_e (mg/l) are initial and equilibrium concentration of adsorbate solution respectively.

The Langmuir isotherm equation is written as:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)}$$

4

q_{max} (mg/g) is the maximum adsorption capacity upon

complete saturation of the adsorbent surface, $K_L (\text{dm}^3/\text{g})$ is a constant related to the adsorption/desorption energy.

The equation above can be rearranged to form the Scatchard regression:

$$\frac{q_e}{C_e} = q_{max} K_L - K_L q_e \quad (5)$$

A plot of $\frac{q_e}{C_e}$ versus q_e yields a slope $-K_L$ and intercept $q_{max} K_L$

The isotherm constants were determined from the respective plots, and are presented in Table 1. Regression values (R^2) presented in Table 1; indicate that the adsorption data for Cd, Cr, Cu, Fe and Pb metal ion removal fitted well the Langmuir isotherm.

Conclusion

This study was carried out to evaluate the efficiency of metal removal from mixed metal ions solution using

coconut husk as adsorbent. Contact time, initial metal ion concentration, adsorbent dose and pH as factors that affect adsorption process of metals were studied using synthetically prepared wastewater. The percentage removal of metals increased with increasing weight of coconut husk and the observed trend of percentage removal of metal ions was: $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Fe} > \text{Cd}$. The adsorption efficiency increased with increasing initial metal ion concentration and the observed trend of percentage removal of metal ions was: $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Pb}$, while percentage removal of metal ions increased with increasing pH and the observed trend of percentage adsorption of metal ions was: $\text{Cd} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb}$. The effect of contact time on the adsorption efficiency at different time intervals reveals that the removal of tested metals was rapidly achieved during a short period of 20 min. Generally, the study revealed that coconut husk (a waste material) is a viable material for removal of metals from waste water and therefore could be applied in large scale industrial effluents replete with heavy metals. Isothermal studies showed that the experimental data are best fitted on Langmuir model.

Conflict of Interests

The author(s) have not declared any conflict of interests.

REFERENCES

- Abdel-Ghani NT, El-Chaghaby GA (2009). Simultaneous Removal of Chromium, Copper, Cadmium, and Lead Ions from Aqueous Solution by Adsorption onto Kaolin. *Int. J. Geotechnics Environ.* 1(2):161-171.
- Abdel-Ghani NT, El-Nashar RM, El-Chaghaby GA (2007b). Removal of Cr(III) and Pb(II) from Solution by Adsorption onto *Casuarina Glauna* Tree Leaves. *Electronic J. Environ. Agric. Food Chem.* 7(7):3126-3133.
- Abdel-Ghani NT, Hefny M, El-Chaghaby Gh. AF (2007a). Removal of Lead from Aqueous Solution using Low-cost Abundantly Available Adsorbents. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 4(1):67-73.
- Abia AA, Igwe JC (2005). Sorption Kinetics and Intraparticle Diffusivities of Cd, Pb, and Zn ions on Maize Cob. *J. Biotechnol.* 4(6): 509-512.
- Ajmal M, Khan AH, Ahmed-Sh, Ahmad-A (1998). Role of Sawdust in the Removal of Copper (II) from Industrial Wastes. *Water Res. J.* 32(10): 3085-3091.
- Akaninwor JO, Wage MO, Iba IU (2007). Removal of Iron, Zinc and Magnesium from polluted waste water samples using thioglycolic acid modified oil-palm. *Afr. J. Biochem. Res.* 1(2): 011-013.
- Bin Y, Zhang Y, Shukla A, Shyam SS, Dorris KL (2001). The Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption-Removal of Lead and comparison of its Adsorption with Copper. *J. Hazard. Mater.* 84(1):83-94.
- Carrijo OA, Liz RS, Makishima N (2002). Fiber of green coconut shell as agricultural substratum. *Braz. Hortic.* 20:533-535 (in Portuguese)
- Chand S, Aggarwal VK, Kumar P (1994). Removal of Hexavalent Chromium from the Wastewater by Adsorption. *Indian J. Environ. Health* 36(3):151-158 pp.
- Dakiky M, Khamis M, Manassra A, Mer'eb M (2002). Selective Adsorption of Chromium (VI) in Industrial Wastewater using Low-cost Abundantly Available Adsorbents. *Adv. Environ. Res.* 6(4):533-540.
- Gaballah I, Gey D, Allain E, Kilbertus G, Thauront J (1997). Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks. *Metallurgical and Materials Transactions B* 28B,13-23.
- Gaballah I, Kilbertus G (1994). Elimination of As, Hg and Zn from synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. In: Misra, M. (Ed.), *Separation Process: Heavy Metals, Ions and Minerals*. The Minerals, Metals & Materials Society.
- Goyal D, Ahluwalia S. S (2007). Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Biores. Technol.* 98:2243-2257.
- Gupta VK, Gupta M, Sharma S (2001). Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solution using red mud - an aluminum industry waste. *Water Res.* 35(5):1125-1134.
- Hanafiah MAK, Ibrahim SC, Yahaya MZA (2006). Equilibrium adsorption study of lead ions onto sodium hydroxide modified Lalang (*Imperata cylindrica*) leaf powder. *J. Appl. Sci. Res.* 2:1169-1174.
- Horsfall M (Jnr), Ayebaemi IS (2004). Studies on the effect of pH on the sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by *Caladium bicolor* (Wild cocoyam) biomass. *Environ. Biotechnol.* 7(3):1-11.
- Hunt S (1986). Diversity of biopolymer structure and its potential for ion binding applications. In: Eccles, H., Hunt, S. (Eds.), *Immobilization of Ions by Bio-sorption*. Ellis Horwood Limited Publishers.
- Igwe JC, Ogunewe DN, Abia AA (2005). Competitive adsorption of Zn (II), Cd (II) and Pb(II) ions from aqueous and non-aqueous solution by maize cob and husk. *Afr. J. Biotechnol.* 4(10): 1113-1116.
- Kadirvelu K, Thamaraiselvi K, Namasivayam C (2001). Removal of Heavy Metal from Industrial Wastewaters by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from an Agricultural Solid Waste. *Bioresour. Technol.* 76: 63-65.
- Kim TY, Park SK, Cho SY, Kim HB, Kang Y, Kim SD, Kim SJ (2005). Adsorption of heavy metals by brewery biomass. *Korean J. Chem. Eng.* 22(1): 91-98.
- Matheickal JT, Yu Q, Woodburn GM (1999). Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*. *Water Res.* 33:335-342.
- Mondal MK (2009). Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using activated tea waste: Adsorption on a fixed-bed column. *J. Environ. Manage.* 90: 3266-3271.
- Ogbeibu AE (2005). *Biostatics- A Practical Approach to Research and Data Handling*. Mindex Publishing Company Limited, Nigeria. pp. 139-141.
- Okieimen FE, Onyenkpa VU (2000). Binding of Cadmium, Copper, Lead and Nickel ions with Melon (*Citrullus vulgaris*) seed husk. *Biol. Waste* 29: 11-16.
- Olayinka KO, Alo BI, Adu T (2007). Sorption of heavy metals from electroplating effluents by low-cost adsorbents II: Use of waste tea, Coconut shell and Coconut husk. *J. Appl. Sci.* 7(16): 2307-2313.
- Olayinka KO, Oyediji OA, Oyeyiola OA (2009). Removal of chromium and nickel ions from aqueous solution by adsorption on modified coconut husk. *Afr. J. Environ. Sci. Technol.* 3(10): 286-293.
- Pino GH (2005). Biosorption of heavy metals using powder of greencoconut shell. Master's Degree Dissertation. Catholic University of Rio de Janeiro, Brazil (in Portuguese).
- Rafeah W, Zainab N, Veronica U (2009). Removal of Mercury, Lead and Copper from aqueous solution by activated carbon of Palm Oil Empty Fruit Bunch. *World Appl. Sci. J.* 5:84-91.
- Saeed A, Igbal M, Akhtar MW (2005). Removal and Recovery of Lead(II) from Single and Multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) Solutions by Crop Milling Waste (Black Gram Husk). *J. Hazard. Mater.* 117(1):65-73.
- Suthipong S, Siranee S (2009). Utilization of pulp and paper industrial wastes to remove heavy metals from metal finishing wastewater. *J. Environ. Manage.* 90: 3283-3289.
- Ting YP, Prince IG, Lawson F (1991). Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: II. Multi-ion situation. *Biotechnol. Bioeng.* 37:445-455.
- Vaishnav V, Daga K, Chandra S, Lal M (2012). Adsorption Studies of Zn (II) ions from Wastewater using *Calotropis procera* as an Adsorbent. *Res. J. Recent Sci.* 1:160-165.

Appendix 1. Percentage removal (%) of metal ion from synthetic wastewater by varying adsorption weight.

Metals	Cu	Cd	Fe	Cr	Pb
0.4 g	65.80	70.03	71.47	71.83	68.10
0.8 g	67.03	75.97	91.13	83.77	80.03
1.2 g	98.53	85.17	94.70	98.93	95.20

Appendix 2. Percentage removal (%) of metal ion from synthetic wastewater by varying molar concentration.

Metals	Cu	Cd	Fe	Cr	Pb
0.03 M	92.27	73.27	66.63	80.37	71.40
0.06 M	96.47	96.07	75.23	87.43	77.03
0.09 M	98.33	97.83	90.47	99.30	81.10

Appendix 3. Percentage removal (%) of metal ion from synthetic wastewater by varying pH.

Metals	Cu	Cd	Fe	Cr	Pb
pH 2	66.40	72.53	78.70	77.03	71.17
pH 6	80.47	82.03	84.93	86.37	74.43
pH 10	85.13	98.83	97.03	91.10	81.90

Appendix 4. Percentage removal (%) of metal ion from synthetic wastewater by varying contact time.

Metals	Cu	Cd	Fe	Cr	Pb
20 Min	82.77	74.90	73.30	90.73	68.17
40 Min	96.57	75.50	75.30	92.23	81.90
60 Min	97.10	75.60	84.93	93.27	98.67