

Chapitre III

PROCESSUS D'ADSORPTION

III. PROCESSUS D'ADSORPTION

III.1 Définition :

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [1].

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimiques ou physiques et on parle alors de chimisorption et physisorption [2].

III.2. Principe de l'adsorption

Fantana et Scheele [3] ont découvert le phénomène d'adsorption en 1711. Ce phénomène rend compte de la "fixation" de molécules gazeuses (espèce adsorbable) à la surface d'un solide (adsorbant) sous l'effet de forces d'interaction entre les deux composés. Ce phénomène exothermique met en jeu deux types d'interaction :

Les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) et les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées).

En 1881, Kayser [4] introduit la notion d'adsorption pour rendre compte de la condensation des gaz sur des surfaces "libres" (externe et interne) et la différencier de l'absorption qui se rapporte à la propriété qu'ont les solides et les liquides de retenir certains liquides ou gaz dans la totalité de leur volume. En 1909, McBain propose d'utiliser le terme "sorption" pour englober les deux phénomènes [5] mais cette dénomination n'a jamais fait l'unanimité. Le plus souvent, le terme d'adsorption est utilisé pour désigner à la fois la condensation capillaire dans les pores et la condensation sur la surface externe.

Selon la nature des forces d'interaction mises en jeu au cours de l'accumulation des molécules de gaz à la surface du solide, l'adsorption peut être qualifiée de chimique ou physique [6, 7].

III.3. Différents types d'adsorption

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas proviennent d'une instauration. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse. Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liants qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible distinguer deux types d'adsorption :

- ❖ Adsorption chimique (chimisorption).
- ❖ Adsorption physique (physisorption).

III.3.1. Adsorption chimique

La chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mol et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. C'est par exemple le cas pour le charbon actif ou le dioxyde de titane. La couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est plus lent très sensible à la température : elle nécessite pour la désorption des gaz une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. On a affaire au phénomène d'adsorption chimique ou adsorption activée. On parle aussi de complexation de surface (figure III-1), 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. L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant [8].

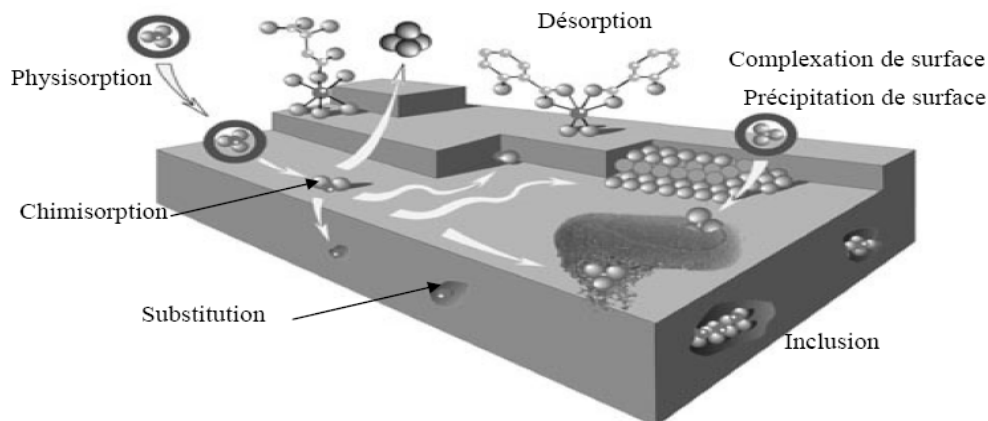


Figure III-1. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide

III.3.2. Adsorption physique

Adsorption physique (ou physisorption) : Ce type d'adsorption est dû aux liaisons de type «van der Waals», lesquelles prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaire entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles, sans modification des charges chimiques. L'adsorption s'effectue en monocouches et multicouches, elle est due à des faibles énergies mises en jeu : de l'ordre de quelques kcal/mol (2 à 6 kcal/mol).

Une élévation de la température ou une diminution de la pression peut désorber les molécules fixées : Le phénomène est réversible [9].

Le tableau III-1 résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau III-1. Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [9].

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque kcal/mol	Quelque dizaine de kcal/mol
Nature de liaison	van der Waals	Covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

III.4. Chaleur d'adsorption [10]

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbée. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peut être mesurées par les techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures.

III.5. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible [11].

Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide d'ailleurs, peut être divisé en trois étapes :

- Le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.
- Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.
- L'adsorption proprement dite, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption en faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption.

III.6. Nature du mode d'adsorption

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont [10, 11] :

- Liaison de London -Van der Waals ;
- Liaison ionique ;
- Liaison hydrogène ;
- Liaison covalente ;
- Liaison par transfert de charge ;

III.7. Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons [12] :

III.7.1. La concentration

Pour les faibles concentrations de produit dissous, on observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des solutions de concentration élevée; on observe fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum puis décroît pour devenir négative [11].

III.7.2. Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide, un exemple sur l'adsorption des gaz, c'est la purification de l'air renfermant un gaz toxique par passage au travers d'une cartouche de masque à gaz ne dure qu'une fraction de seconde.

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité, par chauffage, on accroît la vitesse. C'est une des raisons pour les quelles on effectue à température élevée la décoloration de solutions par adsorbants solides.

III.7.3. Nature de l'adsorbant

Etant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide à, en général, des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Dans ce dernier cas, une grande capacité d'adsorption est liée à une surface interne très développée, et le diamètre des capillaires qui engendrent cette surface doit être juste suffisant pour permettre la pénétration des molécules dans ces capillaires. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent, tout d'abord, par leur surface externe. L'adsorption en volume qui est la plus importante, en phase liquide, l'adsorption a lieu le plus souvent par mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent, il est ensuite séparé par filtration. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée. Le gel de silice, par exemple, est un adsorbant énergique de l'eau et des alcools, le charbon actif, au contraire, est un adsorbant médiocre de l'eau et il est souvent classé comme hydrophobe. La polarité de la surface correspond à l'affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont ainsi appelés « hydrophiles » et les aluminosilicates tels que les zéolithes l'alumine poreuse, le gel de silice sont des exemples d'adsorbants de ce type. D'autre part, les adsorbants non polaires sont, en général, « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, les adsorbants carbonés, sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [12,13].

III.7.4. Nature de l'adsorbat

Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ses solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de

cette substance, dans un solvant donné à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre. Par exemple, on peut vérifier cette règle par l'adsorption de l'iode par du charbon actif, à partir de solution d'iode dans le sulfure de carbone, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. L'adsorption est la même en quantité si le rapport des concentrations dans ces trois solvants est, 4,5 ; 2 ; et 1. C'est-à-dire très voisin du rapport des solubilités dans ces trois solvants ; 4,8 ; 1,8 ; 1.

Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire, toutes choses égales par ailleurs. De même, moins une substance est polaire plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

III.8. Les équilibre d'adsorption

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Ce dernier est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration adsorbée et la concentration en soluté dans la phase fluide [14].

Il existe trois grandes familles de représentation de l'équilibre :

- **Les isothermes:** où l'on porte la masse de soluté (m) –ou le volume de soluté (V) ramené aux conditions standards- adsorbée par l'unité de masse de l'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz dans la phase vapeur à température constante.
- **Les isobares :** qui traduisent les variations de (m) ou (V) en fonction de la température à pression partielle constante de l'adsorbat dans la phase gazeuse.
- **Les isostères :** qui donnent la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse en fonction de la température à masse ou volume adsorbé constant.

III.8.1. Les différentes formes des isothermes d'adsorption

Gilles et coll. (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont lesquels quatre types particuliers sont maintenant employés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [15], ces classes sont représentées sur la figure III-2.

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [16] :

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence de paliers sur les isothermes ;
- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- L'orientation des molécules adsorbées.

❖ **Forme C**

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration [15].

Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [15].

❖ **Forme L**

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [17]. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant [15].

❖ **Forme H**

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très haute. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

❖ **Forme S**

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique ; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [15].

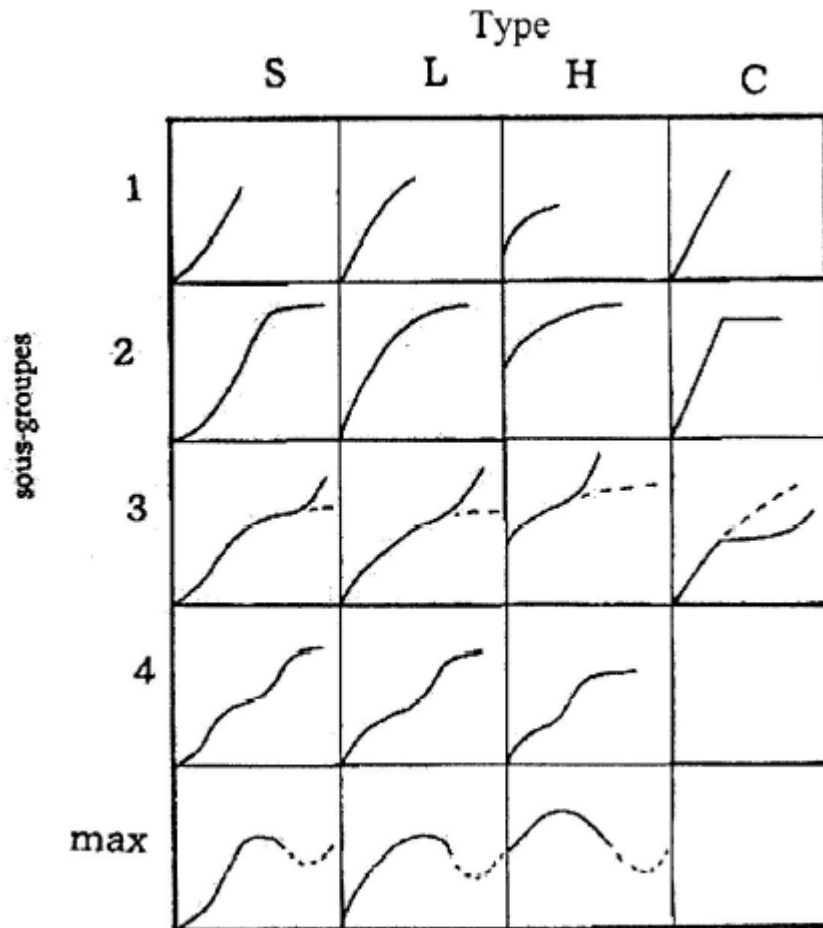


Figure III-2. Classe des isothermes d'après Gilles et Coll [16]

III.8.2. Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs études ont été réalisées pour bien représenter le phénomène d'adsorption et le résultat a montré que les isothermes ont été le plus souvent utilisées. Ces mêmes études ont permis, en 1940, à Brunauer, Emmet & Teller de proposer cinq types d'isothermes qui sont représentées sur la figure III-3 : [9, 18]

❖ Isotherme de type I

Isotherme de Langmuir, faible surface externe, adsorption monocouche à saturation.

❖ Isotherme de type II

Isotherme en S, physisorption, adsorption multicouche sur des solides non (ou peu) poreux. Le point B a été pendant longtemps considéré comme le point où la monocouche est atteinte.

❖ Isotherme de type III

Elle est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction, donc il y a formation de multicouches dès le début de l'adsorption, de plus, la surface du solide n'est pas homogène et il existe des sites énergiques préférentiels sur lesquels les forces d'attraction sont plus intenses et seront donc les premiers à attirer les molécules de gaz ou de liquide.

❖ Isotherme de type IV et V

Caractérisent bien la présence de pores et de capillaires dans l'adsorbant : les parties inférieures de ces courbes sont analogues à celles des types II et III, et ceci pour les mêmes raisons, mais leurs parties supérieures pourraient s'expliquer par le remplissage des capillaires, qui est terminé à une pression inférieure à la pression saturante, par suite des forces d'attraction très développées régnant dans ces capillaires et qui provoquent une condensation rapide de l'adsorbat.

❖ Isotherme de type VI

Présente plusieurs "marches" : processus d'adsorption par couche, surface non poreuse uniforme, hauteur de la marche représente la capacité de la monocouche.

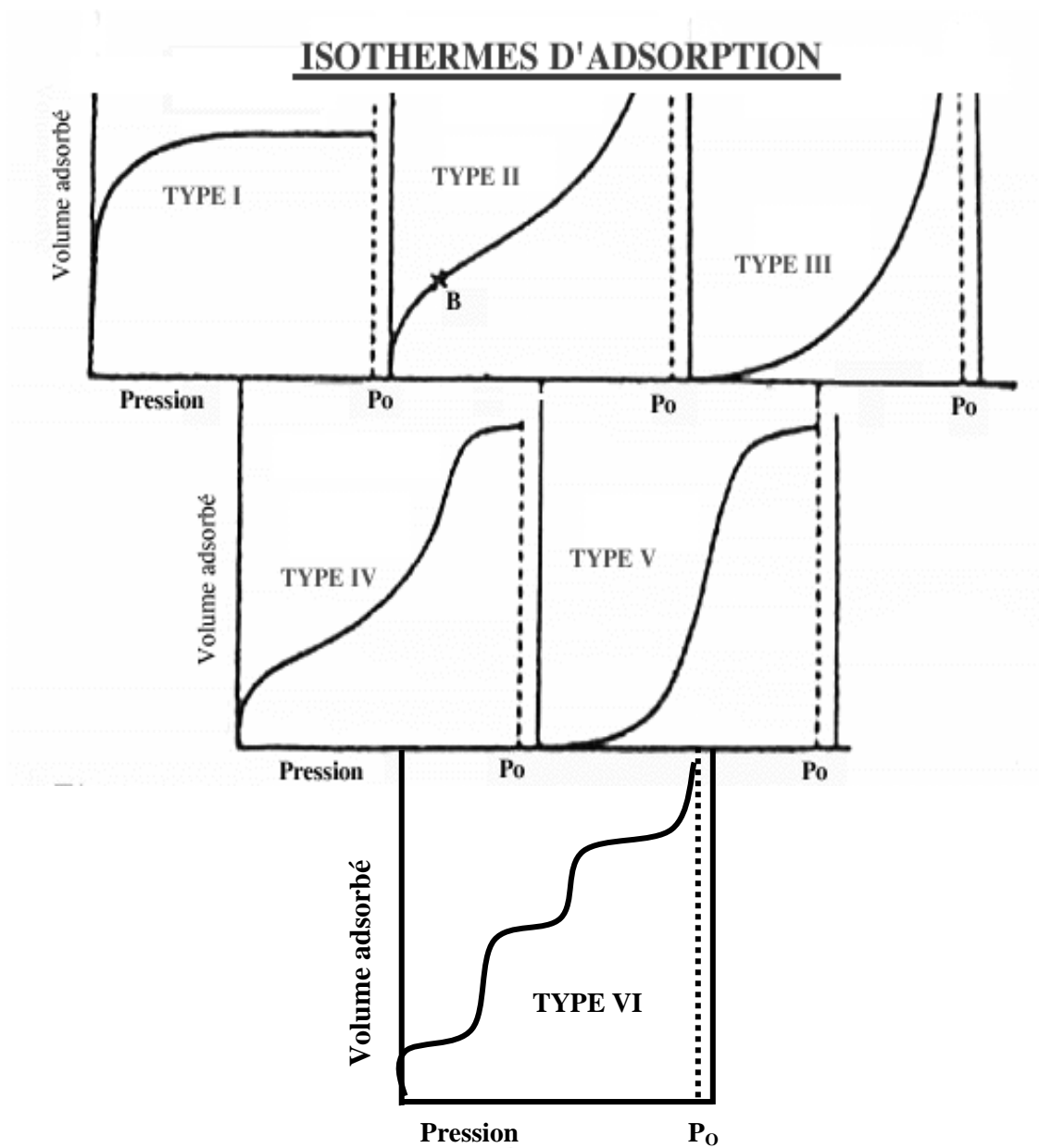


Figure III-3. Les différents types des isothermes d'adsorption [19].

III.9. Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbée. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

Coefficient de distribution : Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution [20 ,21]. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression :

$$K_d = \frac{C_{ad,é}}{C_{éq}} = \frac{(C_0 - C_{éq})}{C_{éq}} \quad (1)$$

Avec

K_d : coefficient de distribution (L/g)

$C_{ad,é}$: est la quantité du solide (mg) adsorbée sur l'adsorbant par L de la solution à l'équilibre (mg/l)

$C_{éq}$: concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \quad (2)$$

Nous pouvons déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

Le tracé de la droite $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative.

III.10. Adsorption sur lit fixe

III.10.1. Courbe de percée

Le charbon actif en grains est utilisé sous forme de lit fixe, traversé soit par un gaz, soit par un liquide. Le charbon va se saturer progressivement : la limite entre la zone saturée et celle non saturée est le front d'adsorption. La courbe de percée correspond à l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe, notée ici C_{sortie} , alimenté en continu par une solution de concentration C_0 (Figure III-4).

L'examen d'une courbe de percée met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes (Figure III-4) :

- le temps de percée t_b , qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé.
- la pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.

La meilleure efficacité du procédé correspond au plus grand temps de percée qui s'obtient quand le front de percée est quasiment vertical.

La forme des courbes de percée dépend de la diffusion interne et éventuellement du transfert externe, de la dispersion axiale et de l'isotherme d'adsorption. Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet une diminution de la pente. Il est possible d'accélérer le transfert par diffusion en diminuant la taille des particules et de diminuer la dispersion axiale en améliorant le compactage du lit. La forme de l'isotherme a aussi une grande influence : plus la pente initiale de l'isotherme est élevée, plus le front de percée est vertical [22].

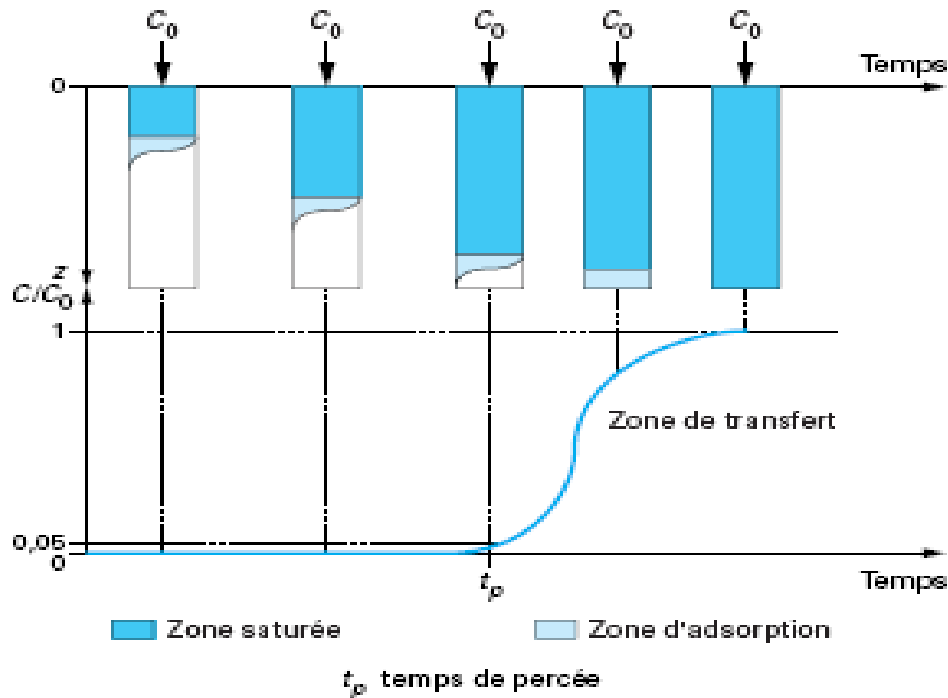


Figure III-4. Courbe de percée et principe de la saturation de CAG (lit fixe) [23]

III.10.2. Modélisation des courbes de percée [23]

Il existe dans la littérature de nombreux modèles disponibles pour décrire les courbes de percée. Deux modélisations sont présentées.

- **Temps de percée. Modèle d'Adams – Bohart**

L'équation suivant donne le temps de percée en fonction de paramètres opératoires de l'adsorbent :

$$t_b = \frac{N_0}{v * C_0} (h - h_0)$$

Avec :

t_b : temps de percée (h),

C_0 : concentration initiale ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),

v : vitesse dans le réacteur supposé vide ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$),

N_0 : capacité d'adsorption dynamique ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),

h : hauteur de garnissage (m),

h_0 : zone d'adsorption (m).

Cette équation très simple permet de donner quelques règles générales quant à l'influence de paramètres opératoires sur les temps de percée :

- ce temps de percée est inversement proportionnel à la concentration initiale ;

- **la vitesse de passage du fluide** : on utilise la vitesse U_0 dans le réacteur supposé vide, c'est-à-dire le rapport entre le débit volumique Q et la surface A de l'adsorbeur ($U_0 = Q/A$). Plus cette vitesse est faible, meilleure est l'adsorption. Par contre, pour un débit donné, il est intéressant de travailler avec des vitesses élevées afin de minimiser le diamètre du lit. Des vitesses comprises entre 1 000 et 2 000 $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ sont généralement admises ;
- **la hauteur d'adsorbant** : il est bien évident que la hauteur d'adsorbant donne la durée de vie du système. On travaille très souvent avec des hauteurs de lit comprises entre 2 et 3 m afin d'éviter une trop forte perte de charge et un tassement ou une fluidisation des grains d'adsorbants. Les paramètres de l'équation, c'est-à-dire la capacité d'adsorption dynamique (N_0) et la hauteur de front ou zone de transfert (h_0) sont déterminées expérimentalement. Dans le cas d'applications industrielles d'un tel modèle, N_0 est de l'ordre de 90 % de la valeur de la capacité d'adsorption définie en réacteur statique et h_0 est de quelques centimètres.

Références bibliographiques :

- [1] A. Talidi. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat. Université Mohammed V – AGDAL, Rabat – Maroc. (2006).
- [2] Ma E. F. Ibañez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse doctorat, l'Université de Granada, (2002).
- [3] S. T. Gregg et K. W. Sing. Adsorption, surface area and porosity. 2nd Ed. Academic press, London, (1977).
- [4] H. Kayser. *Wied Ann*, 451, (1881).
- [5] J. W. McBain. *Z. Physik Chem.*, 38, 471, (1909).
- [6] R. M. Barrer. Specificity in physical sorption. *J. Colloid Interface Sci.*, 21, 415, (1966).
- [7] A. V. Kiselev. Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces. *Disc. Far. Soc. Intermolecular Forces*, 40, 205, (1965).
- [8]. Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 49, 341-428. 2002.
- [9]. C.E. Chitour, *Physico-chimie des surface*, vol 2, édition OPU 1992.
- [10] Montacer H. Contribution à l'étude du devenir de la terbuthylazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'Etat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. (1999)
- [11] N.Benderdouche. Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, nickel et acide acétique. Thèse doctorat. USTO Oran. (2004).
- [12] Mechrafi E. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de Doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc. (2002)
- [13] Mekaoui M. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. (2001)
- [14] Slejko, F.L. *Adsorption Technology*, Marcel Dekker, New York, (1985).
- [15] Suzuki, M. *Adsorption Engineering*, Elsevier, Amsterdam, (1990).
- [16]. Joroslów Os'cik, *Adsorption*, Ellis Horwood limited, England, 1982.
- [17]. N. Naib, "Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience", Mémoire de Magister., Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2006.

- [18]. G. Limousin, J.-P. gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa "Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement", Applied Geochemistry, vol. 22, pp.294-275, 2007.
- [19]. H. Lounici, Nouveau procédé de défluoruration des eaux potables : l'électrocoagulation et l'électrosorption, Application aux eaux de Sahara Septentrional Algérien, Thèse de doctorat d'état, ENP, 2002.
- [20]. Selhan Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. Bioresource Technology 99 (2008) 6214–6222.
- [21]. Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005.
- [22] C. MANOLE CREANGĂ. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse Doctorat. l'Institut National Polytechnique de Toulouse. (2007).
- [23] Pierre LE CLOIREC. Adsorption en traitement de l'air. Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement. (2000) G 1 770-7.