

Bendaho Djelloul^{1*}; AinadTabet Driss ¹; Bassou Djillali¹

Adsorption du cuivre Cu(II) en solution par l'argile brute et activée de la région de Tiout-Naama sud-ouest algérien

Bendaho Djelloul^{1*}; AinadTabet Driss ¹; Bassou Djillali¹.

¹ Laboratoire de chimie organique physique et macromolécules, Faculté des sciences exactes, département de chimie Université Djilali Liabès, Faubourg Larbi Ben m'hjdi B.P. 89, Sidi Bel-Abbès 22000, Algérie.

¹ Laboratory of organic chemical-physical and macromolecular Faculty of exact sciences, University Djilali Liabès, Faubourg Larbi Ben m'hjdi P.O.Box. 89, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria.

*Corresponding author: Djelloul Bendaho

E-mail: bendaho_djelloul@yahoo.fr ; Tél : 213 0771749785.

RESUME

Dans cette étude, nous avons procédé à l'élimination des ions de cuivre Cu(II) en solution par adsorption sur l'argile de la région de Tiout–Naama. Cette argile a été utilisée, à l'état brute puis activée. L'activation de l'argile est effectuée par voie chimique par de l'acide sulfurique à température ambiante. Plusieurs paramètres ont été étudiés, tels que, l'effet de la dose de l'argile brute et activée, du temps d'agitation, du PH et de la teneur initiale en cuivre. Nos résultats ont montré que l'équilibre est atteint pendant un temps de contact de 20 min, que le pouvoir de rétention du cuivre sur l'argile brute et activée augmente avec, le pH, la quantité de l'argile et la dose d'adsorbat. Les isothermes d'adsorption et les études cinétiques montrent que ces supports argileux sont de bons adsorbants pour le cuivre en solution.

Mots clés : cuivre, argile, adsorption, activation.

Abstract:

In This study, we conducted to the removal of copper ions from aqueous solution by adsorption onto natural clay from Tiout–Naama, on crude and activated clay. The activation of clay was carried out by a chemical process, by using H₂SO₄ at room temperature. The effect of contact time, pH, clay dosage and initial metal ion concentration on the removal of Cu (II) were studied. The experimental results showed the equilibrium was attained within 20 min of shaking time. The retention capacity of copper Cu (II) it increased with increase with pH, the amount of clay and adsorbent dose on crude and activated. Adsorption isotherms and kinetic studies show that they are good adsorbent for copper in solution.

Keywords: copper, clay, adsorption, activation

1. Introduction:

Plusieurs métaux tels que le zinc et le cuivre sont des éléments essentiels pour tous les organismes vivants, y compris l'homme. Leur présence dans les eaux à fortes concentration (teneurs supérieures à 0,2 mg/l), peuvent provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac, des irritations de la peau, des vomissements, des nausées et de l'anémie (GARCIA-MIRAGAYA .J ,1997).la quantité maximale de Cu (II) recommandé par organisation mondiale de la santé (OMS) dans l'eau de consommation est de 1.5g/l (DAS et col,2013). Des quantités importantes de ces métaux peuvent aussi être trouvées dans le sol, parmi les problèmes posés, l'impact d'une accumulation progressive et continue de ces

Bendaho Djelloul^{1*}; AinadTabet Driss ¹; Bassou Djillali¹

métaux dans les sols sur leur fonctionnement biogéochimique (ABOUALIE.E et col. 1996 ; S. KHOLTEI et al. 2003).

Dans cette objectif, plusieurs chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait la capacité de fixer des quantités importantes en métaux lourds à partir de solutions, tels que la plante de Tamarix (SEGHAIRI.N et col,2013), ca-kaolinite (SHENGLI.W et col. 2009 ; BHATTACHARYYA.KG, 2006), les argiles modifiées (ACHOUR S. et YOUCEF .L. 2006), la poudre de calcaire (GHAZY. S E et RAGAB. AH ,2007). , la zéolite (MAURICE .SONYANGO et al, 2006), le coton (OZSOY. HD et KUMBUR. H, 2006) et les polymères synthétiques [(CHAFAI. H. et al., 2013)].

Les argiles sont des matériaux peu onéreux et facilement accessibles qui présentent d'excellentes propriétés d'échanges de cations et qui peuvent être utilisées pour adsorber des contaminants.

L'objectif de notre étude est de tester l'efficacité de la rétention du cuivre Cu(II) dissous en solutions synthétiques par adsorption sur l'argile brute et activé de la région de Tiout –Naama est cela, dans le but est la valorisation de ce produit qui de trouve en abondance dans le sud-ouest algérien.

1. Matériels et méthodes

1.1 Matériels

Le matériau utilisé dans ce travail est une argile prélevée de la région de Tiout-Naama située au sud ouest algérien en abondance ; L'analyse chimique montre que l'argile utilisée est constituée essentiellement de silice, d'alumine environ 71,5%, d'oxyde de fer 7,30 % (Tableau I). La présence des ions Na⁺, Ca⁺ et K⁺ dans l'argile lui donne un caractère gonflant. Le rapport SiO₂/Al₂O₃=3.51 révèle son caractère montmorillonite. Le matériau utilisé dans cette étude a été aussi caractérisée par diffraction des rayons X, en utilisant un générateur des rayons X de type DRX.D8 ADVANCE BRUKER, avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$). Le spectre de rayons X montre que l'argile de Tiout-Naama est bien un mélange de montmorillonite avec des impuretés minérales qui sont de la calcite et des quarts (Figure1).

Bendaho Djelloul^{1*}; AinadTabet Driss ¹; Bassou Djillali¹

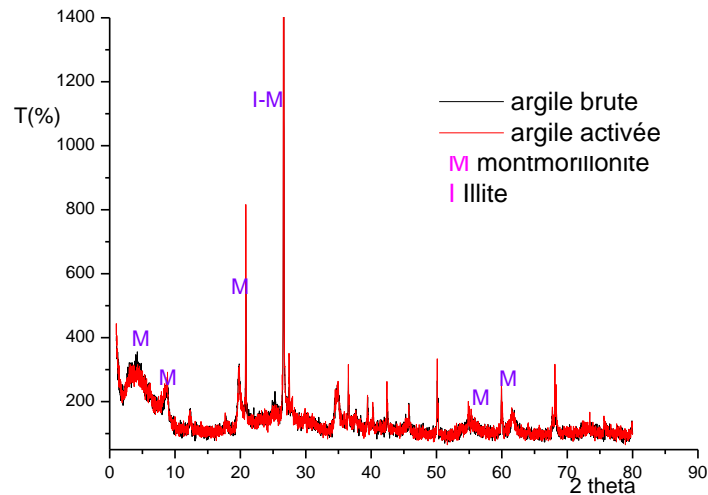


Figure .1 . Spectre DRX de l’argile activée et brute de Tiout-Naama

Tableau I. COMPOSITION CHIMIQUE DE L’ARGILE DE TIOUT-NAAMA.

éléments	%CCM
SiO ₂	55.72
Al ₂ O ₃	15.85
Fe ₂ O ₃	7.30
CaO	4.11
MgO	2.26
Na ₂ O	1.30
K ₂ O	4.08
SO ₃	0.43
SO ₃ gyp	1.11
Cl	0.01
PF	7.66

Les analyses par spectroscopie IR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer precisely Spectrum One FT-IR Spectrometer, le dispersant utilisé est le bromure de potassium. Les (figures.1 et 2), correspond au spectre d'absorption IR de l'argile activée et brute respectivement de Tiout-Naama utilisés lors de cette étude montrent :

- La bande qui sort vers 3620 correspond à la bande de déformation d'Al-OH
- La bande à 3435 correspond à la bande de déformation d'H-OH
- La bande intense à 1031 cm⁻¹ correspond à la vibration de valence de Si-O dans la couche tétraédrique.
- la bande centrée vers 1638 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H₂O adsorbées entre les feuillets.
- Une bande de faible intensité à 797 cm⁻¹ est attribuée au silicium tétravalent due à la présence de la silice amorphe.
- Les bandes de déformation apparaissent vers 531 cm⁻¹ pour les vibrations Si-O-Al et vers 467 cm⁻¹ pour les vibrations Si-O-Mg

Bendaho Djelloul^{1*}; AinadTabet Driss ¹; Bassou Djillali¹

- la présence de kaolinite est justifiée par la faible bande qui apparaît vers 695cm^{-1} , on remarque qu'il ya une diminution de l'intensité de la bande pour l'argile activée, cela est a cause de l'activation par l'acide.
- la bande située dans l'intervalle $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$, avec un pic intense et des épaulements à 3625 et 3400 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée à 2 Al (3620 cm^{-1}).
- la bande qui sort vers 2071 cm^{-1} qui pourrait être expliqué par la présence de Fe_2O_3 , on remarque que cette bande disparut pour l'argile activée. Cela est dû à l'échange cationique du Fe^{3+} par les protons H^+ .

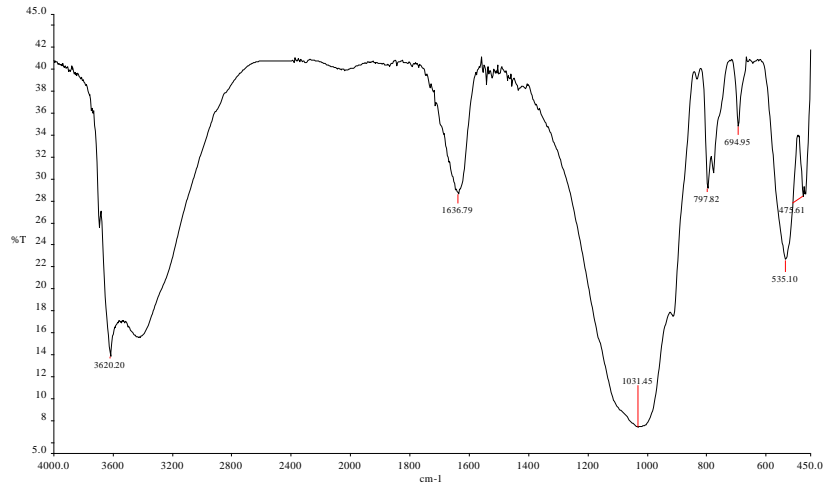


Figure .2. Spectre IR de l'argile activée de Tiout-Naama

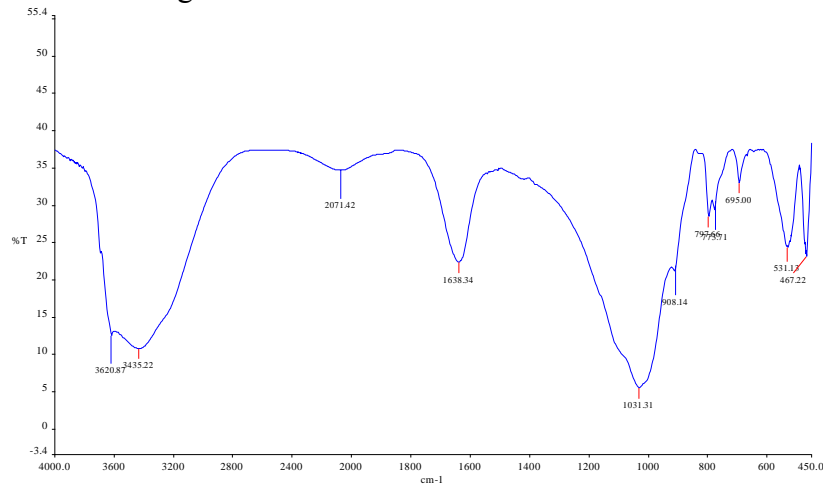


Figure. 3. Spectre IR de l'argile brute de Tiout-Naama.

1.1.1. Activation de l'argile

Dans un bécher de 500 ml contenant 200 ml d'une solution d'acide sulfurique a 0.25 M on introduit 20g d'argile brute de Tiout sèche, pour subir un traitement qui consiste à le mettre sous agitation pendant 24 h a température ambiante, par la suite la suspension obtenue est séparée a l'aide d'une centrifugeuse pendant 10min a 1500tr/min. L'argile activée récupérée, lavée avec de l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces de l'acide, broyée et

Bendaho Djelloul^{1*}; AinadTabet Driss ¹; Bassou Djillali¹

tamisée pour obtenir des fractions < 80 µm puis séchée à 105 °C jusqu'à obtention d'un poids constant, conservé dans un flacon bien fermé contre l'humidité. Puis mise à l'étuve entre 80 et 100 °C avant de subir différentes adsorptions.

1.2. Préparation des solutions et caractéristiques des réactifs utilisés

1.2.1 Solution mère de cuivre

Nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration 50 mg/l, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. En utilisant le sulfate de cuivre (CuSO₄, 5H₂O) de masse molaire 249,69 g/mole à 99% de pureté (Produit ALDRICH).

1.3. Méthodes de dosages

Dans une série de flacons en verre de 100 ml, nous avons mis en contact une solution de 50ml de Cu⁺² d'une teneur initiale en cuivre de 6mg/l, des masses identiques de 100 mg pour chaque adsorbant, à température ambiante, au PH naturelle de la solution, sous une vitesse d'agitation de 300tr/min, pendant des intervalles de temps différents, Pour déterminer la concentration instantanée du Cu(II) en fonction du temps, un photomètre multi paramètre de type HANNA (C200) a été employé, les échantillons des solutions prélevés sont filtrés sous vide à l'aide d'une membrane dont la Taille des pores est de 16-40 (µm).

La quantité de produit adsorbé exprimée en mg de soluté par un gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_r) \cdot V/m \quad (1)$$

Où les paramètres suivants représentent:

q_t : Quantité de colorant par unité de masse mg/g

C_0 : Concentration initiale mg.l⁻¹.

C_r : Concentration résiduelle à l'équilibre mg.l⁻¹.

V : Volume de l'adsorbat l.

m : Masse de l'adsorbant g.

Et par le calcul du rendement $R(\%) = \left(1 - \frac{C_r}{C_0}\right) \times 100$

Pour étudier la cinétique d'adsorption du cuivre Cu⁺² différents paramètres réactionnels ont été étudiés. L'effet du temps d'agitation, l'influence de la dose d'argile brute et activée et l'effet du pH.

2. Résultats et discussions

2.1. Effet du temps du contact

Pour bien voir l'effet de temps de contact sur l'adsorption du cuivre sur les deux adsorbants, nous avons mis en contact pendant des intervalles de temps différents, des solutions de 50ml de cuivre, dans la concentration initiale d'adsorbât est 6mg/l, au pH de la solution, à une température de 20°C, sous une vitesse d'agitation de 300tr/min, avec une densité de 100mg/l d'argile brute et activée. Les résultats trouvés sont présentés dans la figure .1

Bendaho Djelloul^{1*}; Ainad Tabet Driss ¹; Bassou Djillali¹

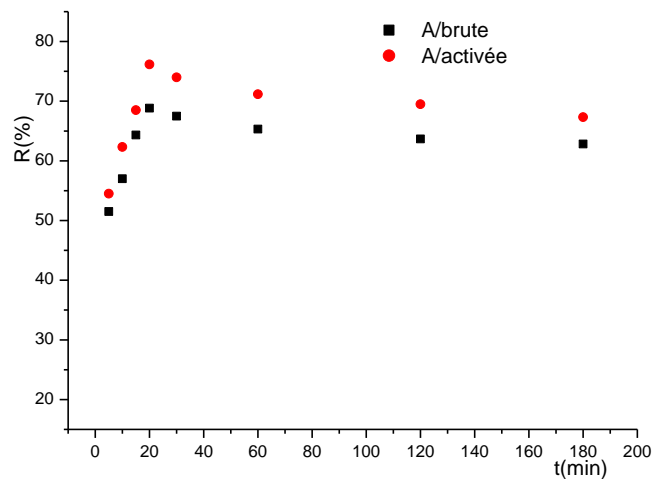
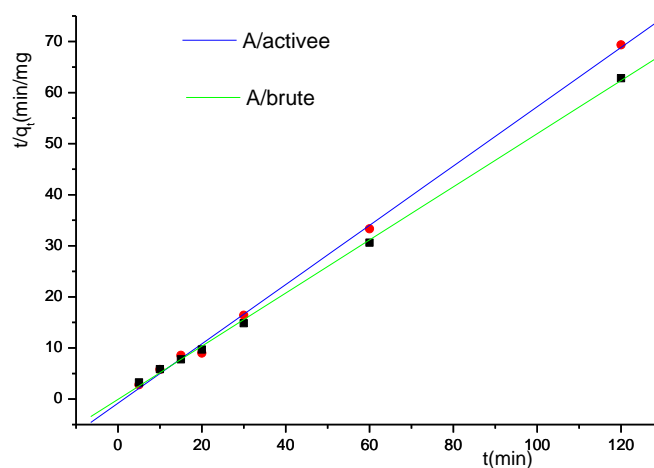


Figure.4. effet du temps d'agitation sur la quantité adsorbée du Cu(II) par argile brute et activée de Tiout- Naama, La dose de Cu(II) 6mg/l, la densité de pulpe=100 mg/l

La courbe représentée sur la (figure 4) montre que, le maximum des rendements d'adsorption est atteint après un temps de contact de 20 min d'agitation et correspond à un échange ionique rapide (AHMET. SARI et al, 2009). La quantité du cuivre fixée évolue vers une valeur maximale pour atteint 69 % pour l'argile brute, 75 % pour l'argile activée. Ce même comportement a été observé dans le cas de l'adsorption du Cr(III) sur la bentonite (CHAHIR. A. et al, 2002), Nous observons qu'il ya amélioration des rendements d'élimination du cuivre en présence d'argile activée, cela est dû à la présence des sites actifs chargés négativement disponibles à la surface du matériau adsorbant (YOUCEF L. et ACHOUR .S., 2006). Ces derniers diminuent avec le temps de contacte argile/ cuivre. Au-delà de ce temps, nous remarquons une remontée des teneurs du cuivre en solution, cela est expliqué par un phénomène de désorption. Des résultats semblables ont été observés par (DEMIRBAS. E et al. 2009).

Par la suite, 20 minutes de temps de contact adsorbant/ adsorbât a été jugé approprié pour atteint un maximum d'adsorption et utilisé dans toutes les expériences.

2.1.1 Ordre cinétique



Bendaho Djelloul^{1*}; AinadTabet Driss ¹; Bassou Djillali¹

Figure.5

Tableau 2. CONSTANTES DE VITESSE DE PSEUDO-SECOND-ORDRE

Paramètres	K_{ad}	$q_e \text{ exp}$	$q_e \text{ cal}$	R^2
A/brute	4.84	1.92	1.85	0.99
A/activée	0.41	1.72	1.71	0.99

Le tableau 2 indique que la valeur du coefficient de corrélation (R^2) pour le Modèle pseudo-second-ordre était plus proche à un. De même et d’après la valeur de q_e trouvée on remarque que cette valeur calculée par le modèle de pseudo-second-ordre est très proche à celle déterminée expérimentalement. Ce que justifie encore que la cinétique d’adsorption du bleu de méthylène par l’argile de Tiout- Naama est de pseudo- second -ordre.

2.2. Effet du PH

Cet examen est suivi pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 10, le pH de la solution est ajusté par l’ajout des solutions de NaOH et HCl à 0,1M. Le PH est mesuré à l’aide d’un PH-mètre de type HANNA PH 210, Les conditions expérimentales sont analogues à celles des cinétiques d’adsorption. Les résultats trouvés sont présentés sur la Figure 5.

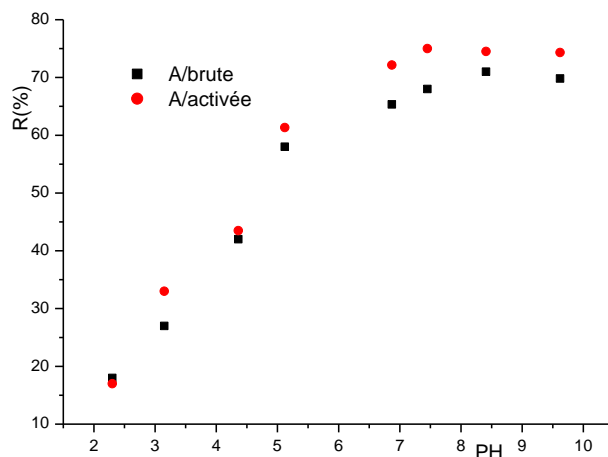


Figure.6. effet du pH sur l’adsorption du Cu(II) sur argile brute et activée de Tiout- Naama.

La dose de Cu(II) 6mg/l, la densité de pulpe=100 mg/l et le temps d’agitation = 20 mn.

L’analyse de ces résultats montre que la quantité du Cu(II) adsorbé sur l’argile brute et activée augmente avec l’augmentation du pH. L’élimination du Cu(II) est très faible à PH inférieure à 3, car il ya compétition entre les ions du cuivre et les protons H^+ provenant d’acide, ce sont les H^+ qui sont fixés de préférence, quand le pH dépasse 6, la quantité de Cu(II) éliminée de la solution croît rapidement, et atteint un maximum qui correspondant à un pourcentage d’élimination de l’ordre de 78 % pour l’argile activée et de 72 % pour l’argile brute. Cela peut s’expliquer par la diminution de la concentration en ion H^+ , ce qui favorise l’adsorption du Cu(II) sur la surface négative des deux adsorbants utilisés.

Bendaho Djelloul^{1*}; AinadTabet Driss ¹; Bassou Djillali¹

2.3. Effet de la dose l'argile brute et activée.

L'effet de la masse initiale d'argile brute et activée a été étudié au pH de la solution, à température ambiante, à une vitesse de 300 tr/min et à une concentration de Cu(II) 6 mg /l. avec des quantités croissantes variant de (0.5 à 8g/l) pour les deux adsorbants.

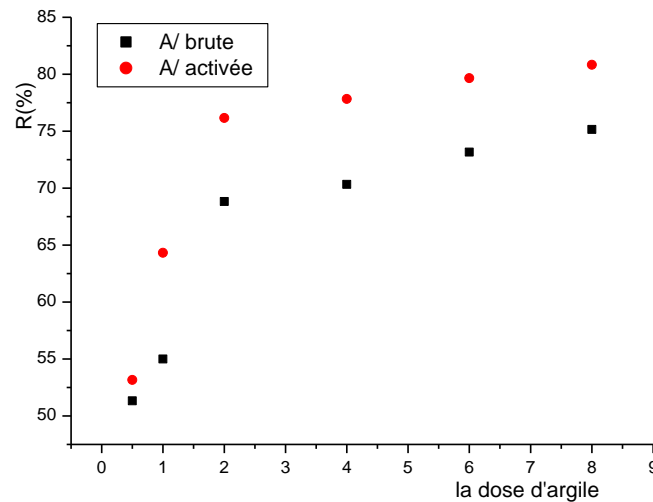


Figure.7. effet de la dose du Cu(II) d'adsorption sur argile brute et activée de Tiout- Naama, le temps d'agitation = 20 mn et la densité de pulpe=100 mg/l

La courbe de la figure.7 montre que la quantité du cuivre Cu(II) adsorbée par les deux adsorbants utilisés lors de cette étude à l'équilibre est d'autant plus importante, que la quantité de l'adsorbant est élevée, cela est expliqué par la disponibilité des sites actifs a la surface du matériau adsorbant, qui peuvent fixer les ions du cuivre Cu(II), ces derniers augmentent avec l'augmentation de la dose d'argile brute et activée. Au-delà d'une quantité de 7 g/l Nous pouvons constater que la teneur résiduelle en cuivre Cu(II) reste pratiquement stable, nous pouvons aussi remarquer que l'activation chimique de l'argile améliore les rendements de l'élimination du cuivre Cu(II). Cela à cause d'attaque d'acide qui provoque la réorganisation du réseau cristallin d'argile, alors il se forme un vide et les valences des ions qui s'y trouvent deviennent insaturées et par conséquent ils ont tendance de fixer d'autres particules qui se trouvent en solution.

2.4. Isothermes d'adsorption

Pour étudier les isothermes d'adsorption du cuivre Cu(II) par l'argile brute et activée, des volumes de 50 ml de concentrations différentes de cuivre allant de (2 à10 mg/l) sont mis en contact avec une masse de 100 mg pour chaque adsorbant, à une température de 20°C.

La détermination de la quantité du cuivre fixé, correspondant à l'équilibre d'adsorption, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption pour chaque adsorbant. La connaissance de cette dernière est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption pouvant se produire en mono ou en multicouches.

Bendaho Djelloul^{1*}; AinadTabet Driss ¹; Bassou Djillali¹

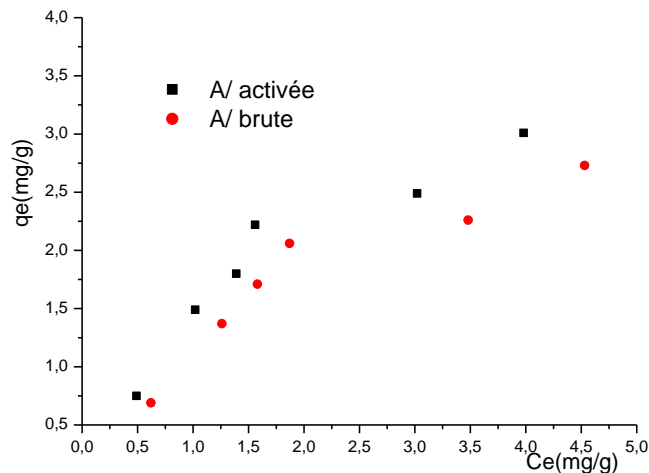


Figure.8. isotherme l'adsorption du Cu(II) par l'argile de Tiout-Naama, la densité de pulpe=100 mg/l et le temps d'agitation = 20 min

L'isotherme d'adsorption du cuivre Cu(II) sur l'argile brute et activée (figure.7), correspond à l'isotherme de type L qui traduit une affinité décroissante pour la substance. Nous remarquons, que la capacité d'adsorption du cuivre Cu(II) sur l'argile brute et activée, augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale en cuivre [17].

2.4.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe de nombreux modèles d'adsorption théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption, nos résultats expérimentaux ont été analysés selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich, les équations qui servent aux deux modèles sont les suivantes.

- modèle de Langmuir :

$$q_e = q_{max} \cdot bC_e / (1 + bC_e)$$

q_e : est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg .g⁻¹).

C_e : est la concentration du soluté à l'équilibre (mg .l⁻¹).

q_{max} : est la capacité maximale d'adsorption (mg .g⁻¹).

b : représente le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption (l. mg⁻¹).

- modèle de Freundlich :

$$q_e = C_e^{1/n} \cdot K_F$$

K_F : Capacité de l'adsorbant (l.g⁻¹)

n : facteur d'hétérogénéité (l.g⁻¹)

La linéarisation des équations de Langmuir et de Freundlich donnent respectivement les équations suivantes :

$$1/q_e = 1/q_{max} + \frac{1}{q_{max} \cdot b} \cdot \frac{1}{C_e}$$

Et

Bendaho Djelloul^{1*}; AinadTabet Driss ¹; Bassou Djillali¹

$$\log q_e = \frac{1}{n} \cdot \log C_e + \log K_F$$

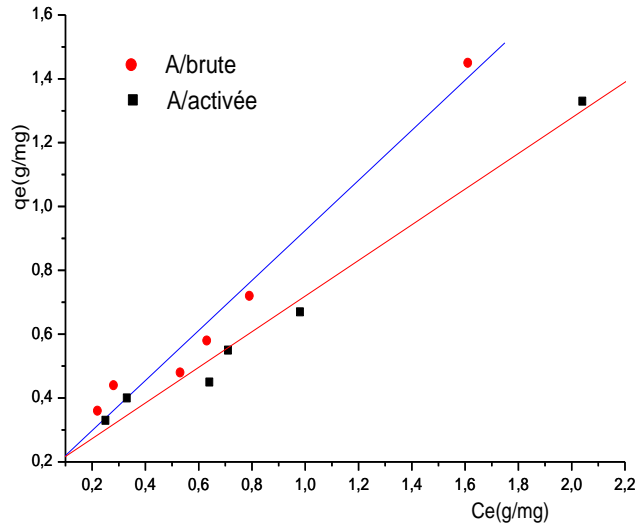


Figure.9. Forme linéaire du modèle de Langmuir d'adsorption du Cu(II) par l'argile de Tiout-Naama

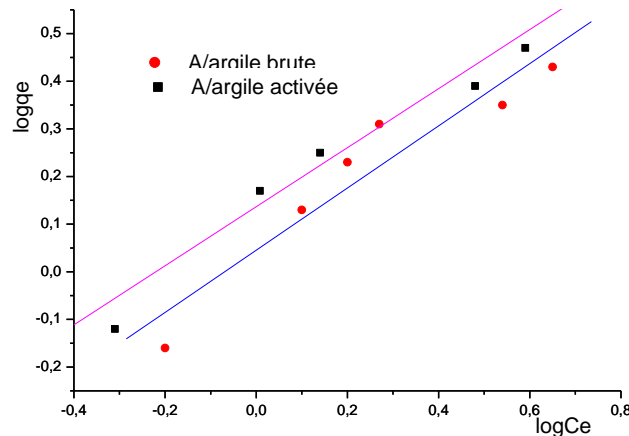


Figure.10. Forme linéaire du modèle de Freundlich d'adsorption du Cu(II) par l'argile de brute et activée Tiout-Naama.

Les Figures 9 et 10, montrent que la linéarisation de l'isotherme d'adsorption du cuivre Cu(II) par l'argile brute et activée de Tiout-Naama est satisfaisante avec de bons coefficients de corrélation. Nous pouvons dire que les modèles de Langmuir et de Freundlich donnent une bonne description de l'isotherme d'adsorption. Les valeurs obtenues résumées dans le tableau II, confirment la tendance observée précédemment. L'adsorption du cuivre Cu(II) sur l'argile brute est inférieure à celle observée sur l'argile activée. La valeur $\frac{1}{n} < 1$ indique que

Bendaho Djelloul^{1*}; AinadTabet Driss ¹; Bassou Djillali¹

l'élimination de Cu(II) sur l'argile brute activée est favorable et augmente avec l'augmentation d'adsorbant

Tableau II : paramètre des isothermes d'adsorption des modèles de *Freundlich* et de *Langmuir*

argile	Langmuir			Freundlich		
	q _{max}	b	R ²	1/n	Log k	R ²
brute	6.21	0.28	0.97	0.65	0.04	0.92
activée	7.08	0.18	0.98	0.62	0.13	0.94

Conclusion :

L'objectif de notre travail est de tester et de comparer le pouvoir adsorbant de l'argile de Tiout-Naama à l'état brute et activée par l'acide sulfurique vis-à-vis de l'élimination du cuivre Cu(II). Les résultats ont montrés que la rétention du cuivre Cu(II) sur l'argile brute et activée est rapide, 20 min est suffisante pour atteindre l'équilibre adsorbant/ adsorbât. La quantité du cuivre Cu(II) adsorbée par les deux adsorbants utilisés lors de cette étude à l'équilibre est d'autant plus importante, que la quantité de l'adsorbant est élevée, la quantité du Cu(II) adsorbé sur l'argile brute et activée augmente avec l'augmentation du pH, la modélisation des isothermes expérimentales montre que pour l'adsorption du cuivre par les argiles brute et activée, L'adsorption est performante aux faibles concentrations, puis elle devient de plus en plus difficile pour l'adsorbât lorsque sa concentration croit, la meilleure description des données expérimentales est obtenue avec les modèles de Langmuir et de Freundlich. On peut conclure que l'activation de l'argile de Tiout-Naama est capable d'améliorer l'enlèvement du taux d'ions de cuivre Cu(II).

Bendaho Djelloul^{1*}; Ainad Tabet Driss ¹; Bassou Djillali¹

References:

- ABOUALIE. E, O. Jean et J. Ledion (1996). l'Influence de Cuivre et du Zinc sur le Pouvoir Entartrant de l'Eau, Journal Européen d'Hydrologie, Vol. 27, N°1, pp. 109 – 126.
- ACHOUR S. L. YUCEF (2003). élimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique Larhyss Journal,ISSN 1112-3680, n°02, pp.68-81
- AHMET. SARI, Mustafa Tuzen, (2009). Kinetic and equilibrium studies of bio sorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass m Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 1004–1011
- BHATTACHARYYA. KG, Gupta SS. (2006). Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu (II) from aqueous solution. Sep Purif Technol; 50(3): 388-397.
- CHAFAI.H. et al (2013). Adsorption du salicylate de sodium et du Cr(VI) par le polypyrrole J. Mater. Environ. Sci. 4 (2) 285-292.
- CHAHIR. Aet al, (2002). A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. Journal of Hazardous Materials, 95, 29-46.
- DAS et al. (2013). Removal of copper from aqueous solution using alluvial soil of Indian origin: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic study J. Mater. Environ. Sci. 4 (4) 392-408. ISSN : 2028-2508.
- DEMIRBAS. E et al. (2009). "Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon." Chemical Engineering Journal 148(2-3): 480-487.
- GARCIA. Miragaya J., Page A. L. (1977). Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite. Soil Science Society of America Journal, 41, 718-721
- GHAZY.S E; Ragab, A H (2007). Removal of copper from water samples by sorption onto powdered limestone. Indian J Chem Technol 14: 507-514.
- KHOLTEIL .S, et col, (2003). 'Contamination des Eaux Souterraines de la Plaine de Berrechid dans la Région de Chaouia, au Maroc, par des Métaux Présents dans les Eaux Usées: Effet de la Pluviométrie', Vecteur Environnement, Vol. 36, N°5, pp. 68 – 80.
- LIU. Z. R. and Zhou.S, (2010). "Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite." Process Safety and Environmental Protection 88(1): 62-66.
- MAURICE .S. Onyango et al, (2004). Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9 Volume 279, Issue 2, , Pages 341–350
- OZSOY.HD, Kumbur H, (2006). Adsorption of Cu (II) ions on cotton boll. J Hazard Mater; B136: 911-6.