

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

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de *Master*

En : *Chimie*

Option : *Chimie Moléculaire Des Complexes Métalliques*

THEME

**ETUDE DES PROPRIETES DE SORPTION DE
RESIDUS DE GRIGNONS D'OLIVES:
APPLICATION AU CADMIUM ET AU PHENOL**

Présenté par: Saàdia BOUZIDANI

Soutenu le 12 /09 /2010, devant le jury composé de :

Mr K.BAL

Professeur

Président

Mr O. BOURAS

Maître de conférence

Examineur

Mr. B.BOUZID

Maître de conférence

Promoteur

Laboratoire de Chimie-Physique organique

2010

MA-540-10-1

ملخص

يندرج هذا العمل بالدرجة الأولى في إطار تقييم منتج فلاحى جزائري "نوى الزيتون" بواسطة حمض
عالي التركيز H_2SO_4 في درجة حرارة معتدلة، و يلي ذلك عملية تعديل بواسطة محلول هيدروكسيد
الصوديوم NaOH مولارته 0.1 ساهمت عملية التنشيط الكيميائي في الحصول على ممتاز ذو قدرات
امتزازية عالية عبر عنها بواسطة معايرة بوم (غ/ 100 / 117 م تكافئ غ) و عند الشحنة المعومة (2.82)
قمنا بدراسة الممتاز الناتج بواسطة عدة تقنيات نذكر منها: معايرة بوم، حساب pH عند الشحنة المعدومة
حساب الكثافة المطيافية ما فوق الحمراء و أشعة X أجريت اختبارات
الامتزازية للكاديوم و الفينول تحت تأثير عدة عوامل (الوقت، Hp التركيز المولي)
و كمية الكاديوم و الفينول الممتازة تحصلنا عليها بواسطة مطيافية الامتصاص الذري

RESUME

Le présent travail, s'intéresse principalement à valoriser les matériaux locaux en charbon actif. Nous avons utilisé comme précurseurs les grignons d'olives provenant de Mascara, dans le but d'étudier leur capacité d'adsorption. Les charbons actifs sont utilisés comme matériaux adsorbants pour l'élimination notamment du cadmium et du phénol.

Les grignons de d'olives ont été activés chimiquement, à température ambiante, en utilisant l'acide sulfurique concentré comme agent d'activation, suivi d'une neutralisation avec une solution aqueuse de NaOH à 0,1M.

Cette activation a généré un adsorbant avec des capacités d'adsorption assez intéressantes vérifiées par le dosage de Boehm (117meq /100g). et par le point de charge nulle (2,82).

L'adsorbant ainsi obtenu a été caractérisé par les différentes techniques disponibles, le dosage de Boehm, le titrage de masse (PZC), la spectroscopie infra-rouge (IRTF), la diffraction aux rayons X et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les paramètres influençant l'adsorption sur le cadmium et le phénol (pH, concentration, masse de l'adsorbant et temps de contact) ont également été étudiés.

ABSTRACT

This present work consists in developing an Algerian agricultural waste: « OLIVES STONES » with an aim of studying its adsorption capacity for cadmium and phenol.

The adsorbent preparation was carried out by impregnating olive stones with concentrated sulphuric acid as an activating agent followed with neutralisation, with an aqueous solution of NaOH (0.1M). Activation with H_2SO_4 generates an adsorbent with rather interesting adsorption capacities expressed by Boehm titration of (117meq/100g of adsorbent) and by point of zero charge (pH=2.82).

The resulting adsorbent was characterized by various techniques, Boehm titration, mass titration (PZC), Infra-Red Spectroscopy (FT-IR), Xray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). Tests adsorptions for cadmium and phenol were carried out under various parameters (contact time, pH, initial concentration and adsorbent mass).

REMERCIEMENTS

ALLH merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

J'exprime mes vifs remerciements à monsieur B.BOUZID, maître de conférences à l'université de Blida, pour m'avoir guidée, pour m'avoir menée à développer un raisonnement et une rigueur scientifique.

Je tiens à remercier, monsieur K. BAL, Professeur à l'université de Blida, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de ma soutenance.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur O. BOURAS maître de conférences à l'université de Blida pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie monsieur A.BOULAHOUACHE, maître de conférences à l'université de Blida, pour ses conseils précieux qui m'ont toujours orientée.

Je remercie tout le personnel de département de chimie : monsieur R.BELLAL, M^{me} A.BELLAL, monsieur R.AIAD et en particulier, M^{me} S.CHIBI, ingénieur de laboratoire, M^{me} ALIOUAT et monsieur S.ABBAS du laboratoire d'analyse.

Mes sincères remerciements vont à mes chers parents qui étaient toujours derrière mes réussites et mon avancement dans les études. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma s'insère gratitude et de ma profonde reconnaissance pour leurs soutien et leur encouragement.

Mes remerciements s'adressent aussi à mes amis, ainsi que tous ceux qui m'ont aidée d'une manière ou d'une autre.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	7
--------------------------	----------

Etude Bibliographique

CHAPITRE I: L'ADSORPTION

I.1-Introduction.....	9
I.2-Définition.....	9
I.3-Les différents types d'adsorption.....	9
I.4-Les paramètres influençant l'adsorption.....	10

CHAPITRE II: LES ADSORBATS

II.1-Métaux lourds.....	11
II.1.1-Introduction	11
II.1.2-Toxicité.....	11
II.1.3-Le Cadmium.....	12
II.2-Phénol.....	13
II.2.1- Introduction.....	13
II.2.2-Définition	13
II.2.3-Propriétés physico-chimiques du phénol	14

CHAPITRE III : LES MATERIAUX ADSORBANTS

III- Charbon actif.....	15
III.1- Introduction.....	15
III.2- Définition.....	15

III.3-Structure poreuse d'un charbon actif	16
III.4-Nature chimique de la surface d'un charbon actif	16
III.5-Les différents processus de transport dans les adsorbants.....	17
III.6- Structure chimique à la surface du charbon actif.....	17
III.7-La composition de l'olive	18
III.8-Préparation du charbon actif	19
III.9-L'activation chimique.....	20

Etude expérimentale

CHPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1- Introduction	21
IV.2- Préparation de l'adsorbant.....	21
IV.2.1- Activation chimique.....	21
IV.3- Méthodes de caractérisation de l'adsorbant.....	23
IV.3.1- Spectrométrie infra-rouge a transformé de Fourier.....	23
IV.3.2-Diffraction aux rayons X.....	23
IV.3.3-Spectroscopie UV-visible	24
IV.3.4-Mesure de point de charge nulle.....	25
IV.3.5- Dosage de Bœhm.....	25
IV.3.6-Spectrométrie d'absorption atomique de Flamme (SAAF)	26
IV.3.7- Microscopie électronique à balayage (MEB)	26
IV.4-Les paramètres influençant l'adsorption	27
IV 4.1- Application à l'adsorption de Cadmium	27
IV.4.1.1- Effet de temps de contact.....	27
IV.4.1.2- Effet de pH.....	27
IV.4.1.3-Effet de la concentration initiale	28
IV.4.2- Application à l'adsorption de phénol.....	29

IV.4.2.1- Effet de temps de contact	29
IV.4.2.2- Effet de la masse de l'adsorbant	29
IV.4.2.3 -Effet de concentration	29

CHPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

V. Résultats et discussion.....	30
Conclusion.....	40
Références.....	41

LISTE DES ABREVIATIONS

GO: grignons d'olives.

GDB: grignons d'olives brutes.

GDT : grignons d'olives traités.

PCN : point de charge nulle.

h : heure

% : pourcentage.

t : tempes (h, min).

H₂SO₄ : l'acide sulfurique

NaOH : hydroxyde de sodium ou la soude.

HCl : acide chlorhydrique.

Cd : cadmium.

SAAF : spectrométrie d'adsorption atomique de flamme.

MEB : spectrométrie microscope électronique à balayage.

IRTF : spectrométrie infra rouge a transformée de Fourier.

CA : charbon actif.

UV : Ultra-violet.

VME : valeur moyenne d'exposition.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les innovations successives qu'a connues le monde depuis la fin du dix-neuvième siècle ont permis de rehausser le niveau de vie de l'homme. Cependant même si cette technologie a permis de faciliter nos tâches quotidiennes par l'invention de nouvelles molécules chimiques et des machines en augmentant les rendements de production (agriculture, industrie....), elle a en contre partie généré des problèmes dont les conséquences sont néfastes pour notre santé voire à long terme pour notre survie.

Les changements climatiques, la disparition de certaines espèces végétales ou animales en sont les premiers signes. Ils sont le résultat d'une pollution de plus en plus croissante qui entraîne un déséquilibre dans notre écosystème.

Au cours de ces dernières années, la prise de conscience du danger que représente la pollution de notre espace de vie est une réalité et une nécessité qui doit se manifester par une lutte sous toutes ses formes par l'ensemble des acteurs sociaux et industriels.

La pollution concerne tous les compartiments de notre environnement, l'eau, l'air, et le sol. Elle est issue d'une diffusion des contaminants organiques et inorganiques lesquels peuvent nuire à la santé et le devenir de l'être vivant.

La pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau sont limitées et que le développement économique engendre des problèmes de pollution puisque les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités deviennent de plus en plus importants.

L'objectif, est de trouver un procédé de traitement qui soit techniquement et économiquement adapté aux moyens de l'entreprise. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des polluants organiques, l'adsorption sur des solides poreux est l'une des techniques les plus répandues. [1].

Ce travail a été réalisé dans le département de Chimie de l'Université de Blida, Dans le but de valoriser les matériaux locaux en charbon actif, nous avons utilisé comme précurseur les grignons d'olives.

Le charbon, classiquement utilisé comme combustible, est dernièrement utilisé pour son haut contenu en carbone et ses propriétés spécifiques, notamment dans la fabrication des électrodes, des fibres de carbone, des catalyseurs et comme matière première pour l'élaboration des adsorbants sous la forme de charbon actif.

Brièvement un charbon actif est un matériel solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface.

Les applications principales du charbon actif sont entre autres la purification, décoloration, désodorisation et en général la désintoxication des eaux potables ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques, alimentaires...etc.

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets d'agriculture.

Différentes études ont montré la production et la caractérisation de charbons actifs provenant d'une variété très large de matériaux de différentes origines végétales. [1-3]

L'objectif de cette étude, est la valorisation d'un déchet agricole abondant en Algérie : les grignons d'olives pour l'élimination des métaux lourds et les composés phénoliques.

Dans ce travail, la préparation de l'adsorbant est faite à partir de grignons d'olives utilisées comme précurseurs. L'activation chimique avec l'acide sulfurique concentré et effectuée à température ambiante pendant 24 h, suivi d'une neutralisation par une solution de KOH (0,1M).

CHAPITRE I

CHAPITRE I - L'ADSORPTION

I.1-Introduction :

La présence des polluants dans la nature en particulier l'eau peut être nocive pour l'homme et une grande variété d'espèces vivants. L'élimination de ces polluants fait appel à plusieurs méthodes parmi elles, l'adsorption qui constitue une technique d'élimination de ces matières, souvent à l'état dessous. Dans ce qui suit, nous développerons les principales caractéristiques et propriétés des adsorbants utilisés.

I.2-Définition :

Le phénomène d'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libres (l'adsorbât) avec une surface (l'adsorbant). L'adsorption peut être de deux types différents :

I.3-Les différents types d'adsorption :

I.3.1-Adsorption chimique ou chimisorption :

Dans ce cas le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de lien chimique entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de la physisorption (elle est de 20 à 100 kcal/mol) et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible [4].

I.3.2-Adsorption physique ou physisorption :

Dans ce cas la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par des forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation pour les adsorbants ayant une structure ionique, ou l'énergie d'interaction mise en jeu est faible. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible. [4].

I.4-Les paramètres influençant l'adsorption :

I.4.1-nature de l'adsorbant :

La polarité, joue un rôle important dans l'adsorption, En effet, les charbons actifs par exemple, qui ont une surface très peu polaire, adsorbent préférentiellement les substances non polaires.

I.4.2-types de l'adsorbant :

On cite les principales caractéristiques :

La surface spécifique, le volume des pores et leur distribution, les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant.

I.4.3-La nature de l'adsorbât :

D'après la règle de LUNDENIUS : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée", donc la nature de l'adsorbât a un effet important sur le rendement. [5]

I.4.4-Température :

L'adsorption est exothermique d'où les résultats sont meilleurs à relativement basse température. [6]

I.4.5-Le pH :

Le pH joue un rôle très important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. il est judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption à différents pH.

CHAPITRE II

CHAPITRE II – LES ADSORBATS

II.1- Métaux lourds

II.1.1- Introduction:

Un métal est un élément chimique issu le plus souvent d'un minerai doté d'un éclat particulier, non conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité pour former des alliages utilisées par l'homme depuis l'antiquité.

Les métaux lourds sont les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm³ et qui possèdent un numéro atomique élevé.

Si les métaux lourds sont souvent indispensables au déroulement des processus biologique (oligo-éléments), nombre d'entre eux peuvent s'avérer contaminants pour divers formes de vie, lorsque leur concentration dépasse un seuil, lui, même fonction de l'état physico-chimique (spéciation) de l'élément considéré.

C'est le cas du (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti). [7]

D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et peuvent être même préjudiciables comme le mercure (Hg) le plomb (Pb) le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb). [8]

Les métaux sont présents sous forme de traces dans les compartiments de l'environnement, à la fois parce qu'ils sont naturellement présents (sources naturelles) ou parce que certaines activités de l'homme favorise leur dispersion (sources anthropique).

II.1.2 -Toxicité :

Le Cd le Pb et le Hg sont des éléments métalliques extrêmement toxiques. Il s'agit d'éléments non essentiels au développement des organismes, animaux ou végétaux, et qui peuvent nuire au métabolisme cellulaire.

Les voies de contamination pour l'humain sont l'inhalation, l'ingestion et l'exposition cutanée. Ces métaux toxiques sont responsables de bons nombres de maladies. Chez l'homme le cadmium est surtout toxique par inhalation, rarement par voie digestive (de l'ordre de 5% des quantités ingérées).

Leur toxicité est reconnue, même à de très faibles concentrations et peut être attribuée à des interactions inappropriées avec différentes structures intracellulaires.

Cette toxicité est renforcée par un phénomène de concentration dans l'organisme qu'on appelle bioaccumulation. La pollution par les métaux lourds a une certaine particularité qui est surtout son irréversibilité. Une fois les métaux dissipés dans la nature, il est impossible de les récupérer aisément et de prévoir à long terme le ressentiment de cette pollution sur la biosphère [9].

II.2.3-Le cadmium :

Le Cd est un métal blanc argenté ayant des propriétés physiques proches de celles du Zn. On rencontre en général le Cd à l'état de sulfure et il est souvent présent comme impureté dans le minerai de Zn appelé sphalérite.

Le Cd est utilisé dans la fabrication des piles (nickel-Cd), dans la préparation par galvanisation de couches protectrices de fer (Fe) bien malléables mais résistantes à la corrosion ainsi que dans les composés d'alliages. De plus, on utilise les composés de Cd comme pigments de peintures résistants à de hautes températures.

Dans l'environnement, le Cd provient pour la plus grande partie des usines élaborant ou traitant les métaux et des unités d'incinération de déchets.

Il parvient dans le sol par le processus de déposition par les engrais qui en contiennent et par les boues d'épuration. Il parvient dans les eaux avant tout par dépôt à partir de l'air, mais aussi par les eaux de précipitation et par l'eau de ruissellement de décharges d'ordures. [9]

II.2-Le phénol :

II.2.1- Introduction :

Les composés phénoliques sont des molécules bactéricides présentes dans les effluents industriels pouvant provenir d'activités agro alimentaires et agricoles (fabrication d'huile d'olive, vinasse de distillerie, vinification, etc...). En outre, certaines matrices végétales contiennent des molécules à haute valeur ajoutée qu'il est important de pouvoir isoler au sein d'un mélange de composés. La méthode de séparation la plus fréquemment utilisée dans le traitement des eaux est l'adsorption sur charbon actif. [10]

L'objectif de ce travail est l'étude de l'adsorption sur charbon actif d'un polluant phénolique fréquemment présent dans les résidus agricoles et les effluents industriels agroalimentaires: le phénol.

II.2.2- Définition :

Le phénol est composé d'un cycle aromatique benzénique (hydrocarbure aromatique) et d'une fonction hydroxyle. C'est la plus simple molécule de la famille des phénols. Le phénol est un produit de synthèse. Pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. C'est un composé toxique ($VME = 19 \text{ mg.m}^{-3}$) qui provoque des brûlures graves sur la peau. Il doit être manipulé en utilisant des gants et des lunettes de protection.

Le choix de cette molécule résulte de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues d'industries diverses.

II.2.3-Propriétés physico-chimiques du phénol :

Les propriétés physico-chimiques du phénol sont rassemblées dans le Tableau I-1 :

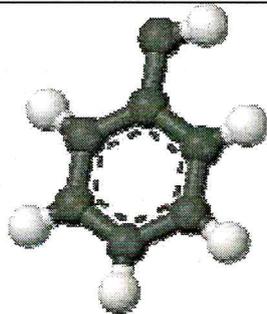
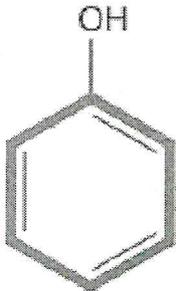
Formule brute	C ₆ H ₆ O
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	94,11
pKa	9,99 à 20°C
Point de fusion (°C)	40,9
Température d'ébullition (°C)	181,8
Solubilité	A 25 °C, il est soluble dans l'eau (environ 80 g.L ⁻¹) et en toutes proportions à partir de 65°C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels tels l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle....
Densité (D ₄ ²⁰) (g.cm ⁻³)	1,07
Densité de vapeur (air = 1)	3,24
Diamètre cinétique (A) (°)	5,23
Structure chimique	 

Tableau I-1 : Propriétés physico-chimiques du phénol [11]

CHAPITRE III

CHAPITRE III – LES MATERIAUX ADSORBANTS

III-charbon actif :

III.1- Introduction :

A partir des matériaux lignocellulosiques, nous avons préparé des charbons actifs possédant une structure poreuse importante avec des grandes surfaces spécifiques, en utilisant des agents chimiques comme H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH etc.....

Le choix de l'activation chimique vient du fait que la préparation du charbon actif se fait à des basses températures. Ce procédé permet d'atteindre des grandes surfaces spécifiques, la préparation du charbon actif se fait à partir des grignons d'olives.

III.2- Définition :

Le **charbon actif** ou **charbon activé** ou encore **charbon végétal** est une poudre noire, légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. C'est en fait, une sorte de charbon de grignons de diverses origines présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant.

Le charbon actif est produit à partir de bois, écorces, pâte de bois, coques de noix de coco, grignons d'olives ou de dattes, ou bien de houille, résidus pétroliers.[12]



Figure III.1-Présentation du charbon actif. [12]

III.2.1-Structure poreuse d'un charbon actif :

Dans un charbon activé on peut trouver des pores de différentes tailles. Selon la définition de l'IUPAC [13], la porosité est classifiée de la manière suivante :

Micropores : diamètre inférieur à 2 nm.

Mésopores : diamètre entre 2 nm et 50 nm.

Macropores : diamètre supérieur à 50 nm.

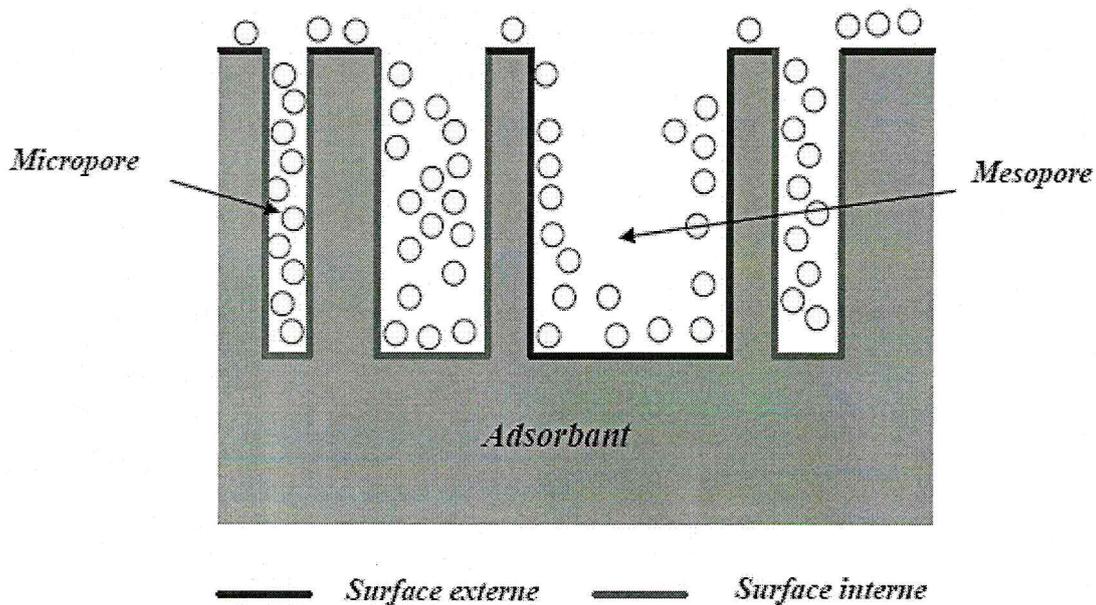


Figure III.2- Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [14].

III.2.2-Nature chimique de la surface d'un charbon actif :

A la surface des charbons actifs on trouve principalement des sites oxygénés. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon actif est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [15,16]. Il est important de relever que les complexes carbone-oxygène sont différents de leurs analogues en chimie organique.

Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C)), éther (Ph(-O-)Ph'), quinone (O=Ph=O) et lactoniques (Ph-C=OO-Ph'). Les sites acides rendent le charbon actif plus

hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface [13,15].

Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène [17, 18].

III.2.3-Les différents processus de transport dans les adsorbants :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant.

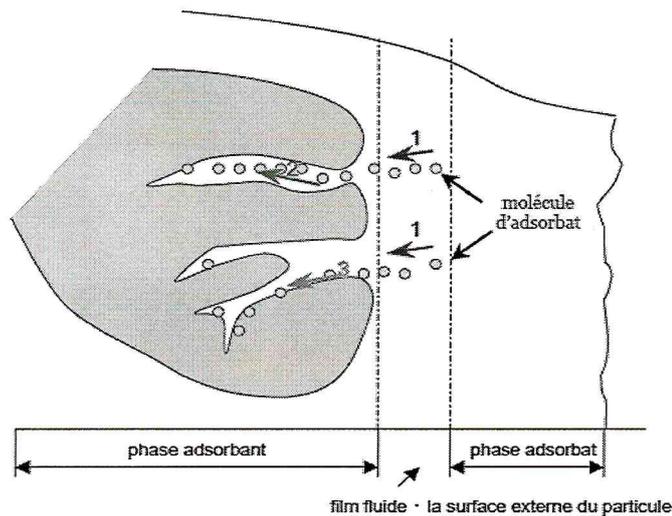


Figure III.3- Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un adsorbant: 1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface [14].

III.2.4- Structure chimique à la surface du charbon actif :

- **Microstructures du charbon actif :**

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène.

Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (Figure III-3). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant.

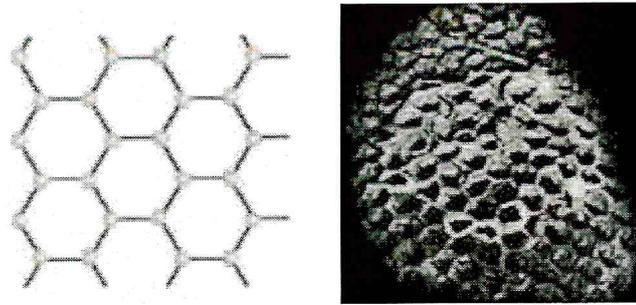


Figure III.4-Une feuille de graphène [14].

- **Représentation schématique des microstructures du charbon actif :**

L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (Figure III-4).

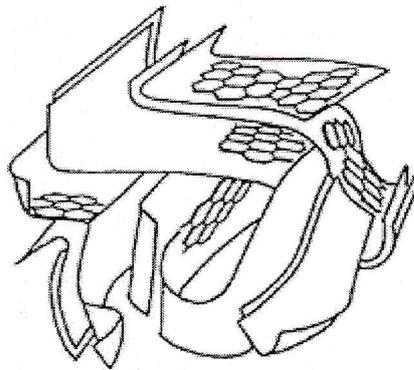


Figure III.5-Microstructures du charbon actif [15].

La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse, par des charbons activés [19]. Dans ce travail on s'intéresse à la valorisation d'un résidu lignocellulosique (grignons d'olives) en tant qu'adsorbant.

III.3-La composition de l'olive :

L'olive est une drupe, c'est-à-dire, un fruit à noyau ; elle est de forme ellipsoïdale. [20]

Sa composition physique est indiquée sur la figure III.1.

Sa composition chimique moyenne est indiquée dans le tableau III.1.

- **Composition physique de l'olive :**

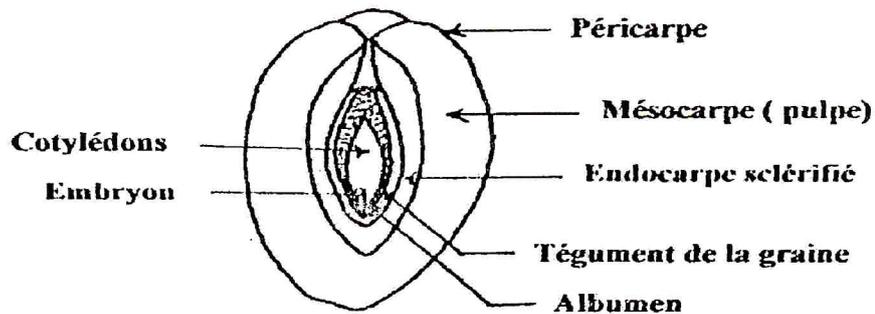


Figure III.1 : Composition physique de l'olive. [21]

- **Composition chimique de l'olive :**

	Péricarpe	Mésocarpe	Endocarpe+Amandon
Cendres totales	1,6	2,3	1,2
Matières azotées	9,8	9,6	1,3
Matières grasses	3,4	51,8	0,8
Cellulose brute	2,4	12	74,1
Extractifs non azotés	82,8	24,3	22,6

Tableau III.1 : composition chimique de l'olive mûre en pourcentage de la matière sèche [22]

L'examen de ce tableau montre que : La partie la plus riche en cellulose brute est l'endocarpe (ou noyau).

III.4-Préparation du charbon actif :

La préparation du charbon actif ou l'adsorbant est réalisée en une seule étape, par l'activation chimique à température ambiante, sans passer au traitement thermique à des hautes températures, dans le but d'obtenir un adsorbant à partir d'une méthode moins coûteuse.

III.4.1- L'activation chimique :

L'activation est l'étape qui permet de développer le système poreux et par conséquent d'augmenter la surface spécifique de la matière carbonée. Cette étape consiste à oxyder le matériau.

On peut obtenir alors une multiplication du nombre de pores et un élargissement du volume et de la matière des pores. La surface spécifique se situe en principe entre 600 et 2000 m²/g. Elle comporte une seule étape, l'activation est réalisée en présence d'agent déshydratant, on obtient un produit ayant de bonnes qualités adsorbantes. Cette voie est appelée généralement « **activation chimique** ». L'agent activant peut être ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, H₂SO₄, K₂S. Il est ajouté en grande quantité, puis éliminé par lavage.

Mécanisme de l'activation :

En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation), la surface spécifique reste presque constante, les atomes de carbone qui sont localisés à des positions de défauts pour le cycle aromatique possèdent des valences résiduelles dues à l'existence des électrons impairs qui sont riches en énergie potentielle et par conséquent, sont plus réactifs. De plus ils ont une tendance à former des complexes oxygénés à la surface durant la durée d'activation.

CHAPITRE IV

CHAPITRE IV - PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1- PREPARATION DU CHARBON ACTIF:

IV.1.1-Introduction :

Dans le but de valoriser les matériaux locaux en charbon actif, nous avons utilisé comme précurseur les grignons d'olives provenant de Mascara.

Les grignons d'olive brutes (GOB) ont été abondamment lavés à l'eau distillée puis séchés (GO) à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures avec une perte de poids d'environ 15-20 %. Ils sont ensuite broyés et tamisés pour ne retenir que la fraction comprise entre 125 et 400 µm.

IV.2.2-Activation chimique :

Une solution aqueuse de (H_2SO_4 98 %) concentré comme agent d'activation est mélangée en proportion acide/GOB de 8 :1 pendant 24 heures à température ambiante (25° C). Le solide noir ainsi obtenu est filtré puis lavé à l'eau distillée à pH neutre. Pour éliminer l'excès d'agent d'activation, le matériau est mis en suspension dans une solution de NaOH (0,1M) sous reflux, pendant une heure. Après refroidissement, la suspension est filtré et le matériel solide est lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Finalement ce matériau solide est séché à l'étuve à 105° C pendant toute la nuit.

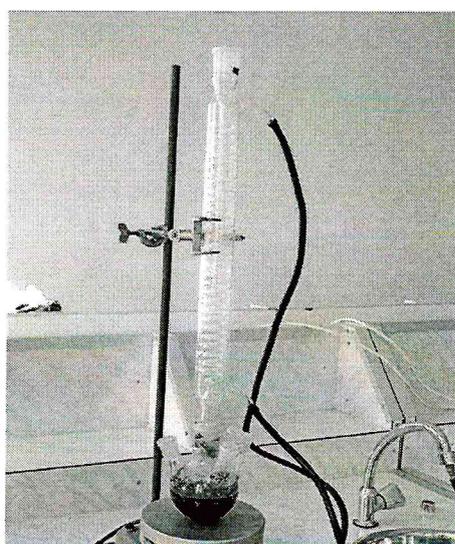


Figure IV.2-Dispositif de neutralisation du charbon actif valorisé.

- Le traitement physico-chimique ci-dessus est représenté sur la figure IV.2 :

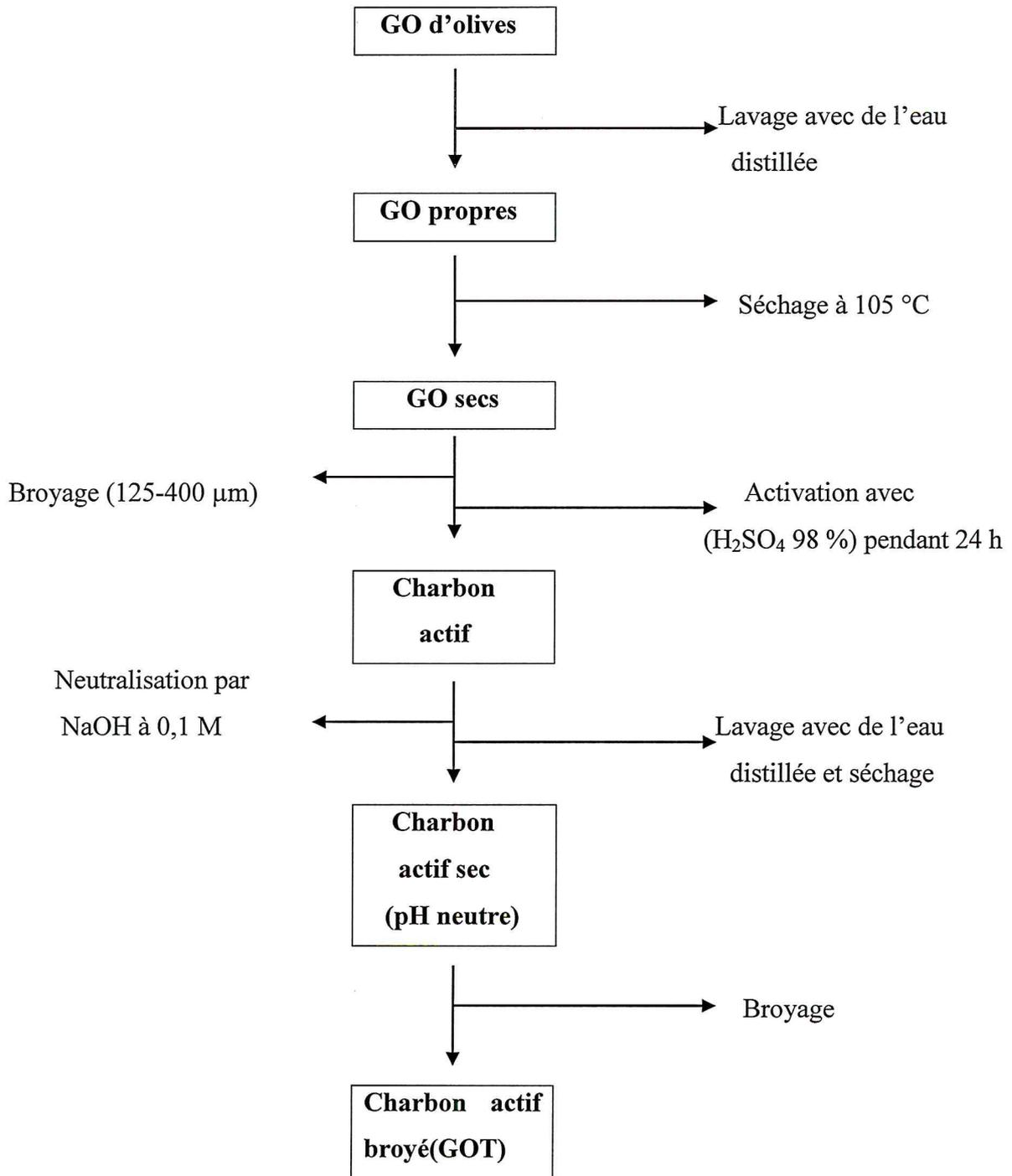


Figure IV.2-Protocole opératoire de préparation du charbon actif à partir des grignons d'olive.

IV.3-Méthodes et caractérisation de l'adsorbant :

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation du matériel à savoir : La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et de la diffraction du rayons X (DRX), la microscopie à balayage (MEB), Titration de masse (PZC) et le dosage de Boehm.

Les résultats obtenus à partir de ces tests d'adsorption donnent une estimation technique de la capacité d'adsorption.

IV.3.1-La spectrométrie infrarouge a transformée de Fourier IR-TF :

Les spectres d'absorption IR en phase solide ont été enregistrés avec le spectromètre infrarouge JASCO de type FTIR-4100. Le domaine de fréquences étudié est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} , ce qui permet de caractériser les groupes fonctionnels qui nous intéressent. Elle permet d'obtenir des informations globales sur les structures moléculaires d'un composé donné.

Les échantillons (GOT) qui sont analysées, sont préalablement préparés sous forme de pastilles dans le KBr.

IV.3.2-Diffraction aux rayons X :

L'analyse par diffraction des rayons X est une des méthodes utilisées pour déterminer la structure cristallographique des solides étudiés. Elle consiste à envoyer des rayons X d'une longueur d'onde bien définie λ sur un échantillon. Les faisceaux sont diffractés par les plans cristallins de l'échantillon selon la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin \theta = \lambda$$

Avec :

θ : Angle de Bragg.

λ : Longueur d'onde (\AA).

d_{hkl} : Distance inter réticulaire.

Le diffractomètre utilisé est de type XPERT

IV.3.3-Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine des

UV (200-380 nm) jusqu'au proche infrarouge (800 nm).

La spectroscopie ultraviolet-visible est une méthode utilisée en routine pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transition et des composées organiques fortement conjugués.

La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer — Lambert

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot C$$

A = absorbance sans unité

I_0 = intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté)

I = intensité lumineuse transmise

ϵ = coefficient d'extinction en ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

l = longueur du trajet optique (en cm)

C = concentration molaire de la solution en (mol^{-1})

IV.3.4- Mesure de point de charge nulle :

L'adsorbant (CA) présente des propriétés d'échange d'ions à sa surface. Lorsque l'adsorbant est placé en suspension dans un environnement qui provoque la désorption des cations, il représente une charge de surface négative.

Quand il y aura migration d'anions du support vers la solution, sa charge sera évidemment positive.

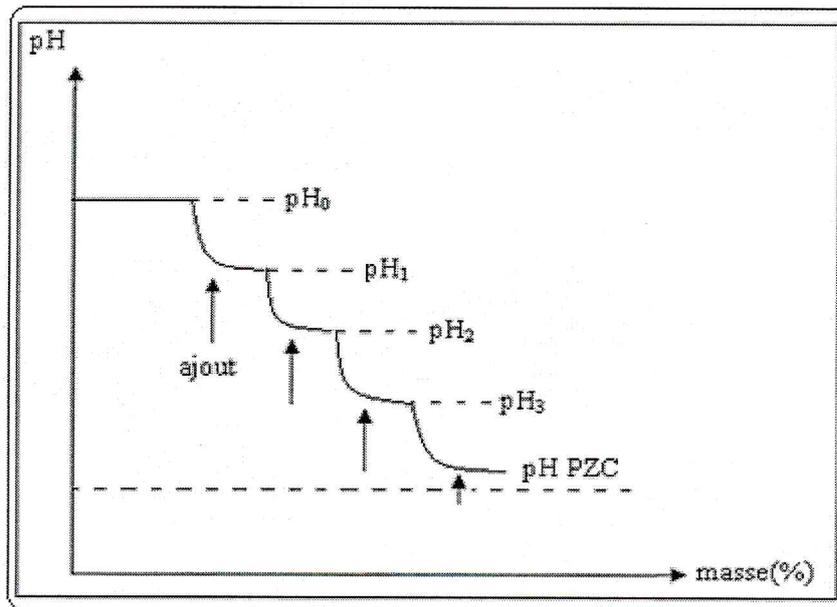


Figure IV.1: titrage de masse [23]

IV.3.5-Dosage de Boehm :

Le dosage de Boehm a été utilisé pour déterminer la concentration des groupes oxygénés de surface implantés lors du traitement acide. La méthode de Boehm, qui est une méthode quantitative, est la plus répandue pour la caractérisation des fonctions de surface.

Elle consiste à doser les groupes de fonctions oxygénées acide et basiques de surface. Ces groupements fonctionnels désignent d'une part les fonctions acides, tels les fonctions carboxyliques, lactones, hydroxydes et carbonyles, dont le dosage est réalisé à différente, et d'autre part les fonctions basiques, déterminées au moyen de l'acide chlorhydrique. [24]

Mise en oeuvre :

L'expérience a été réalisée de la manière suivante: Une masse de 0,7 g est mise en contact avec 50 ml d'une solution de (KOH 0.05 N).

Le mélange est maintenu en agitation constante pendant 24h.

Après filtration, la solution est ensuite dosée par HCl de concentration 0.025 N (5 ml du filtrat par HCl 0.025 N).

Le point d'équivalent du titrage est déterminé par un indicateur acide base (phénophtaléine).

Cette expérience permet de donner le nombre total de milliéquivalents de sites acide par 100 g de charbon. [25]

IV.3.6-Spectrométrie d'absorption atomique de Flamme (SAAF)

Le spectromètre à flamme permet de doser un échantillon de solution dissous dans un liquide. Au final, on obtient un tableau des éléments trouvés dans notre échantillon classés en fonction de leur concentration. Il existe une lampe spécifique à l'élément que l'on veut doser.

La flamme atomise tous les éléments de l'échantillon et la lampe capte la longueur d'onde émise par le nuage atomique, propre à un élément donné. Les concentrations sont ensuite données en ppm (parties par million ou mg par litre) qu'il faudra ensuite convertir en concentration par gramme d'échantillon.

IV.3.7-Microscopie électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse pouvant donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'un cliché permet de visualiser la forme et les dimensions des particules ainsi qu'une description morphologique et structurale. Les résultats obtenus par cette technique semblent bien performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille varie du micron jusqu'au centimètre.

Le principe consiste à un balayage de l'échantillon par une sonde électronique, assurant ainsi une excitation locale du solide. L'interaction entre les faisceaux d'électrons et la surface du solide provoque l'ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible inférieure à 50 eV sont détectés par un détecteur couplé à une vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage des faisceaux incidents.

Cependant une métallisation de la surface d'échantillon s'avère nécessaire dans le but d'augmenter la conductibilité électronique.

IV.4-Les paramètres influençant l'adsorption :

IV.4.1-Application à l'adsorption du Cadmium :

IV.4.1.1- Effet du temps de contact :

Dans le but d'évaluer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre, nous avons varié le temps de contact de 5 à 120 mn à température ambiante.

Mise en œuvre :

Une masse de 25 g de l'adsorbant est mise en contact avec 50 ml d'une solution de nitrate de cadmium à 25 mg/l. Le mélange est agité pendant différents intervalles de temps compris entre 5 et 120 mn. Après filtration la concentration est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique de flamme (air/acétylène) (SAAF) à 228.8nm.

IV.4.1.2-Effet du pH:

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme de la réaction d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption à différents pH.

Mise en œuvre :

L'effet du pH est étudié sur des suspensions de GOT (25 mg/l) dans 50 ml d'une solution de cadmium (25 mg/l).

Le pH est ajusté dans les solutions initiales de cadmium entre 3 et 5 en utilisant une solution de HCl (0,1M).

Les mélanges résultants, sont agités pendant une heure puis centrifugés.

Les concentrations en cadmium dans les surnageants sont déterminées par SAAF à 288.8nm.

IV.4.1.3-Effet de la concentration initiale :

L'élimination des métaux lourds en solution aqueuse par un type de sous produit agricole similaire permis de déterminer la valeur optimale de la concentration pouvant influencer la capacité d'adsorption pour atteindre un rendement assez élevé .[26]

Mise en oeuvre :

25mg de l'adsorbant sont ajoutés à 50ml d'une solution de cadmium dans différentes concentrations 25 ; 100 ; 150 et 200 mg/l, les solutions sont agitées pendant 1heure. Après filtration, les concentrations sont déterminées par SAAF à 288.8nm.

IV.4.2 -Application à l'adsorption du phénol :

IV.4.2.1-Effet du temps d'agitation :

Mise en œuvre :

0.1g de l'adsorbant a été ajoutée a 10ml d'une solution de phénol (0.01g/l), le mélange est agité dans un intervalle de temps de 2 à 120mn.

La concentration a été mesurée par le spectrophotomètre d'UV-visible (double faisceau, Shimadzu UV-160a) à la longueur d'onde 269nm.

IV.4.2.2- Effet de la masse de l'adsorbant :

Mise en œuvre :

Des masses de charbon actif variant entre 20 et 140 mg sont mélangées avec des mêmes volumes (10 ml) de la solution du phénol et agitées pendant 10 mn. Après filtration, les concentrations son déterminées par l'analyse spectrophotomètre UV-visà 269 nm.

IV.4.2.3-Effet de la concentration initiale :

Mise en œuvre :

0.1g de l'adsorbant a été ajoutée à 10ml d'une solution de phénol dans différentes concentrations rangés entre 0.1 et 0.7mg/l, la solution est agitée pendant 10mn. Après filtration la concentration est déterminée par un spectrophotomètre UV-vis à la longueur d'onde 269nm.

CHAPITRE V

CHAPITRE V – RESULTATS ET DISCUSSION

- Quelques paramètres des grignons d'olives traités chimiquement (GOT) comparé avec les grignons d'olives brutes (GOB) sont présentés sur le tableau V.I suivant :

Paramètres	GOB	GOT
Tailles des particules (μm)	200	200
pH après lavage	6.7	6.6
pH_{PZC}	6.7	2.82
Nombres de sites acides (meq/100g)	14 [25]	117

Tableau V.1 : résultats de la caractérisation de l'adsorbant préparé.

D'une manière générale, ces résultats montrent que le traitement acide sur l'adsorbant GOT produit un effet remarquable qui se traduit par une augmentation considérable de l'acidité de surface (117 meq /100g de GOT).

V.1-Mesure du point de charge nulle (point of zero charge):

Les résultats du titrage de masse sont présentés sur la figure suivante :

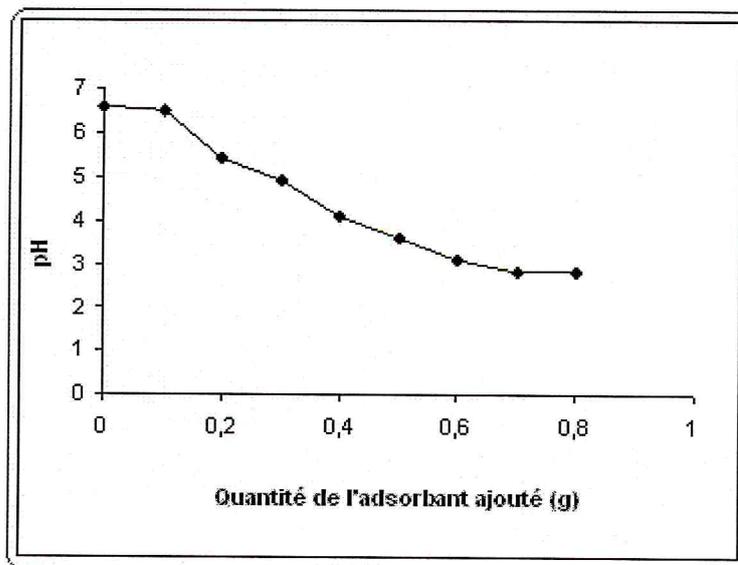


Figure. V.1-mesure de pH_{PZC} par titrage de masse

La (figure V.1) montre que l'adsorbant présente un caractère acide, puisque la valeur de pH_{PZC} est de (2.82). Nous pouvons conclure que l'activation par l'acide sulfurique permet le

déplacement des PZC vers les pH les plus acides. Ce graphe nous permet de comprendre que la surface a une charge positive à des valeurs de pH inférieurs au PZC et que d'un autre côté, la surface est chargée négativement aux valeurs de pH supérieures au PZC permettant aux cations de s'adsorber.

V.2-Dosage de Boehm :

Les résultats du dosage de Boehm montre que le nombre de sites acides est de (117meq/100g), nous remarquons que l'activation par l'acide sulfurique fait augmenter considérablement le nombre de groupes acides comparés aux grignons d'olives brutes qui sont pratiquement neutres [24]. Ceci peut être expliqué en tenant compte du fait que l'addition de l'adjuvant chimique H_2SO_4 qui est un oxydant fort, a donné naissance à de nouveaux groupements oxygénés à la surface des adsorbants traités. Les groupements oxygénés sont formés par l'interaction entre l'agent H_2SO_4 et les atomes de carbone possédant des valences libres (insaturés) situés dans la structure du solide adsorbant.

V.3-Spectroscopie d'absorption FTIR

Le spectre infrarouge des GOT est reporté sur la figure suivante :

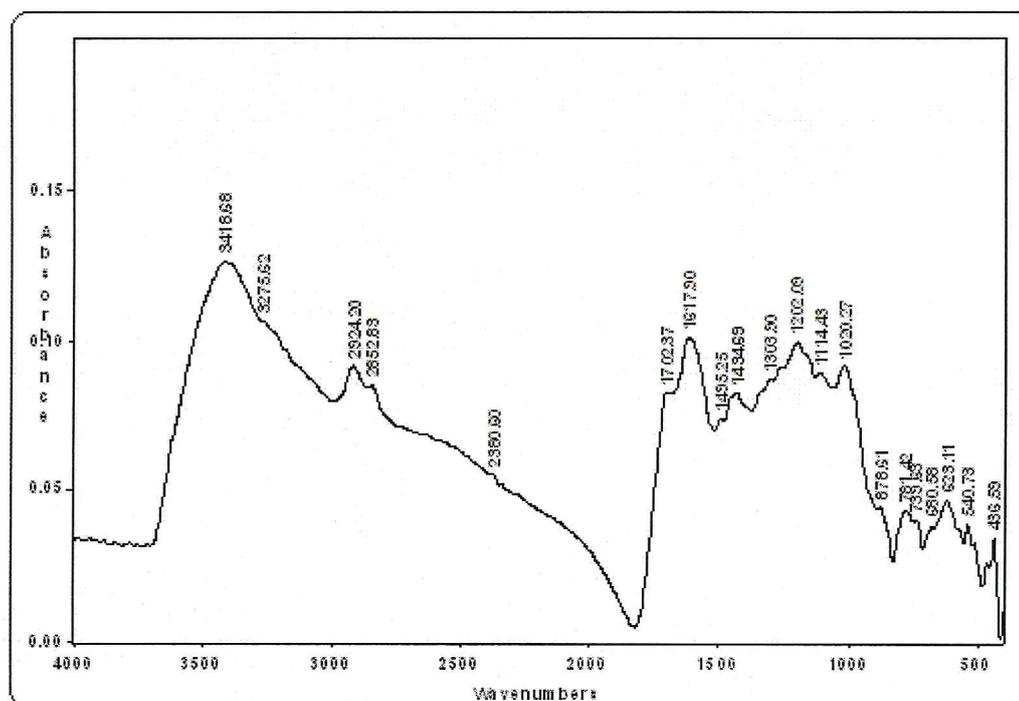


Figure V.2 : Spectre IRTF du charbon actif (GOT)

L'analyse du spectre IR (figure V.2) montre que les groupements fonctionnels actifs à la surface sont constitués principalement par les liaisons -OH et les liaisons de type -CH et COOH. On observe:

- une bande large vers 3419 cm^{-1} qui est probablement due à la vibration de la liaison -OH.
- une bande de faible intensité vers 2924 cm^{-1} correspondant aux liaisons C-H
- une bande de faible intensité vers 1702 cm^{-1} correspondant probablement aux liaisons C=O des fonctions acides carboxyliques
- une bande vers 1617 cm^{-1} correspondante à C=O attribuable à la vibration aromatique des groupements fonctionnels carboxylates
- des bandes autour de 1300 et 900 cm^{-1} correspondant à la vibration des bandes C-O associées à des groupes hydroxyliques et à des structures de type éther

V.4-Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Les observations en MEB de GOT sont présentées par les figures suivantes :

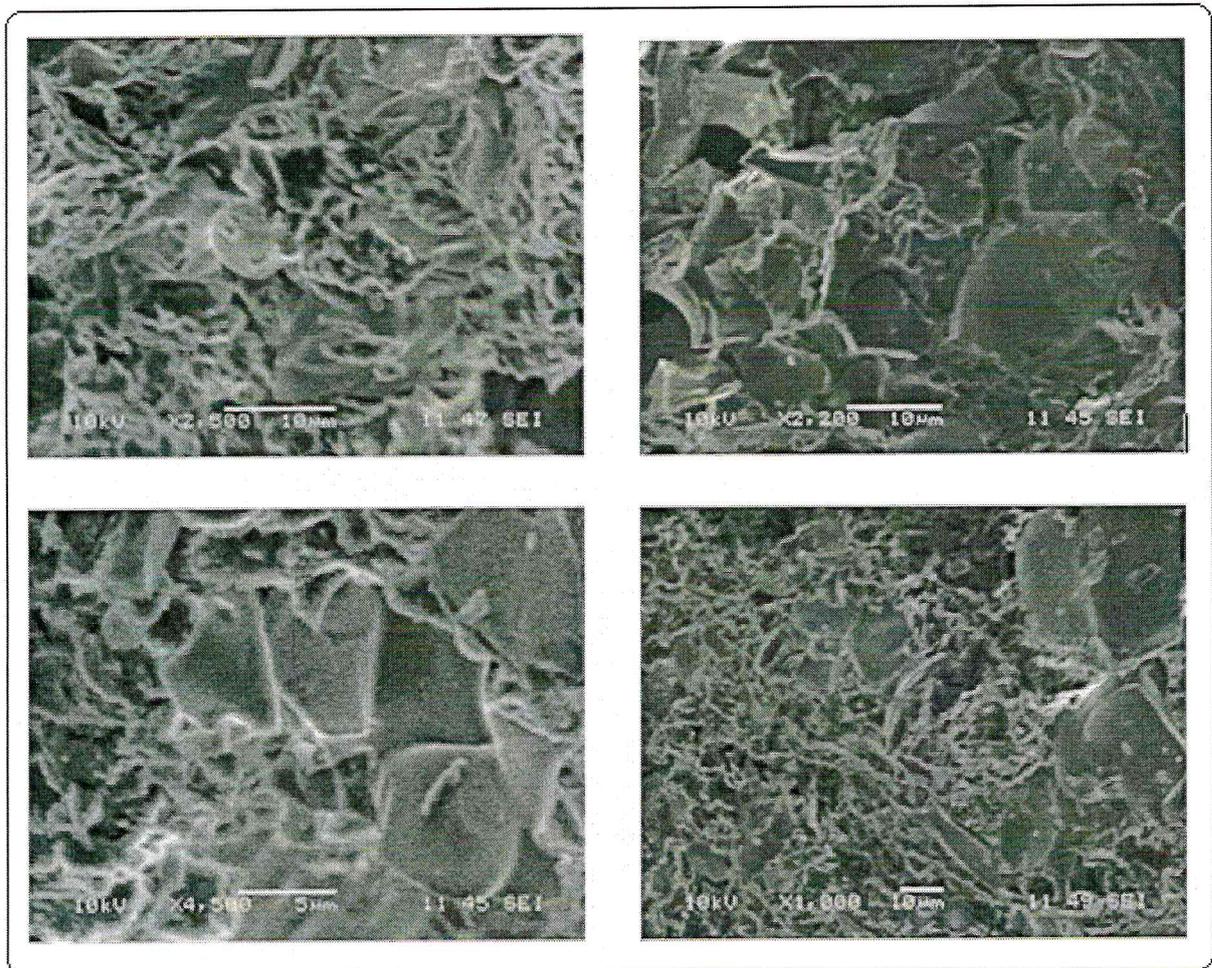


Figure.V.3: Observation de charbon étudié à la microscopie électronique à balayage

Les observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées au centre de recherche (CDTA), la (Fig.V.4) montre que l'adsorbant présente une porosité développée sur toute la surface avec une certaine irrégularité et une hétérogénéité.

V.5-La diffraction des rayons X :

L'analyse par la diffraction des rayons X est présentée par la figure suivante :

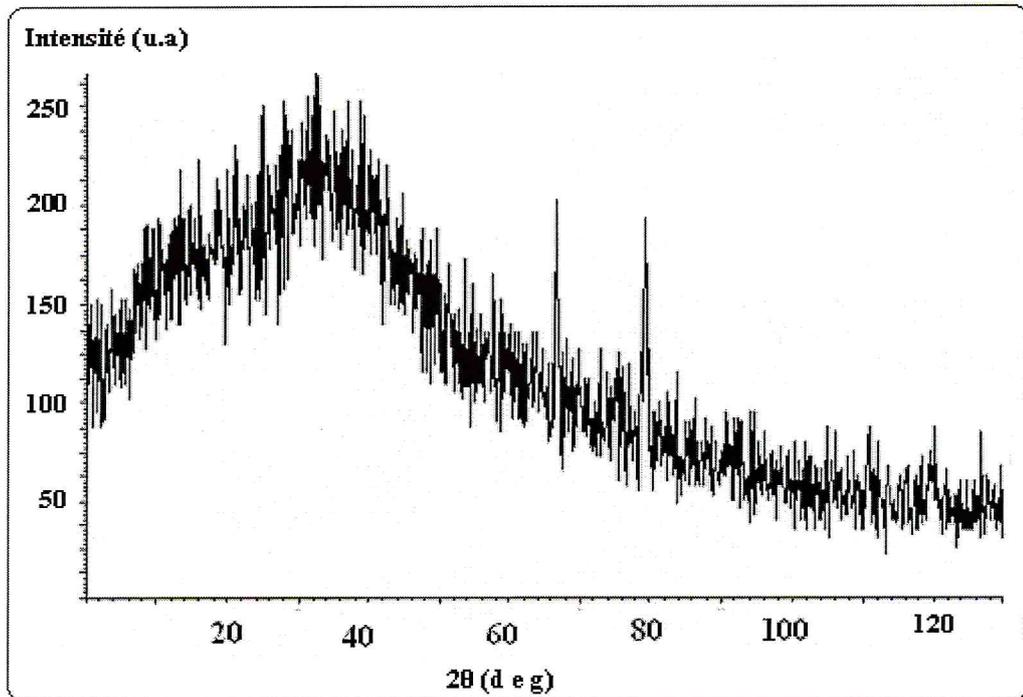


Figure.V.4: Diffractogramme des DRX des GOT

D'après le résultat obtenu dans la (figure V.4) par DRX, nous pouvons avoir une idée sur l'organisation structurale de notre adsorbant.

Une large bande et deux pics de faibles intensités sont dus à une structure cristalloamorphe du solide contrairement aux cristaux qui donnent des pics intenses bien définies. Cette structure cristalloamorphe nous renseigne donc que la distribution des atomes de carbone est aléatoire, indiquant une structure atomique désordonnée.

V.6-Adsorption du Cadmium :

La quantité adsorbée de cadmium par l'adsorbant est calculé comme suit :

$q_t = (C_i - C_t) \cdot V/m$ avec:

q_t : la quantité de Cd adsorbé en mg/g ;

C_i : la concentration initiale de Cd en mg/l ;

C_t : la concentration en Cd à temps de contact t en mg/l ;

V : le volume de la solution en l ; M : la masse de l'adsorbant en g.

V.6.1-Effet de temps de contact :

Les résultats obtenus par l'effet de temps de contact sont présentés par la figure suivante :

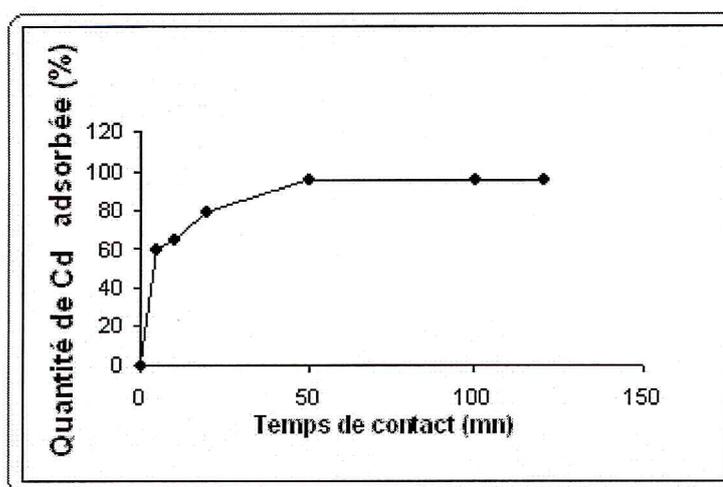


Figure.V.5.Effet de temps de contact

La (figureV.5) montre l'effet du temps de contact sur la rétention du cadmium par l'adsorbant : la variation de pourcentage de l'adsorption en fonction de temps de contact. Nous remarquons que la rétention du Cd est plus rapide ceci est peut être due à la disponibilité d'une surface très importante.

Ces résultats indiquent qu'autour de 60 % de Cd est enlevé après 5mn de contact, 65.30 % de Cd est adsorbé après 10mn, 79.45% est enlevé après 20mn jusqu'à arrivé à un pourcentage d'enlèvement maximal de 95.97% atteint aux environs de 50mn.

V.6.2-Effet de pH:

Les résultats obtenus par l'effet du pH sur l'adsorption de Cd sont présentés par la figure suivante :

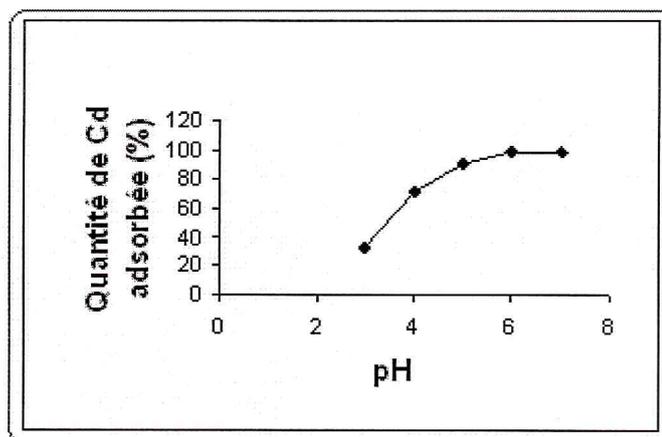


Figure.V.6.Effet du pH sur l'adsorption de cd

La (figure V.6) nous montre l'effet du pH sur l'adsorption de cadmium. Ces résultats indiquent que 32 % de Cd sont adsorbés à pH=3 jusqu'à atteindre 97 % pour pH=6. On remarque d'après cette figure que la quantité de Cd adsorbée est au maximum à pH= 6. Ceci indique qu'à pH <3 il y a concurrence entre les protons H^+ et les ions Cd^{2+} sur la surface de solide (sites actifs). A des pH supérieurs à 3 la quantité des ions H^+ présents en solution diminue laissant place aux ions métalliques chargés positivement.

V.6.3-Effet de la concentration initiale :

Les résultats obtenus par l'effet de la concentration initiale sur l'efficacité de l'adsorption sont présentés par la figure suivante :

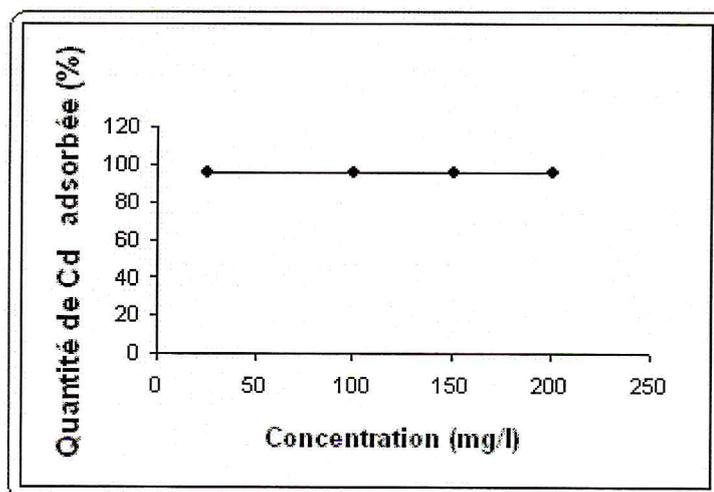


Figure.V.7.Effet de la concentration initiale de Cd sur l'adsorption

Le résultat obtenu dans la (figure V.7) montre que l'augmentation de la concentration initiale entraîne celle de la capacité d'adsorption. En outre, l'efficacité de rétention diminue pour la concentration de 200 mg/l.

Ceci est probablement dû à la saturation des sites superficiels d'adsorbant par les métaux lourds.

Ces résultats indiquent que 96 % de Cd sont enlevés à 25 mg/l de la solution de Cd jusqu'à arrivé à un pourcentage de 95.5 % pour la concentration de 200mg/l.

V.7-Adsorption de phénol :

V.7.1-effet du temps d'agitation :

Puisque l'agitation consomme de l'énergie et influe sur l'efficacité de rétention, il est important de déterminer le temps d'agitation optimal.

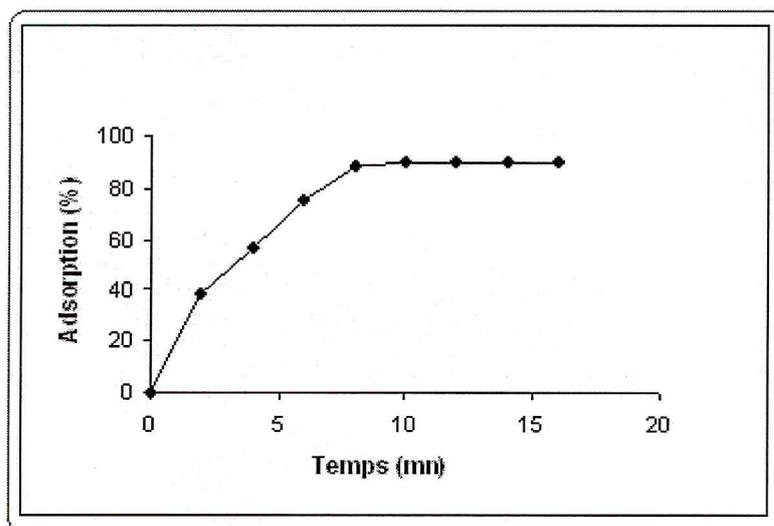


Figure.V.8.Effet de temps d'agitation

La (Fig.V.8) montre que le pourcentage du Cd augmente avec l'augmentation de temps d'agitation jusqu'à arrivé à un pourcentage d'enlèvement maximal de 90 % après un temps d'agitation de 10mn. L'agitation du mélange provoque rapidement le déplacement des particules solides.

V.6.2-Effet de la masse de l'adsorbant :

Les résultats obtenus par l'effet de la masse de l'adsorbant sont présentés dans la figure suivante :

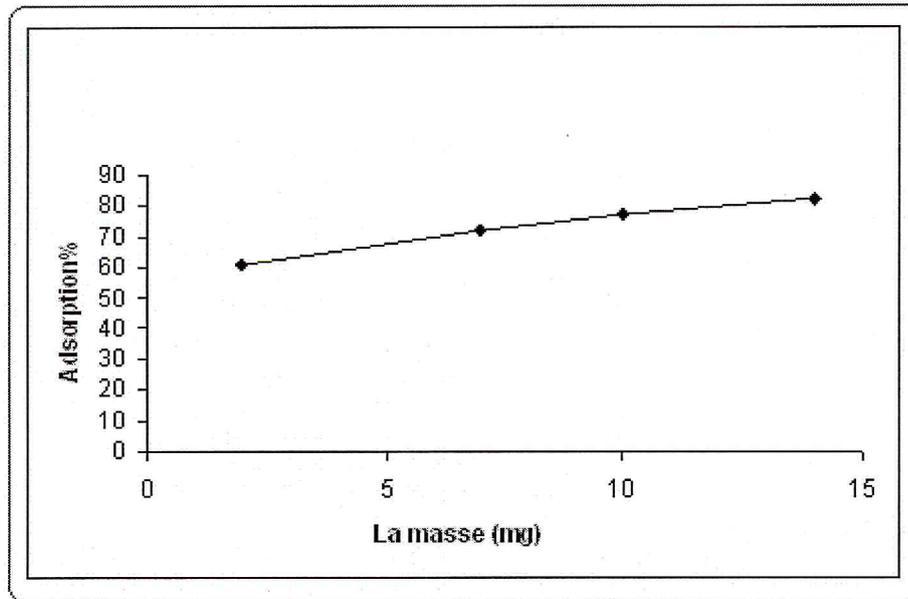


Figure.V.9.Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du phénol

Conc.phénol (100 mg/l) ; temps 10 mn ; solution 10 ml

La (Fig.V.9) montre que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse de charbon actif, allant de 61% pour 0.02g jusqu'à 82% pour 0.14g de l'adsorbant.

V.6.3-Effet de concentration :

Les résultats obtenus par l'effet de la concentration initiale de phénol sont présentés dans la figure suivante :

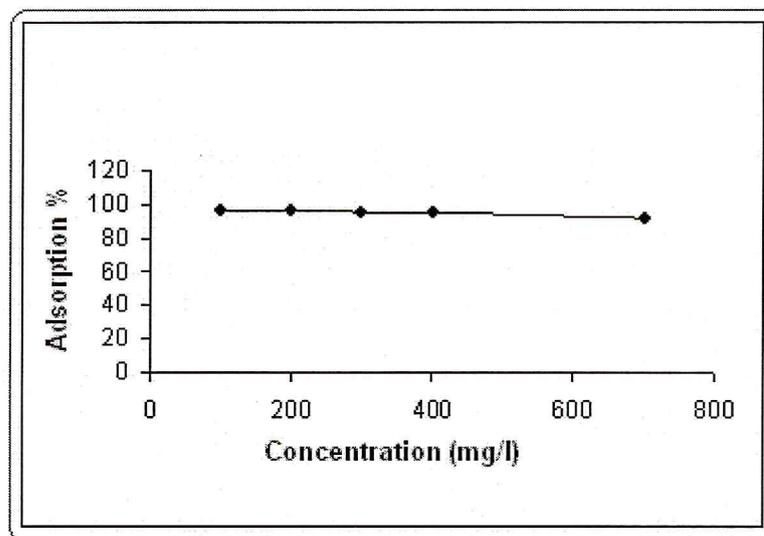


Figure.V.10-Effet de la concentration

Masse.CA (100mg) ; temps 10 mn ; solution 10 ml.

La figure V.10 indique que 96.20% de phénol adsorbé pour une concentration de 100mg/l, alors que 96% à 200mg/l, 95.6% à 300mg/l et 94.9% à 400mg/l. Jusqu'à arrivé à un pourcentage de 91.54% au 700mg/l.

Le pourcentage de l'adsorption diminue, cette diminution est probablement due à la saturation de l'adsorbant par le phénol.

CONCLUSION

CONCLUSION

Cette étude a été réalisée en deux étapes, la première est de fabriquer un charbon actif ou activé à partir d'un déchet naturel ligno-cellulosique, nous avons utilisé comme précurseur les noyaux d'olives provenant de Mascara par un traitement chimique en utilisant l'acide sulfurique concentré comme agent d'activation dans le but d'obtenir un adsorbant pour les adsorbats (Cadmium et phénol), la seconde étape est de caractériser les charbons obtenus.

Nous avons étudié l'influence des principaux facteurs (temps de contact, pH, concentration initiale et masse de l'adsorbant).

L'adsorption sur le charbon actif préparé par activation chimique montre que l'activation par l'acide sulfurique concentré a augmenté l'acidité du solide adsorbant, cela a été vérifié par le dosage de Boehm et par le déplacement de la valeur du PZC vers les valeurs du pH les plus basses.

Ce charbon actif, d'origine naturelle au l'on peut trouver en abondance dans notre pays s'est avéré être d'une très grande utilité du fait de sa capacité adsorbante qui lui est conférée. Chargé négativement, ce matériau attire et adsorbe les cations métalliques de façon très efficace. Grâce à de telles propriétés, ce charbon actif peut être utilisé, dans différents domaines, allant du traitement des eaux à la rétention des huiles et graisses en passant la pharmacie, la désintoxication alimentaire et l'agro-alimentaire.

REFERENCES

1. L. B. Khalil. *Adsorption Sci. and Technol.*, 17 (1999) 9, (1999).
2. K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. *Carbon* 32, 4 (1994) 693-702.
3. F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Perz-Lledo, C. Prado-Burguete. *Carbon* 23, 1 (1985) 19-24.
4. N. Boudesocque, « Application à la décontamination et à la gazéification d'effluents organiques aqueux » ; *Thèse de doctorat* ; Université de LIMOGES. Limoges(2007).
5. M.Houar ; «adsorption de certains composés organiques secondaires de désinfection sur bentonites pontée modifiées » ; *Mémoire de Magister* ; Université de Blida ; (1998).
6. O.Houari, C.Tifahi, « Etude systématique de l'oxydation à l'air du DARCO G60/ Application aux polluants organiques » ; *PFE* ; Université de Blida ; (2002).
7. M. Kovac, J. Podani, « Bioindication: a short review on the use of plants as indicators of heavy metals ». *Acta Biologica Hungarica* 37 (1986) 19-29.
8. J.F. Chiffolleau, D. Auger, E. Chartier, P. Michel, I. Truquet, A. Ficht, J.L. Gonzalez et L.A. Romana «spatiotemporal change in cadmium contamination in the seine estuary» *Estuaries* 24 (6B) (2001) 1029-1040.
9. S. Yakoubi, « Les métaux lourds dans les phosphates, géochimie et méthodes d'élimination », *Mémoire de Magister*, Université de Blida, 2007
10. H. Freundlich, *Colloid and capillary chemistry*, Dutton and Co.Ed. , New York, 1928.
11. C .Ayrat . «Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif ». *Thèse de l'INP Toulouse* (France). (2009).

12. A. Bourhane, « Caractérisation de deux types de charbon actives BRITA® ET MILLIPORE® » ; Université du Québec à Montréal. (2008).
13. International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
14. J.F Akyurtlu, A Akyurtlu, S Kovenklioglu, Catalytic oxidation of phenol in aqueous solutions, *Catalysis Today*, 40 (1998)343-352.
15. R.C. Bansal, J.B. Donnet, H.F. Stoeckli, *Active Carbon*. New York: Dekker, (1988).
16. B.R. Puri, *Chemistry and Physics of Carbon*, Edited by Philip L.Walker Jr; volume 6, chapter 3.
17. C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic, *Carbon* 30, 5 (1992), 797-811.
18. M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin. *Carbon* 37 (1999), 1215-1221
19. R.Ljubisa, Radovic, Carlos Moreno-Castilla, Jose Rivera-Utrilla.*Chemistry and Physics of Carbon*; A series of Advances; volume 27; 4; 227-405; Marcel Dekker, Inc. 2000; New York, Basel (1992), 797-811
20. Petit Larousse illustré, 1991.
21. L. Bensadallah, « effet du champ électrique sur l'hydrolyse enzymatique des grignons d'olive » ; *Mémoire de Magister* ; ENP, 2005.
22. K.Koli, « préparation et caractérisation d'argile a piliers de chrome et de chrom - aluminium, application a la l'adsorption de cadmium » ; *Mémoire de Magister* ; Université. Blida. (2005).
23. H.Aloui, « adsorption du toluène et du xylène sur charbon actif modifié et non modifié », *Mémoire de Magistère*, Université de Blida, 2008

24. M.Chott, « préparation du charbon actif à partir de noyaux d'olives-application comme support catalytique dans la réaction d'hydrogénation de l' α -méthyle styrène », *Mémoire de Magister*, Université de Blida, 2008
25. R.Baccar, j. Bouzid, M. Fekian and A. Montiel, «Preparation of activated carob from Tunisian olive-waste cake and its application for adsorption of heavy metal ions », *journal of hazardous material*, 162(2009) 1522-1529.
26. S.R. Shukla and R.S. Pai, «Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust », *Sep. Purif. Technol.* 43 (2005), pp.