



ISSN NO. 2320-5407

Journal Homepage: - www.journalijar.com

INTERNATIONAL JOURNAL OF ADVANCED RESEARCH (IJAR)

Article DOI: 10.21474/IJAR01/17731
DOI URL: <http://dx.doi.org/10.21474/IJAR01/17731>



INTERNATIONAL JOURNAL OF
ADVANCED RESEARCH (IJAR)
ISSN 2320-5407
Journal Homepage: <http://www.journalijar.com>
Journal DOI: 10.21474/IJAR01

RESEARCH ARTICLE

INFLUENCE DE LA FONCTIONNALISATION DU CHARBON ACTIF ISSU DES COQUES DE CAFE SUR LA CINETIQUE D'ADSORPTION DU CADMIUM

Légré Opi Narcisse, Soro Donafologo Baba, Yaya Coulibaly, Kossonou N'guettia Roland, Mamadou Koné, Méite Ladji, Aboua Kouassi Narcisse and Traore Karim Sory

Laboratoire des Sciences de l'Environnement, UFR des sciences et gestion de l'environnement, Université Nangui ABROGOUA, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'ivoire.

Manuscript Info

Manuscript History

Received: 19 August 2023

Final Accepted: 24 September 2023

Published: October 2023

Key words:-

Fonctionnalisation, Charbon Actif, Coques De Café, Adsorption

Abstract

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la recherche d'adsorbants, efficaces et moins coûteux pour l'élimination des ETM des eaux polluées. Elle a pour objectifs de préparer un charbon actif fonctionnalisé à partir de coques de café, résidus agricoles disponibles en Côte d'Ivoire et de tester son efficacité dans l'élimination du cadmium en solution aqueuse. Les charbons actifs (CA) à base de coques de café ont été préparés par activation chimique avec l'hydroxyde de potassium (KOH) puis fonctionnalisés par imprégnation dans une solution d'acide nitrique de concentration 3N suivi d'un traitement thermique à 120°C. Pour déterminer le pouvoir adsorbant de ces charbons actifs, les tests du nombre d'iodes, de la surface spécifique par la méthode du bleu de méthylène et du pHZ ont été réalisés. Les performances des charbons actifs ainsi traités (CA-HNO₃) et non traités (CA) ont été évaluées pour l'adsorption du cadmium comme modèle d'ETM et comparées lors d'expériences menées en régime discontinu et étudiées en fonction du temps de contact, de la dose de l'adsorbant et de la concentration initiale en cadmium. Les cinétiques ont été suivies avec un spectrophotomètre d'absorption atomique de marque SPECTRAA 110, VARIAN et la modélisation des cinétiques pseudo-premier et second ordre a été étudiée sur chacun des adsorbants. Les résultats de la cinétique d'adsorption indiquent que le temps d'équilibre est de 60 min pour les deux charbons actifs. Cependant, vu l'adsorption rapide en début de réaction, le charbon actif CA-HNO₃ serait donc plus favorable et présente une meilleure capacité d'adsorption du cadmium. Les données expérimentales obtenues et celles déterminées théoriquement avec les deux modèles cinétiques pseudo-premier et second ordre ont montré que le modèle pseudo second ordre représente mieux l'adsorption du cadmium par ces deux charbons actifs avec des coefficients de corrélation R² égal à 0,99. Le charbon actif fonctionnalisé révèle les meilleures performances d'élimination du cadmium avec un taux de 60% au bout d'une heure de traitement à température ambiante.

Copy Right, IJAR, 2023,. All rights reserved.

Corresponding Author:- Légré Opi Narcisse

Address:- Laboratoire des Sciences de l'Environnement, UFR des sciences et gestion de l'environnement, Université Nangui ABROGOUA, 02 BP 801 Abidjan 02, Côte d'ivoire.

Introduction:-

La pollution environnementale induite par les éléments traces métalliques constitue actuellement une préoccupation majeure dans nos sociétés [1]. En effet, si ces éléments traces métalliques sont présents de façon naturelle dans l'environnement, car constitutifs de la croûte terrestre [2], les fortes concentrations observées sont le fait de diverses activités anthropiques, notamment l'agriculture, l'industrie métallurgie [3]. Leur présence dans l'environnement est particulièrement problématique du fait de leur toxicité à de faibles concentrations, leur non-biodégradabilité et leur capacité de bioaccumulation. Ces éléments traces métalliques sont responsables de plusieurs pathologies (atteintes du système nerveux central, du foie, des reins, mais aussi cancers et malformations embryonnaires) [4]. L'élimination des éléments traces métalliques devient donc un défi majeur en vue de la protection de l'homme et son environnement. Ainsi, différentes méthodes en particulier chimiques, électrochimiques et physico-chimiques telle que l'adsorption sont développées et améliorées [5]. L'adsorption sur charbon actif est un procédé couramment utilisé pour l'élimination des éléments traces métalliques en milieu aqueux [6,7,8]. Cependant, en dépit de ses excellentes propriétés d'adsorption, sa faible sélectivité constitue un frein à son utilisation dans des domaines spécifiques. D'où la nécessité de produire un charbon actif spécifique. La fonctionnalisation chimique devient dès lors une piste prometteuse pour la production de matériaux à application spécifique. Cette modification effectuée par des méthodes oxydatives permet la production d'adsorbant plus hydrophile avec un grand nombre de groupements oxygénés [9], notamment les groupes carboxyliques, phénoliques et lactoniques, responsables de l'affinité du charbon actif avec les éléments traces métalliques [10]. Malgré l'avantage que peut présenter la fonctionnalisation de surface des charbons actifs dans la sélectivité des polluants, peu de travaux s'intéressent à cette modification de surface dans le domaine de traitement des eaux et constitue par conséquent une piste à explorer. Ce travail s'inscrit dans ce contexte d'élaboration de matériaux spécifiques avec pour objectif de fonctionnaliser un charbon actif obtenu à partir des coques de café pour éliminer par adsorption le cadmium du milieu aqueux.

Materiel Et Methodes:-

Matériel biologique

Les coques de café sont des sous-produits de la production des cerises de café. Elles ont été collectées auprès d'une unité de décorticage située dans la commune d'Abobo, dans le nord de la métropole Abidjanaise, en Côte d'Ivoire. Les coques de café sont lavées plusieurs fois à l'eau de robinet puis rincées avec de l'eau distillée. Ce lavage a permis d'éliminer les impuretés telles que la moisissure, la poussière contenue dans ces échantillons. Ces coques ont été par la suite placées dans une étuve de marque Memmert pour le séchage.

Produits utilisés

Les produits utilisés pour la préparation et la caractérisation des charbons actifs sont consignés dans le **tableau 1** ci-dessous.

Tableau 1:- Liste de produits de préparation et de caractérisation des charbons actifs.

Nom	Formule chimique	Pureté (%)	Fabricant
Hydroxyde de potassium	KOH	98	Fluka
Acide nitrique	HNO ₃	63	Panreac
Acide chlorhydrique	HCl	36	Reidel de Haën
Hydroxyde de sodium	NaOH	99	Fluka
Thiosulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₃	99	Panreac
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	≥ 99,5	Merck
Hydrogénocarbonate de sodium	NaHCO ₃	≥ 99,5	Merck

Préparation des charbons actifs

Le protocole utilisé pour la préparation comporte les étapes suivantes:

- Les coques de café, utilisées comme précurseur, sont lavées à l'eau de robinet, rincées avec de l'eau distillée puis séchées dans une étuve de marque Memmert à 110°C pendant 24 heures;
- Après séchage, le matériau est broyé puis tamisé pour homogénéiser la taille des particules;
- Le précurseur broyé est ensuite imprégné avec une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) de concentration 50g/L pendant une durée de 6h avant d'être étuvé à 110°C pendant 24h jusqu'à évaporation complète du liquide d'imprégnation;
- Après les 24 heures, les échantillons séchés sont mis dans des creusets et portés dans un four à moufle de marque Nabertherm programmé à 400°C pour être carbonisés à la température de 400°C pendant 3 heures;

□ Après refroidissement dans un dessiccateur, les échantillons sont lavés à l'eau distillée sous agitation jusqu'à ce que le pH de l'eau de rinçage soit compris entre 6,5 et 7. Ils sont séchés à l'étuve puis rangés dans des sachets alimentaires et étiquetés CA.

Fonctionnalisation du charbon actif:

La fonctionnalisation s'est faite suivant le protocole de **Jaramillo et al.** [5]. Dans un erlenmeyer de 250 mL, une masse de 10g de charbon actif (CA) précédemment préparé est mise en contact avec 100 mL d'une solution d'acide nitrique de concentration 3N. L'ensemble est porté sur une plaque chauffante de marque Ovan programmée à 120°C avec un palier isotherme de 6 heures. Après refroidissement, le charbon actif ainsi fonctionnalisé est séché à l'étuve à 110°C pendant 24 heures et rangé dans les sachets alimentaires et étiquetés (CA-HNO₃).

Détermination du Pouvoir adsorbant des charbons (CA) et (CA-HNO₃):

Le pH_Z, le nombre d'iode et la surface spécifique des deux types de charbons ont été déterminés afin d'apprécier leur pouvoir adsorbant [11].

Détermination du point de charge nulle

Cette méthode est inspirée du protocole de **Belayachi** [12]. Des volumes de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01M) sont placés dans des béchers, puis le pH de la solution est ajusté de 2 à 12, par ajout de l'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde sodium 0,1N. Une masse 0,15 g de charbon actif est introduite dans chaque solution puis l'ensemble est agité pendant 48h. Chaque échantillon est ensuite filtré et une nouvelle mesure du pH est effectuée à l'aide d'un pH-mètre. Le point d'intersection entre la courbe représentative de pH_{initial} = pH_{final} et celle de pH_{final} en fonction de pH_{initial} représente le point de charge nulle.

Indice d'iode

Dans un bécher contenant 20 mL d'une solution d'iode de concentration 0,02 N, on ajoute une masse de 0,2 g de charbon actif. L'ensemble est agité pendant 4 minutes et la suspension est ensuite filtrée avec un papier filtre. Un volume de 10 mL du filtrat est dosé avec une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N jusqu'à la décoloration de celle-ci. Le mode opératoire utilisé est le protocole mis en place par **Rager et al.** [13]. La quantité en milligramme d'iode adsorbé par gramme de charbon actif est donnée par la relation suivante:

$$\text{Indice d'iode} = \frac{[C_0 - \frac{C_n \times V_n}{2V_{I2}}] \times M_{I2} \times V_{ads}}{m} \quad (1)$$

où m (g) est la masse en gramme de charbon actif mis en contact avec le volume V_{ads} de la solution d'iode, V_{I2} est le volume de la solution d'iode dosé après adsorption, V_n (mL) est le volume de thiosulfate de sodium versé pour atteindre l'équilibre, M_{I2} est la masse molaire moléculaire de l'iode (254g/mol). C₀ et C_n sont respectivement les concentrations en mol/L de la solution d'iode et celle du thiosulfate de sodium.

Indice de bleu de méthylène

Les tests d'adsorption de bleu de méthylène ont été réalisés en utilisant le protocole tel que décrit par **Gueye** [14]. Une masse de 300 mg de charbon actif a été mélangée avec 100 mL d'une solution de bleu de méthylène de 1000 mg/L. Après 4 heures d'agitation, la suspension a été filtrée et la concentration résiduelle de bleu de méthylène a été mesurée à 650 nm, en utilisant un spectrophotomètre UV-visible de marque Aqualitic. La quantité de bleu de méthylène adsorbée est déterminée par la formule suivante:

$$Q_m(mg/g) = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (2)$$

où m(g) désigne la masse en gramme de charbon actif mis en contact avec la solution de bleu de méthylène, C_i et C_f sont respectivement les concentrations initiale et finale de la solution de bleu de méthylène et V le volume en litre de la solution de bleu de méthylène mis contact avec la masse de charbon actif.

$$S_{BM} = Q_m \cdot N_A \cdot S \quad (3)$$

Avec

S_{BM}: surface spécifique des charbons actifs déterminée par la méthode du bleu de méthylène (m²/g) ;

N_A: nombre d'Avogadro (6,02²³ mol⁻¹);

S: aire occupée par une molécule de bleu méthylène (175 Å² ou 175²³ m²)

Étude de la cinétique d'adsorption du cadmium par les charbons actifs produits

Etude de l'influence du temps de contact

L'étude cinétique correspond à la détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre ou le maximum d'adsorption. Pour cela, une masse de 0,2 g de chaque type de charbon actif (CA ou CA-HNO₃) est introduite dans des erlenmeyers contenant 50 mL d'une solution de cadmium de concentration 10 mg/L. L'ensemble est porté sous agitation pendant une durée déterminée et différente (allant de 5 à 120 minutes). Les échantillons prélevés sont centrifugés puis analysés à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique pour la détermination des concentrations résiduelles en cadmium.

Modèles mathématiques utilisés pour la cinétique d'adsorption du cadmium

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite du modèle de Lagergren et al [15]. Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, Ho et McKay [16] ont opté plutôt pour un modèle cinétique d'ordre 2. Ces modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part par leur application dans le domaine d'adsorption de divers composés sur les différents adsorbants. Les constantes de vitesse caractéristiques des modèles cinétiques pseudo premier ordre et pseudo second ordre sont obtenues à partir des équations (4) et (5) ci-dessous.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (4)$$

avec q_e les quantités adsorbées à l'équilibre et à un temps t , et K_1 (min⁻¹) est la constante de vitesse de la cinétique de pseudo premier-ordre.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2(q_e)^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (5)$$

: q_e et q_t désignent les quantités adsorbées à l'équilibre et à un temps t , et K_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

Détermination des conditions optimales d'adsorption du cadmium

Influence de la dose

Pour la déterminer, différentes masses de charbon actif (CA, CA-HNO₃) sont mises dans des erlenmeyers contenant chacun 50 mL solution de cadmium de concentration 10mg/L. L'ensemble est porté sous agitation durant le temps d'équilibre T_e prédéterminé. Après centrifugation, les échantillons sont analysés par spectrométrie d'absorption atomique pour la détermination des concentrations résiduelles en cadmium.

Influence de la concentration initiale

L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption est réalisée en faisant varier la concentration des solutions de cadmium de 10 à 40 mg/L. Les masses optimales (m_o) des charbons (CA, CA-HNO₃) y sont introduites puis l'ensemble est mis sous agitation durant le temps d'équilibre T_e . Après centrifugation, les échantillons sont analysés par spectrométrie d'absorption atomique pour la détermination des concentrations résiduelles en cadmium.

Evaluation de la capacité d'adsorption

Elle désigne l'efficacité de l'adsorbant qui peut être exprimée en quantité adsorbée (mg/g) ou en taux d'adsorption (%). La quantité adsorbée et le taux d'adsorption sont donnés respectivement par les équations (6) et (7) ci-dessous.

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t)}{m_{CA}} * V \quad (6)$$

$$\text{taux} = 100 * \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (7)$$

désigne la quantité adsorbée en (mg/g), la concentration initiale de la solution en (mg/L), la concentration de la solution à l'équilibre (mg/L), le volume en (L) de la solution traitée et m (g), la masse en (g) de charbon actif mis en contact avec la solution.

Resultats Et Discussion:-

Pouvoir adsorbant des charbons CA-HNO₃ et CA

Les résultats du nombre d'iodes, de la surface spécifique et du pHZ des charbons actifs sont consignés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2:- Caractérisation physique et chimique des charbons actifs.

Charbon actif	Indice BM (mg.g ⁻¹)	Indice d'iode (mg.g ⁻¹)	pHZ	Surface spécifique BM (m ² /g)
CA	18,56	482,3	7,6	296,6
CA-HNO ₃	35,8	336,1	2,8	576,7

Les résultats consignés dans le tableau 2 ci-dessus confirment le pouvoir adsorbant des charbons actifs préparés. Toutefois, le charbon actif fonctionnalisé ayant la plus grande surface spécifique et un pHZ de 2,8 pourrait être plus efficace pour l'élimination du cadmium.

Cinétique d'adsorption du cadmium

Effet du temps de contact

Le temps d'équilibre est le temps nécessaire à l'adsorbant pour fixer le maximum d'adsorbat. Pour le déterminer la cinétique d'adsorption du cadmium sur les deux charbons actifs à savoir CA (natif) et CA-HNO₃ (fonctionnalisé) a été réalisée. Les cinétiques d'élimination sont présentées par la figure 1 ci-dessous.

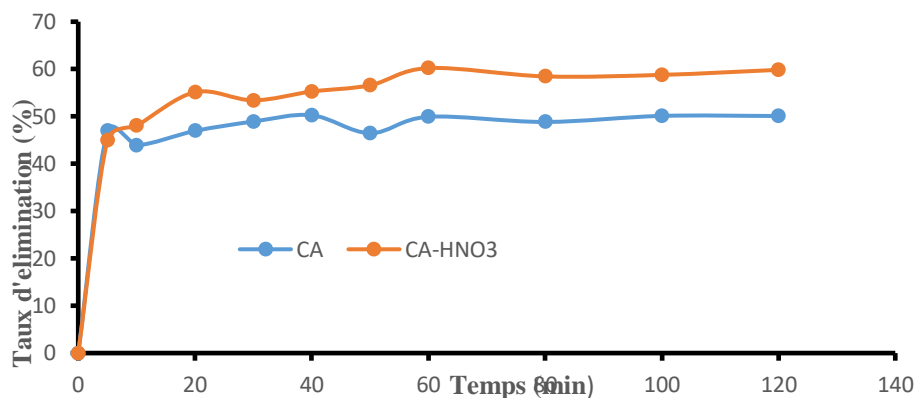


Figure 1:- Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cd²⁺ en milieu aqueux (C₀=10 mg/L; m = 0,2g; pH= 6; V_{sol} = 50 mL)

Il ressort de ce graphe que le temps de contact a un effet sur l'adsorption du cadmium. Ces courbes peuvent être scindées en trois parties. L'adsorption est rapide pendant les dix premières minutes avec des taux d'élimination de 43,93 et 48,02% respectivement pour le charbon actif CA et le charbon actif fonctionnalisé CA-HNO₃. La deuxième phase se caractérise par une adsorption lente et progressive du cadmium sur les charbons actifs étudiés. Cette phase débute après dix (10) minutes de réaction pour s'achever à la soixantième (60^{ème}) avec un taux d'adsorption de 49,92 et 60,20% respectivement pour CA et CA-HNO₃. La troisième phase se met en place à partir la soixantième (60^{ème}) minute jusqu'en fin de réaction. Dans cette phase, le taux d'adsorption devient presque constant et laisse apparaître un palier, caractéristique de l'état d'équilibre entre les charbons actifs et les ions Cd²⁺ présents dans la solution. Des résultats similaires ont été obtenus dans d'autres études. **Khalfaoui [17]** a expliqué cette phase rapide par l'existence d'une très grande affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. Selon **Chouchene [18]**, l'adsorption rapide observée en début de réaction serait due à la grande disponibilité des sites actifs libres de l'adsorbant, mais aussi à une abondance des ions cadmium et qu'au fil du temps, la réduction de ces sites et le nombre d'ions en solution entraînent une faible évolution de l'adsorption. Enfin, la dernière phase matérialisée par le palier serait synonyme de l'épuisement des charbons actifs. Ces résultats révèlent également que la fonctionnalisation a amélioré les propriétés adsorbantes du charbon actif. Aussi, dans la suite de l'étude, le temps d'équilibre sera fixé à soixante (60) minutes.

Détermination des conditions optimales d'adsorption

Effet de la dose de charbon actif

La figure 2, présente l'évolution du taux d'adsorption en fonction de la dose de charbon actif.

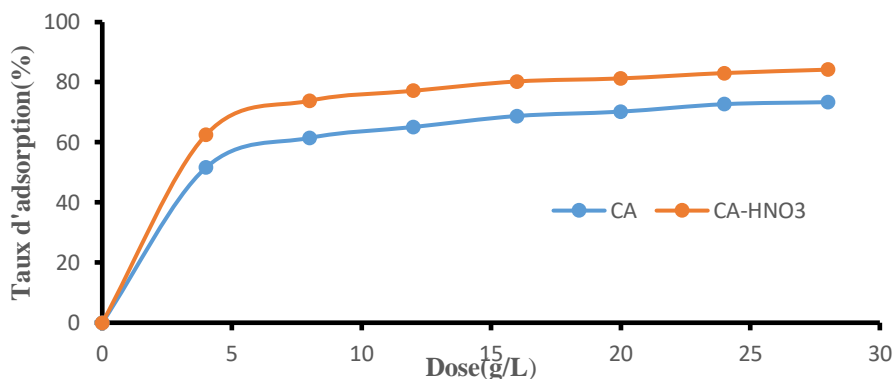


Figure 2:- Effet de la masse sur l'adsorption des ions Cd^{2+} en milieu aqueux ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$; $T_e = 60 \text{ min}$; $\text{pH} = 6$; $V_{\text{sol}} = 50 \text{ mL}$)

Le pourcentage d'élimination du métal étudié augmente avec la dose, quel que soit le charbon actif testé. Des résultats comparables ont été obtenus par **Achour et al, et Senthil Kumar et al, [19,20]**, respectivement dans un essai d'élimination du cadmium en milieu aqueux par de la bentonite et l'adsorption d'un colorant sur les graines de tamarin brutes et modifiées. Pour ces auteurs, cette augmentation du taux d'adsorption serait due à un apport supplémentaire de sites d'adsorption à la suite de l'augmentation de la masse. Cependant, au-delà d'une certaine dose (20 g/L), le taux d'adsorption évolue très lentement pour faire place à un palier qui traduirait un état d'équilibre entre le charbon actif et la solution de cadmium.

Effet de la concentration initiale

Des solutions aqueuses d'ion métallique Cd^{2+} de concentrations initiales comprises entre 10 et 40 mg/L ont été préparées afin d'étudier son influence sur la quantité adsorbée, selon la procédure expérimentale décrite précédemment. La figure 3 montre l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale. Les résultats présentés dans la figure 3 indiquent que l'augmentation de la concentration initiale en ions métalliques conduit à l'augmentation de la quantité adsorbée. Des travaux sur l'élimination du cadmium par adsorption, menées par **Akou [4]** ont abouti à des résultats comparables. Selon cet auteur, cette augmentation de la quantité adsorbée lorsque C_0 augmente, pourrait s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en ion Cd^{2+} entre la solution et la surface de l'adsorbant, favorisant ainsi le transfert de ces ions métalliques vers la surface de l'adsorbant.

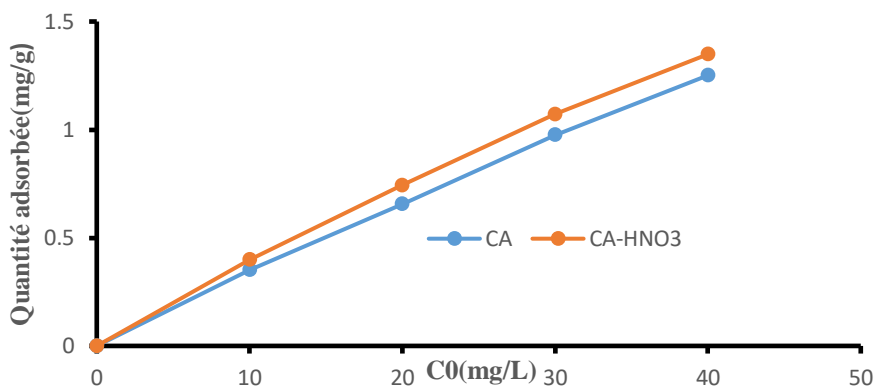


Figure 3:- Effet de la concentration initiale de la solution sur la quantité d'ions cadmium adsorbée ($T_e = 60 \text{ min}$; $m = 1 \text{ g}$ (20 g/L); $\text{pH} = 6$; $V_{\text{sol}} = 50 \text{ mL}$)

Modélisation de la cinétique:

Les constantes de vitesse d'adsorption du cadmium sur les charbons actifs CA et CA-HNO₃ des modèles pseudo premier et second ordre sont déterminées graphiquement. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 3.

Tableau 3:- Paramètres des modèles cinétiques pseudo premier et second ordre.

ADSORBANT	C ₀ (mg/L)	q _e (exp)	Modèle cinétique pseudo premier ordre		Modèle cinétique pseudo second ordre	
			q _e (the)(mg/g)	R ²	q _e (the) (mg/g)	R ²
CA	10	0,35	0,14	0,71	0,356	0,999
	20	0,66	0,08	0,75	0,684	0,997
	30	0,97	0,298	0,80	1,013	0,997
	40	1,2	0,255	0,96	1,294	0,998
CA-HNO ₃	10	0,39	0,076	0,622	0,356	0,998
	20	0,74	0,22	0,812	0,684	0,997
	30	1,07	0,601	0,868	1,138	0,997
	40	1,34	0,368	0,861	1,293	0,998

Ces résultats montrent que le modèle de pseudo second ordre donne des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99 pour les deux charbons actifs. Par ailleurs, les quantités théoriques déterminées avec le modèle de pseudo second ordre sont très proches de celles obtenues expérimentalement. Les cinétiques d'adsorption du cadmium sur les deux charbons actifs sont de pseudo second ordre.

Conclusion:-

L'adsorption du cadmium sur un charbon à base des coques de café a fait l'objet de ce travail. Les résultats relatifs aux tests de caractérisation ont révélé que la fonctionnalisation a entraîné une augmentation des fonctions acides au détriment des fonctions basiques. Elle a aussi modifié la structure poreuse avec l'augmentation de la méso porosité. L'étude de l'influence des paramètres a montré que le temps de contact optimal était de 60 minutes avec des taux d'élimination respectifs de 49,92 et 60,20% pour le CA et le CA-HNO₃. L'augmentation de concentration initiale a entraîné une augmentation de la quantité adsorbée passant respectivement à 1,25 et 1,35 mg/g pour le CA et CA-HNO₃ et ce avec une masse optimale de 1g. L'étude cinétique a montré que le procédé d'adsorption réalisé dans cette étude suit le modèle pseudo second ordre. Au terme de ce travail, nous retenons la faisabilité de la valorisation des coques de café en charbon actif. Ce charbon actif peut subir des traitements spécifiques tels que la fonctionnalisation afin accroître son affinité vis-à-vis du polluant à éliminer, dans le présent travail, le Cadmium.

References:-

1. Yao M. K., Kouassi N'G. L-B. (2015). Etude des propriétés d'adsorption et de désorption du Plomb (Pb) et du Cadmium (Cd) par les sédiments d'une lagune tropicale en présence d'Allylthiourée, J. Biol. Chem. Sci. 9(1): 483-491.
2. Benaissa A. (2017). Optimisation des conditions opératoires de l'extraction de La (III), Cd (II) et Pb (II) par les résines Lewatit TP 207, 214 et 26, thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, Tlemcen, Algérie.
3. Atieh M. A., Bakather O. Y., Tawbini B.A., Bukhari A., Abulaiwi F.A., Fettouhi B.M. Effect of Carboxylic Functional Group Functionalized on Carbon Nanotubes Surface on the Removal of Lead from Water.
4. Akou N. (2010). Adsorption des métaux lourds par la poudre de coquillage de la cote de Bejaia. Thèse de doctorat, Université Abderrahmane de Bejaia, Algérie, 119p.
5. Jaramillo J., Gomez-Serrano V., Alvarez P.M. (2009). Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stones, Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 670–676.
6. Youssef A.M., El-Nabarawy Th., Samra S.E. (2004). Sorption properties of chemically activated carbons: Sorption of cadmium (II) ions. Colloids Surf A 235 :153 163.
7. Huang L., Yuan S., Ly L., Tan G., Liang B., Pehkonen S.O. (2013). Poly (methacrylic acid) -grafted chitosan microspheres via surface-initiated ATRP for enhanced removal of Cd (II) ions from aqueous solution. J Colloid Interface Sci 405 :171–182.
8. Machida M., Fotoohi B., Amamo Y., Mercier L. (2012). Cadmium (II) and lead (II) adsorption onto heteroatom functional mesoporous silica and activated carbon. Appl Surf Sci 258 :7389–7394.
9. Fronczak M., Przyńska K., Bhattarai A., Pietrowski P., Bystrzejewski M. (2019). Improved adsorption performance of activated carbon covalently functionalised with sulphurcontaining ligands in the removal of cadmium from aqueous solutions, International Journal of Environmental Science and Technology, 16 (12), 7921–7932.
10. Rodríguez-Estupiñana P., Giraldo L., Moreno-Piraján J-C. (2013). Energetic changes in the surface of activated carbons and relationship with Ni (II) adsorption from aqueous solution. Appl Surf Sci 286 :351–357.

11. **Michel B., Gilles G., David R., Pierre L. (2001).** Prédiction de l'adsorption de molécules organiques en solution aqueuse en fonctions de quelques caractéristiques physicochimiques de charbons actifs. *Water Qual. Res. J. Canada*, 2001, 36(4) : 631–657.
12. **Belayachi A. (2016).** Etude de la fonctionnalisation de la surface de quelques adsorbants, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Algérie 166 p.
13. **Rager T., Geoffroy A., Hilfikera R., John M., Storeyb D. (2012).** The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012,14, 8074–8082.
14. **Gueye M. (2015).** Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau, thèse de doctorat, Institut International de l'ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2ie), Ouagadougou, Burkina Faso, 215p.
15. **Lagergren S., Vetenskapsakad S. (1898).** *Hand. Band.* 24 (4) (1898) 1.
16. **Ho Y.S., Mc Kay G. (2000).** *Water Research* 34 (3) (2000) 735.
17. **Khalfaoui A. (2012).** Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane. Thèse de doctorat, Université Mantouri de Constantine, Algérie.
18. **Chouchene (2012).** Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique, thèse de doctorat, Université de Monastir, Algérie 221p.
19. **Achour S., Youcef L. (2003).** Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 02, Juin 2003, pp. 68-81
20. **Senthil Kumar P., Sivaranjane R., Vinothini U., Raghavi M., Rajasekar K., Sivaranjane R., Vinothini U., Raghavi M., Rajasekar K., Ramakrishnan K. (2014).** Adsorption of dye onto raw and surface modified tamarind seeds: isotherms, process design, kinetics and mechanism *Desalination and Water Treatment* **52(13-15)**, 2620-2633.