



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

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

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

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

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

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

Abstract

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

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

Résumé

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

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

1. Introduction

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

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

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

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

2. Matériels et méthodes

2.1. Les adsorbants utilisés

2.1.1. Argile

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

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

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

PAF : perte au feu à 900°C

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

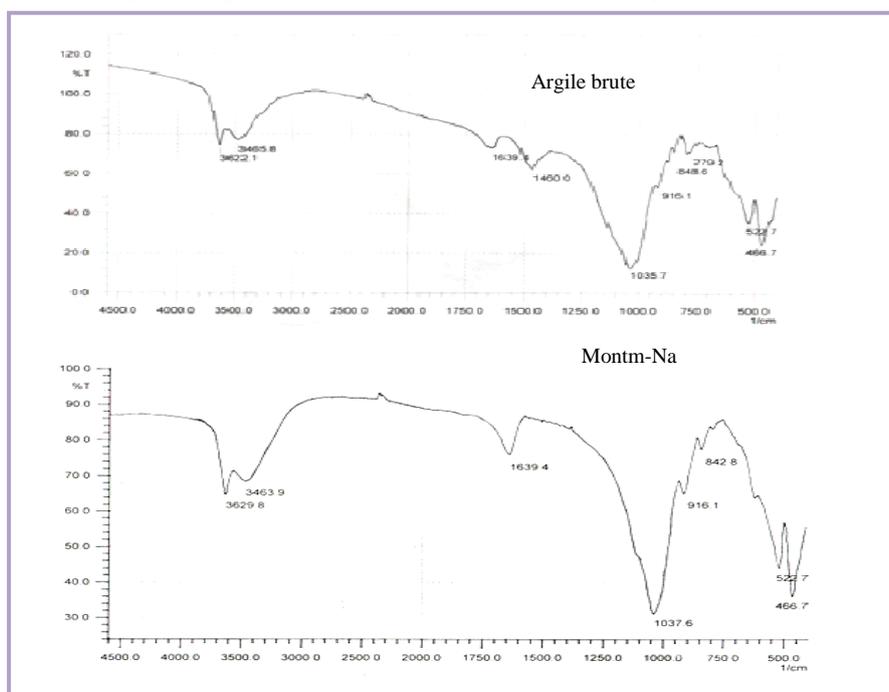


Figure 1 : Spectre FTIR des argiles : brute et homoionique sodique.

2.1.2. Charbon Actif

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

des charbons actifs peut s'étendre de 400 à 2000 m²/gr [13, 14]. Le charbon utilisé est un charbon actif commercial en poudre (labkem CHAR-PWA-500) de pH 7,50 et une teneur en cendre très faible (0,19%). L'analyse élémentaire s'effectue sur la matière anhydre totalement réduite en poudre à une granulométrie inférieure à ± 250 microns. Les teneurs en éléments C, H, N, sont déterminées à l'aide d'un analyseur Perkin Elmer 2400 CHN, l'élément O est déterminé par différence. Les caractéristiques du charbon actif sont présentées dans le tableau 2. On note ainsi une teneur en carbone très élevée, l'absence totale en soufre offre un avantage pour les usages technologiques de ce carbone.

Tableau 2: Analyse élémentaire du charbon

Elément	Masse (%)
C	71.08
H	2.46
N	0.00

2.2. Les adsorbats

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

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

3. Résultats et discussion

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

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

Cependant dans un domaine de 4,8.10⁻⁵ à 9.10⁻⁴ mol/L, les solutions en métal obéissent à la loi de Beer-Lambert.

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

3.1. Influence de la masse de l'adsorbant

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

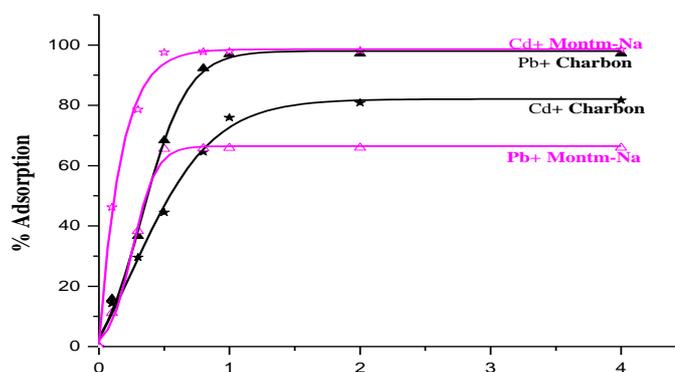


Figure 2 : Courbe d'optimisation de la masse d'adsorbant.

3.2. Influence du temps de contact

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

La quantité adsorbée est déterminée comme suit :

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

C_i : concentration initiale (mg/L).

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

V : volume de la solution (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

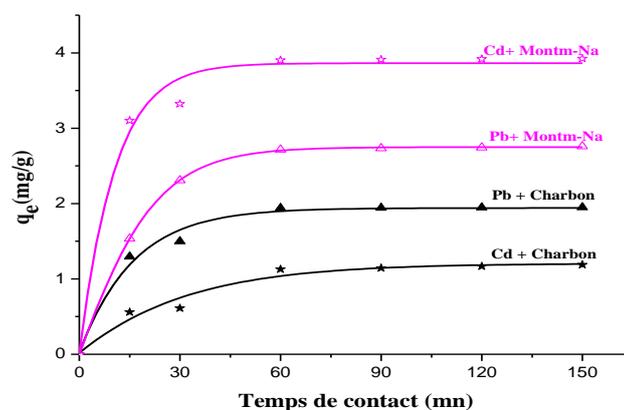


Figure 3 : Courbe d'optimisation du temps de contact adsorbant-adsorbât.

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

3.3. Influence du pH de la solution

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

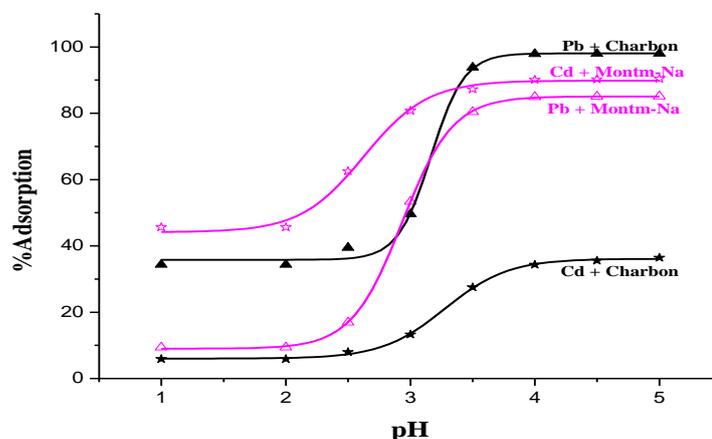


Figure 4 : Influence du pH des solutions sur le taux d'adsorption.

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

Tableau 3: Type d'espèces formées

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

3.4. Influence de la concentration initiale

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

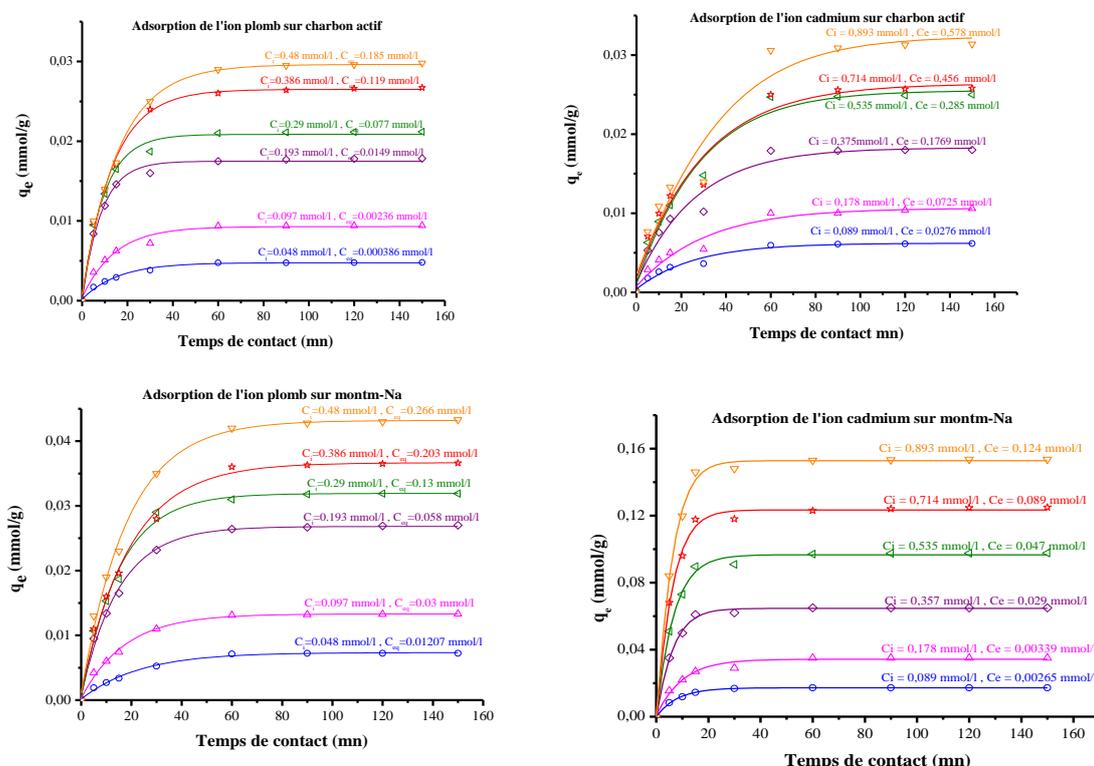


Figure 5 : Influence de la concentration initiale.

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

3.5. Influence de la température

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

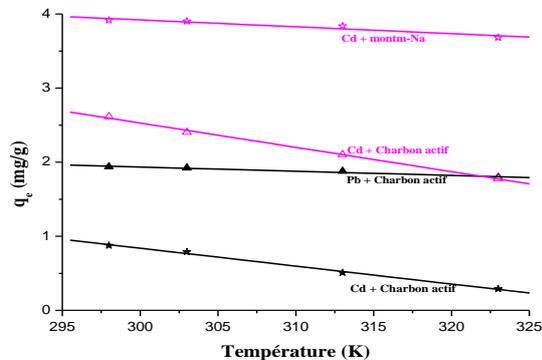


Figure 6 : Influence de la température sur le processus d'adsorption.

3.6. Isothermes d'adsorption

3.6.1. Modèle de FREUNDLICH

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

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

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

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

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

3.6.2. Modèle de LANGMUIR

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

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

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

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

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

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

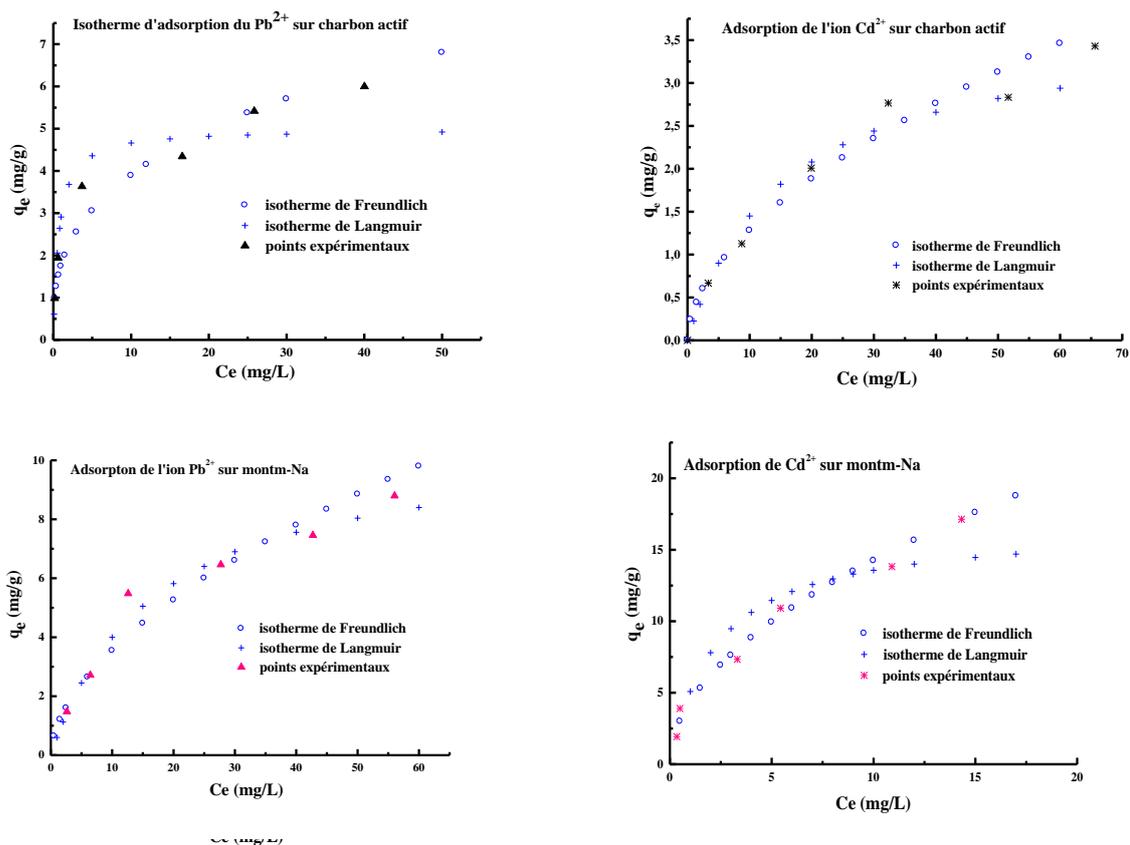


Figure 7 : Isothermes d'adsorption.

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

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

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

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

3.7. Chaleur isostérique d'adsorption

Le calcul des chaleurs différentielles d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} sur charbon actif et montm-Na pour différents degrés de recouvrement de la surface a pour but de déterminer la chaleur isostérique d'adsorption. Cette grandeur thermodynamique est un paramètre déterminant du type d'adsorption physique ou chimique. La chaleur isostérique d'adsorption ΔH_{ads} (kJ/K.mol) est la quantité de chaleur développée lors de l'adsorption d'une mole d'ions métalliques par gramme d'adsorbant. Elle est donnée par la relation de Clausius-Clapeyron :

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

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

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

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

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

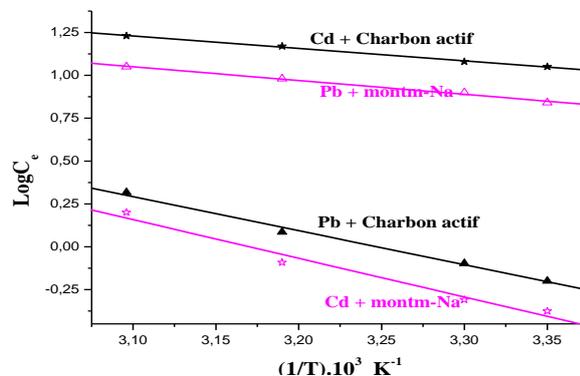


Figure 8: Chaleur d'adsorption des deux polluants sur les deux adsorbants.

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

Les données du tableau 5 permettent de montrer que :

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

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

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

Tableau 5: Valeurs des grandeurs thermodynamiques

Adsorbant	Adsorbât	Grandeurs thermodynamiques									
		ΔH_{ads} kJ/K.mol	ΔS_{ads} (kJ/mol)	ΔG_{ads} (kJ/K.mol)				K			
				298K	303K	313K	323K	298K	303K	313K	323K
Charbon Actif	Pb ²⁺	-38	0,123	-74,7	-75,3	-76,5	-77,7	1,07 .10 ¹³	9,46 .10 ¹²	5,85 .10 ¹²	3,72 .10 ¹²
	Cd ²⁺	-13,89	0.066	-33.7	-34,1	-34,7	-35,4	8,17 .10 ⁵	7,47 .10 ⁵	6.25 .10 ⁵	5,31 .10 ⁵
Montm-Na	Pb ²⁺	-15,39	0.0678	-35,6	-35,9	-36,6	-37.3	1,74 .10 ⁶	1,56 .10 ⁶	1,288 .10 ⁶	1,07 .10 ⁶
	Cd ²⁺	- 43,22	0,137	-84,1	-84,7	-86,1	-87,5	5,4 .10 ¹⁴	4,05 .10 ¹⁴	2,34 .10 ¹⁴	1,4 .10 ¹⁴

Conclusion

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

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

Références

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

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

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