

Charbons actifs à partir des coques d'olives (Picholine marocaine): préparation, caractérisation et évaluation de leur capacité de dépollution des margines

M. OUEDRHIRI¹, K. JAAOUAN², F. EL MOHTADI², C. BENISMAIL², A. ACHKARI BEGDOURI²

(Reçu le 03/11/2011; Accepté le 07/01/2018)

Résumé

Le présent article traite de la préparation de charbons actifs (CA) à partir des coques d'olives de la variété picholine marocaine et de leur caractérisation physico-chimique. Quatre CA ont été élaborés par les deux voies d'activation physique et chimique, sous atmosphère de N₂ à 550°C. Les CA obtenus sont utilisés comme adsorbant pour le traitement des margines. Les résultats obtenus permettraient la valorisation des grignons d'olives et leur utilisations pour la sauvegarde de l'environnement. Les taux d'abattement des paramètres de pollution dans les margines ont pu atteindre 86 % pour la DCO, 91 % pour les polyphénols totaux et 100 % pour les orthodiphénols.

Mots-clés: Coque d'olive, charbon actif, préparation, activation chimique, activation physique, caractérisation, margines, dépollution.

Activated carbon from olive hulls (Moroccan Picholine): preparation, characterization and evaluation of its ability to depollute olive mill waste water

Abstract

This paper deals with preparation of activated carbons (CA) from the olive hulls (endocarp) of the Moroccan picholine variety and their physicochemical characterization. Four CAs were developed by both physical and chemical activation pathways, under N₂ atmosphere at 550°C. The CAs obtained are used as adsorbent for the treatment of olive mill waste water. The obtained results would allow the valorization of olive cake and their application for the protection of the environment. Rates of abatement of pollution parameters in olive mill waste water reached 86% for COD, 91% for total polyphenols and 100% for orthodiphenols.

Keywords: Olive husks, activated carbon, preparation, chemical activation, physical activation, characterization, olive mill waste water, reclamation.

INTRODUCTION

La production nationale actuelle en olives dépasse le million de tonnes (1,57 pour la campagne 2013/2014) et atteindrait 2,5 millions de tonnes à l'horizon 2020, selon les projections du Plan Maroc Vert (MAPM, 2015). La majeure partie (65 % environ) de cette production est destinée à la trituration, permettant de contribuer avec 4 % de la production mondiale d'huile d'olive (MAPM, 2015).

En conséquence, d'énormes quantités de déchets sont générées. Annuellement, le volume de margines déversées dépasse les 250.000 m³ et les quantités de grignons atteignent quelques 400 milles tonnes (Saad Alami, 2014). La transformation de ces derniers en charbon actif constitue une opportunité pour produire des adsorbants bon marché au moyen de ressources locales renouvelables.

La transformation des coques d'olive en charbon actif est très intéressante, non seulement à cause du besoin considérable en adsorbants du secteur industriel, mais aussi du fait que les bio-adsorbants ont une bonne efficacité à moindre coût (Alslaibi *et al.*, 2013a; 2013b). Cette transformation est basée sur une décomposition thermique

pour carboniser la matière ligno-cellulosique. Le charbon obtenu est activé à haute température, en présence d'activateurs gazeux (vapeur d'eau, dioxyde de carbone, air, ou leur mélange), ou de réactifs chimiques, le plus souvent en solution. Les activateurs chimiques les plus utilisés industriellement sont le chlorure de zinc, l'acide orthophosphorique, l'hydroxyde potassium et le carbonate de potassium (Marsh, *et al.*, 2006).

Plusieurs auteurs ont préparé du charbon actif à partir de grignons ou de noyaux d'olive à des fins diverses telles que la purification de l'eau par élimination de métaux lourds et autres polluants (Youssef *et al.*, 2006; El-Hamouz *et al.*, 2007; Baccar *et al.*, 2009; Alslaibi *et al.*, 2014; Bautista-Toledo *et al.*, 2014; Bohli *et al.*, 2015; Sharaf El-Deen, 2015; Zyoud *et al.*, 2015), la décoloration du jus avant évaporation en sucrerie (Baçaoui *et al.*, 1998) et des effluents de l'industrie textile (Uğurlu *et al.*, 2008; Baccar *et al.*, 2010, Hazzaa et Hussein, 2015), ou à la réalisation de nouveaux concepts tels que la réfrigération solaire à adsorption (Spahis *et al.*, 2007) et la fabrication d'électrodes électro-chimiques capacitatives (Redondo *et al.*, 2015).

¹ Département des Ressources Naturelles et Environnement, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II-Rabat, Maroc.

² Département du Génie des Procédés et Technologie Alimentaire, IAV Hassan II-Rabat, Maroc
Correspondance: med.ouedrhiri@gmail.com; a.achkaribegdouri@gmail.com

Le présent travail se propose de préparer des charbons actifs par les voies physique et chimique, à partir des coques d'olive, puis d'évaluer leur efficacité d'adsorption à travers des essais de dépuration de margines d'huilerie d'olives.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Préparation des charbons actifs

Le matériau précurseur est constitué de coques d'olive de la variété picholine marocaine. Un échantillon de noyaux d'olive est lavé jusqu'à eau claire, puis séché à l'air ambiant. Après cassage des noyaux, les amandons sont mis de côté et les coques sont concassées en fragments (≤ 5 mm) puis séchées à l'étuve pendant 24 heures à 105°C . La préparation du charbon actif consiste à soumettre le matériau précurseur à une carbonisation et à une activation qui peut se faire par voie physique ou chimique.

Lors de l'activation par voie physique, une prise de précurseur (100 g de fragments de coques d'olive, de taille ≤ 5 mm) est introduite dans le réacteur (cylindre en acier inoxydable; 6 cm x 20 cm) que l'on place au four à une température constante de 550°C . Il s'agit d'un four à gaz de cuisine dont la température est suivie tout au long de l'expérience (Figure 1). On commence par la carbonisation qui dure 1 heure, sous un courant d'azote; puis on laisse refroidir le charbon brut obtenu. On passe ensuite à l'activation physique proprement dite, en balayant par un courant d'azote, pendant 15 minutes à température ambiante ($25\text{-}30^{\circ}\text{C}$), puis par un courant de vapeur d'eau à 550°C pendant 1 heure. Après refroidissement, le charbon actif, (noté CA-V), est moulu, tamisé (≤ 2 mm), puis gardé dans un flacon hermétique.

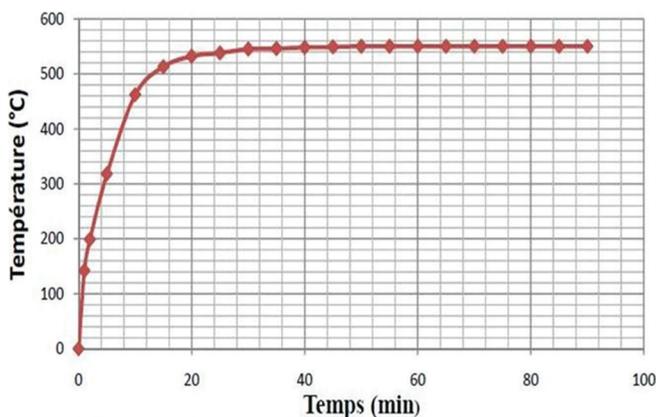


Figure 1: Profil d'évolution de la température au cours de la pyrolyse de la coque d'olive

Lors de la préparation par voie chimique, le matériau précurseur est broyé en une poudre fine (≤ 2 mm), puis imprégné par un des réactifs d'activation suivants (Merck, qualité pour analyses): KOH à 20 %, ZnCl_2 à 14 %, ou H_3PO_4 à 40 %. La phase d'imprégnation consiste à tremper une prise de 100 g de poudre de coques dans 200 ml du réactif d'activation et à laisser macérer pendant 24 heures dans l'étuve à 110°C . On introduit ensuite dans le réacteur (cylindre en acier inoxydable; 6 cm x 20 cm) et on place

au four. La pyrolyse est menée pendant une heure, sous courant d'azote, à température constante de 550°C .

Après refroidissement sous courant d'azote, on procède au lavage par l'eau distillée, de manière à éliminer toutes traces de réactif d'activation. Ensuite, on couvre avec de l'acide chlorhydrique (3N) et on agite à vitesse modérée pendant 10 mn. On procède ensuite à une série de filtrations et de lavages (deux fois à l'eau distillée bouillante et plusieurs fois à l'eau distillée froide), jusqu'à ce que le pH du filtrat soit compris entre 6 et 7, puis on sèche à l'étuve à 120°C . Finalement, le charbon actif obtenu est moulu, tamisé (≤ 2 mm), puis gardé dans un flacon hermétique.

Caractérisation des charbons actifs

La caractérisation a intéressé, en plus des quatre charbons actifs préparés, un charbon actif de commerce (Panreac, Espagne), pris comme témoin. Elle a consisté à effectuer:

L'analyse immédiate

C'est la détermination du taux d'humidité (par étuvage à 110°C , jusqu'à poids constant), du taux de cendres (par calcination pendant 4 heures à 650°C) et du rendement en charbon actif (pourcentage en masse de charbon actif obtenu par 100 g de coques d'olive).

La caractérisation chimique

- le pH de surface est déterminé dans une suspension aqueuse à 2% de charbon actif, préalablement portée à ébullition pendant 2 mn 30 s. La mesure est effectuée au pH-mètre à 25°C à 0,1 unité de pH près.
- le pH_{pcn} (ou point de charge nulle) est déterminé par deux titrages simultanés, acidimétrique (HCl 0,1 N) et alcalimétrique (NaOH 0,1 N), sur une suspension aqueuse à 4 % de charbon actif, préalablement agitée pendant 24 heures à l'air ambiant (Larous and Meniai, 2016).
- les groupements fonctionnels de surface, à caractère acido-basique sont déterminés dans deux suspensions de charbon actif à 2%, préparées séparément dans HCl 0,1 N (pour les groupements basiques) et dans NaOH 0,1 N (pour les groupements acides), et agitées pendant 96 heures à 25°C (Jaouadi *et al.*, 2016). Après réaction, on filtre et on titre l'excès de réactif, respectivement par NaOH 0,1 N et par HCl 0,1 N, en présence de phénolphaléine. Le résultat est exprimé en milliéquivalents par gramme de charbon actif.
- l'indice d'iode est déterminé par iodométrie, selon la norme ASTM D-4607-94 (Altenor *et al.*, 2009). A 1 g de charbon actif, on ajoute 25 ml de solution 0,02 N d'iode et on laisse agiter pendant 30 mn. L'excès de réactif est titré par du thiosulfate de sodium 0,1 N, en présence d'empois d'amidon.
- l'indice de bleu de méthylène est déterminé par spectrophotométrie (Hameed *et al.*, 2007). A 1 g de charbon actif, on ajoute 25 ml de solution de bleu de méthylène à 1,20 g/l et on laisse agiter pendant 30 mn. Après filtration, on dilue et on mesure l'absorbance à 620 nm. La valeur obtenue est exprimée en mg de bleu de méthylène adsorbé par g de charbon actif.

Propriétés texturales

La surface spécifique, le volume et le diamètre moyen des pores ont été estimés à travers la mesure de la capacité d'adsorption des charbons actifs vis-à-vis de l'iode et du bleu de méthylène. Des corrélations entre ces paramètres texturaux et les indices d'iode et de bleu de méthylène ont été établies par Nunes et Guerriero (2011) pour différents types de charbons actifs, avec des coefficients de détermination variant entre 0,858 et 0,980. Dans un but de comparaison, une estimation supplémentaire de la surface spécifique, basée sur l'indice d'iode comme unique variable ($R^2 = 0,997$) est effectuée selon la corrélation établie par Fadhil et Deyab (2008).

Test de décoloration

Ce test sert à évaluer qualitativement la capacité du charbon actif à décolorer une solution de bleu de méthylène, par adsorption. Une couche de charbon actif, de 6 cm d'épaisseur, est placée dans une colonne en verre (25 cm x 5 cm), régulièrement tassée et préalablement tapissée par un tampon de coton. On y verse 50 ml de solution aqueuse de 30 mg/l de bleu de méthylène et on laisse filtrer. Après élution, on mesure l'absorbance du filtrat recueilli par spectrophotométrie à 620 nm.

Efficacité des charbons actifs

L'efficacité des charbons actifs a été évaluée sur des margines de la campagne 2015/2016, provenant d'une d'huilerie d'olives artisanale à presses. La caractérisation de ces margines avant utilisation a porté, d'une part, sur la mesure du pH, de la conductivité et des taux de matière sèche et de cendres (Rodier, 1971) et d'autre part, sur la détermination de la DCO et des teneurs en polyphénols totaux et en ortho-diphénols. La DCO, exprimée en mg O_2/l , est mesurée par colorimétrie au dichromate à reflux fermé (Kradolfer *et al.*, 2013). La teneur en polyphénols, en mg/l d'acide tannique, est déterminée par colorimétrie selon la méthode de Vasquez Roncero (Dermeche *et al.*, 2013). Celle en orthodiphénols, en mg/l d'acide caféique, est déterminée par spectrophotométrie, selon la norme NF T 90-210 (Amine *et al.*, 2012).

Pré-traitement des margines

Avant le test d'évaluation des charbons actifs, les margines subissent une coagulation par acidification au H_2SO_4 9 N jusqu'à pH 2, puis on laisse décanter. Le surnageant limpide est additionné d'oxyde de calcium en poudre, puis centrifugé à 2500 tr/min pendant 10 minutes (Figure 2).

Mesure de l'effet du traitement

On effectue l'analyse chimique du surnageant de centrifugation, avant et après passage, à travers la couche de charbon actif. Trois paramètres sont retenus: la DCO, la teneur en polyphénols totaux et la teneur en ortho-diphénols.

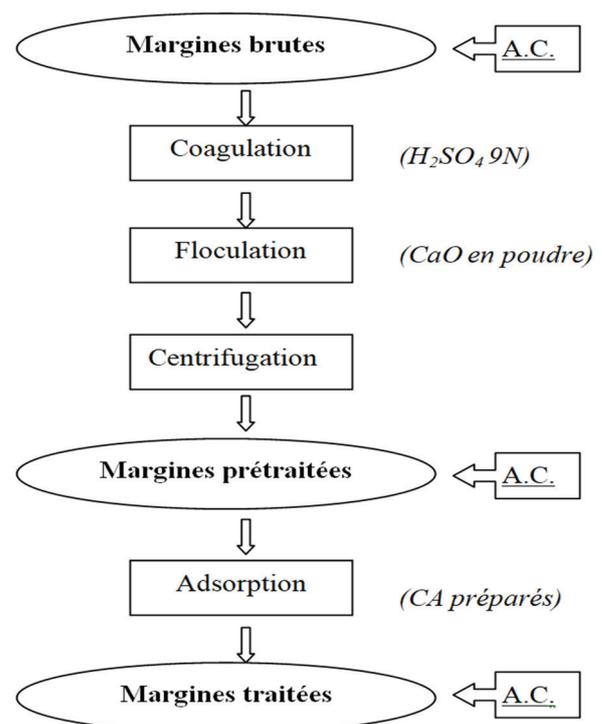


Figure 2: Diagramme schématisé du processus de dépollution appliqué aux margines, dans la présente étude, à l'échelle du laboratoire

A.C.: Analyse chimique consistant à mesurer la conductivité, la DCO, les polyphénols totaux et les orthodiphénols.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Propriétés physiques des charbons actifs préparés

La coque, constituant ligno-cellulosique des grignons d'olives, est un bon précurseur de préparation des charbons actifs, grâce à sa dureté, sa densité et sa composition fibreuse et sa richesse en carbone (Girgis *et al.*, 2007; Rodriguez *et al.*, 2008; Attia *et al.*, 2010; Buah et Kuma, 2012). Une faible teneur en cendres (0,5 à 1,5 %) est un autre avantage de ce précurseur (Attia *et al.*, 2008; Bhatnagar *et al.*, 2014; Lanfranchi *et al.*, 2016). Les coques d'olives utilisées dans cette étude, d'après l'analyse immédiate, contiennent 85,5 % de matière carbonée.

Quatre charbons actifs ont été élaborés: CA-V, CA-K, CA-P et CA-Z. Le premier est activé par voie physique (à la vapeur d'eau); les trois autres sont activés par voie chimique (au KOH, au H_3PO_4 et au $ZnCl_2$ respectivement). Le Tableau 1 présente leur caractérisation physico-chimique, en prenant un charbon actif de commerce (CAC) comme témoin de comparaison.

Tableau 1: Humidité et taux de cendres des charbons actifs étudiés

Paramètre	Charbon actif				
	CA-V	CA-K	CA-Z	CA-P	CAC
Taux de cendres (%)	1,13	2,70	9,14	8,98	2,52
Humidité (%)	0,65	1,87	1,10	3,81	11,08

Le taux d'humidité des charbons actifs préparés ne dépasse pas les 4 %, restant en deçà de celui du témoin. Le taux d'humidité rend compte de l'eau physiquement liée au charbon actif. Sur le plan pratique, sa valeur limite ne doit pas dépasser les 6 % (Gumus et Okpeku 2015).

La teneur en cendres des charbons actifs est généralement comprise dans l'intervalle 1 à 20 %, en fonction principalement de la nature du précurseur (Sunanda *et al.*, 2013). En tant qu'adsorbant, plus le taux de cendres est faible, meilleur est le charbon actif (Soleimani and Kaghazchi, 2008; Shrestha Rajeshwar *et al.*, 2012; Al-Agha, 2015; Ejikeme *et al.*, 2017; Thomas *et al.*, 2017). Les cendres constituent une charge inactive qui réduit la capacité d'adsorption du charbon actif, en obstruant les pores et en occupant la surface d'adsorption. Dans le cas des quatre charbons actifs préparés, les valeurs enregistrées restent inférieures à 10 %.

Les rendements en charbon actif obtenus s'échelonnent entre 17 et 50 %. Le tableau 2, permet de situer les valeurs observées par rapport à celles cités dans des travaux antérieurs.

L'acide phosphorique a fourni le meilleur rendement, suivi par le chlorure de zinc. Ces deux activateurs sont les plus couramment utilisés en industrie des charbons actifs; mais, le premier, (H_3PO_4), est préféré au second parce qu'il fournit de meilleurs rendements (35-50 %) et permet une plus grande flexibilité vis-à-vis de la nature du précurseur et des conditions d'activation (Girgis *et al.*, 2009).

Pour le CA-V, le rendement n'a pas été déterminé, la réalisation de l'activation a été privilégiée aux mesurages quantitatifs. Selon la littérature, les rendements en charbon actif par voie physique sont généralement plus faibles que par voie chimique. En termes de rendement, Wu *et al.*, (2005) ont obtenu 1,4 à 1,7 moins par activation physique à la vapeur d'eau que par activation chimique à l'hydroxyde de potassium des coques de pistaches. De même, Altener *et al.*, (2009) ont observé un rendement environ 3,7 plus

faible par activation à la vapeur d'eau que par activation à l'acide ortho-phosphorique de racines de vétiver (*Vetiveria zizanioides*). En effet, les pertes en carbone par voie physique, sous-forme de goudrons et de composés volatils, sont beaucoup plus importantes qu'en présence des activateurs chimiques, d'où les meilleurs rendements de l'activation chimique (Petrov *et al.*, 2008; Alslaibi *et al.*, 2013c; Kumar et Jena, 2016; Sedghi *et al.*, 2016).

Capacité d'adsorption des charbons actifs

L'indice d'iode et l'indice du bleu de méthylène servent à évaluer la capacité d'adsorption des charbons actifs et à spécifier leur domaine d'utilisation. L'indice d'iode reflète le degré de développement de la surface d'adsorption, du fait qu'il augmente avec la microporosité du charbon actif (Baccar *et al.*, 2009; Pap *et al.*, 2016; Das et Mishra, 2017). Le di-iode, occupant une surface de 0,4 nm², est la molécule modèle pour l'adsorption de contaminants de petite taille (< 2 nm) à partir des milieux aqueux (IUPAC, 1972; Girgis *et al.*, 2009). Quant à la molécule de bleu de méthylène, immobilisant une surface de 2,08 nm² par molécule, elle est le modèle des adsorbats de taille entre 2 et 50 nm (Alaya *et al.*, 2000; Ahmed, 2016). Ne pouvant accéder aux micropores, cette dernière est souvent utilisée pour caractériser la structure des matériaux mésoporeux (Baccar *et al.*, 2009).

Les valeurs obtenues pour l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène sont faibles, par comparaison avec la littérature. Pour les précurseurs provenant de l'industrie oléicole, on a pu atteindre 1720 mg/g pour l'indice d'iode et 420 mg/g pour l'indice de bleu de méthylène, par activation chimique au K_2CO_3 (Petrov *et al.*, 2008). Pour citer un des activateurs utilisés dans la présente étude, l'utilisation d'acide phosphorique sur des grignons d'olive a permis d'atteindre un indice d'iode de 1311 mg/g (Kaouah *et al.*, 2013) et un indice de bleu de méthylène de 312,5 mg/g (Baccar *et al.*, 2009).

Tableau 2: Rendement en charbons actifs par activation chimique des coques d'olive: variation en fonction de la nature de l'activateur et comparaison avec quelques données de la littérature

Activateur	Précurseur	X _{RA}	TA (°C)	DA (h)	Rdt (%)	Auteur(s)
KOH	Coque de noix de coco	2,45	825	2	17,86	Tan <i>et al.</i> , (2008)
	Noyau d'olive	0,5	700	0,83	18,3	Aladham, (2012)
	Noyau d'olive	0,5	900	1	13,02	Martinez <i>et al.</i> , (2006)
	Noyau d'olive	0,29	800	1	24	Spahis <i>et al.</i> , (2008)
	Coque d'olive	0,40	550	1	17	La présente étude
ZnCl₂	Coque de noix de cajou	0,5	400	2	59	Spagnoli <i>et al.</i> , (2017)
	Noyau de pêche	1,0	500	1	43	Uysal <i>et al.</i> , (2014)
	Noyau d'olive	1,0	450	2	47,4	Zyoud <i>et al.</i> , (2011)
	Noyau d'olive	1,0	700	1	27,1	Spahis <i>et al.</i> , (2008)
	Coque d'olive	0,27	550	1	43	La présente étude
H₃PO₄	Noyau d'olive	1,18	500	-	34	Jaouadi <i>et al.</i> , (2016)
	Noyau d'olive	4,27	500	2	33,8	Yakut et Sharaf, (2016)
	Noyau d'olive	1,75	450	2	42,9	Baccar <i>et al.</i> , (2009)
	Noyau d'olive	1,34	450	2	54,00	Zyoud <i>et al.</i> , (2011)
	Coque d'olive	0,68	550	1	50	La présente étude

X_{RA}: Taux d'imprégnation, exprimé en g/g, égal au rapport de la masse de réactif d'activation (RA) à celle du précurseur; TA: température d'activation; DA: durée d'activation; Rdt: rendement.

Les faibles valeurs enregistrées pour les deux indices d'adsorption (d'iode et de bleu de méthylène) peuvent être dues à plusieurs facteurs d'influence, dont la concentration de l'activateur chimique, la température et la durée d'activation, etc. La granulométrie du précurseur notamment, fait baisser ces deux indices en augmentant (Tableau 3b). Une corrélation de cause à effet peut être déduite à partir de l'étude de Jaguaribe *et al.*, (2005), entre la granulométrie du précurseur et la valeur des indices d'iode et de méthylène. Pour quatre granulométries examinées (entre 1,00 et 2,36 mm) de trois précurseurs (coque de coco, babassu et bagasse sucrière), il y a linéarité aussi bien pour l'indice d'iode que pour l'indice du bleu de méthylène, avec un coefficient de détermination proche de l'unité ($R^2=0,998$ et $0,974$ respectivement dans le cas de la coque de coco).

Dans la présente étude, la granulométrie du précurseur étant relativement importante (≤ 2 mm), les valeurs enregistrées des deux indices d'adsorption sont assez faibles (Tableau 3a). L'affinité d'adsorption des charbons actifs préparés est plutôt dirigée vers les adsorbats de taille similaire à celle du di-iode, plutôt qu'à ceux de taille égale ou supérieure à celle du bleu de méthylène.

Compte tenu des valeurs obtenues pour les deux indices d'adsorption (Tableau 3c), les charbons actifs étudiés montrent une certaine concordance. Les trois adsorbants activés par voie chimique ont une surface d'adsorption essentiellement microporeuse; CA-P et CA-Z semblent avoir les surfaces les mieux développées, manifestant une capacité d'adsorption meilleure que celle du charbon actif commercial, CAC. En contre partie, le charbon préparé par activation physique affiche les plus faibles indices, témoignant d'une texture très peu développée.

La structure poreuse d'un adsorbant peut être caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux. Le Tableau 3c présente une estimation des paramètres texturaux (surface spécifique, volume poreux total, microporosité et diamètre moyen des pores) des charbons actifs préparés.

Les estimations présentées montrent que dans les conditions d'élaboration appliquées, les surfaces développées sont comparables à celle du témoin. Selon les modèles d'estimation appliqués à la surface spécifique (Fadhil et Deyab, 2008; Nunes et Guerreiro, 2011), les valeurs

Tableau 3a: Résultats relatifs aux indices d'iode et de bleu de méthylène et comparaison avec des travaux antérieurs menés dans des conditions opératoires similaires

Précurseur	Activation	$I_i^{(1)}$	$I_{bm}^{(2)}$	Auteur (s)
Marc de café	$H_2O^{(3)}$	-	4,3	Alnassar (2015)
Coque de jatropha ⁽⁴⁾		122	-	Ramakrishnan et Namasivayam (2009)
Racine de vétiver ⁽⁵⁾		356	2,7	Gaspard <i>et al.</i> , (2007)
Coque d'olive		218	3,45	La présente étude
Feuilles de roseaux	KOH	435	-	Jianzhong <i>et al.</i> (2014)
Fiente de volaille		-	16,83	Ruiz-Ojeda <i>et al.</i> (2016)
Noyau d'olive		256	2,6	Zainulabdeen (2017)
Coque d'olive		387	12,2	La présente étude
Noyau de datte	$ZnCl_2$	-	148	Alhamed (2006)
Marc de café		-	20,40	Alnassar (2015)
Coque de jatropha		91	-	Ramakrishnan et Namasivayam (2009)
Coque d'olive		431	16,3	La présente étude
Noyau de datte	H_3PO_4	-	21	El Aboudi <i>et al.</i> , (2017)
Coque de jatropha		81	-	Ramakrishnan et Namasivayam (2009)
Noyau d'olive		420	-	Yeddou <i>et al.</i> , (2010)
Coque d'olive		416	16,6	La présente étude

(1): indice d'iode (en mg/g); (2): indice de bleu de méthylène (en mg/g); (3): activation physique, à la vapeur d'eau; (4): *Jatropha curcas L.*; (5): *Vetiveria zizanioides*.

Tableau 3b: Influence de la granulométrie du précurseur sur les indices d'iode et de bleu de méthylène d'un charbon actif

Taille (mm)	$I_{iode}^{(1)}$	$I_{bm}^{(2)}$	Précurseur	Activateur	Auteurs
1-2	1460	386	SEOP ⁽³⁾	K_2CO_3	Petrov <i>et al.</i> , (2008)
< 0,5	1720	420			
1,18-1,68	803	40,11	Bagasse sucrière	$H_2O^{(4)}$	Jaguaribe <i>et al.</i> , (2005)
2,00-2,36	708	34,86			
1,00-1,18	455	10,47	Coque de coco	H_2O	Jaguaribe <i>et al.</i> , (2005)
1,68-2,00	407	4,72			
≤ 2	431	16,3	Coque d'olive	$ZnCl_2$	La présente étude

(1): indice d'iode (en mg/g);

(2): indice de bleu de méthylène (en mg/g);

(3): «Solvent extracted olive pomace»: grignons épuisés par solvant, obtenus lors de la production d'huile de grignons;

(4): activation physique à la vapeur d'eau.

de cette dernière sont de l'ordre de 400 m²/g. A titre de comparaison avec des charbons actifs à base de noyaux d'olive, Aladham, (2012) a obtenu une surface spécifique de 368,3 m²/g par au KOH; Ugurlu *et al.*, (2008) ont obtenu une surface spécifique de 790 m²/g par activation au ZnCl₂ à 20 %.

En considérant la porosité (Tableau 3c), les quatre charbons actifs préparés sont assez microporeux (> 55 %). Cependant, le volume poreux total est assez réduit; pour les charbons actifs de haute capacité, il peut atteindre 2,5 cm³/g (Marsh, 2001). Le diamètre moyen observé des pores, variant de 2,11 à 2,26 nm, est caractéristique des adsorbants mésoporeux. On remarque que le classement des quatre adsorbants selon D_p est le même que celui des surfaces spécifiques. La plus grande valeur obtenue dans CA-V serait le résultat d'un élargissement des pores par l'activation à la vapeur d'eau, comme reporté par Tan X.F. *et al.*, (2017).

Le test de décoloration a pu illustrer la texture moins poreuse de CA-V (Tableau 4). En traversant séparément un lit fixe de CA-V et CA-K de 6 cm d'épaisseur, la solution de bleu de méthylène a donné lieu à deux filtrats pratiquement incolores. Néanmoins, la densité optique du filtrat obtenu à travers CA-K est nettement plus faible que celle du CA-V, parce que ce dernier a une surface spécifique et un volume poreux plus faibles, ainsi qu'un taux de micropores plus réduit et un diamètre moyen plus large (Tableau 3c). D'où une adsorption plus faible du bleu de méthylène, résultant en un filtrat plus coloré. Cette texture peu développée peut être attribuée aux conditions d'activation, notamment le niveau de température atteint lors de la préparation de CA-V (510 C). En effet, l'activation physique nécessite des températures plus élevées, d'au moins 600°C et allant jusqu'à 1200 (Wei et Yushin, 2012).

Tableau 4: Comparaison de l'effet adsorbant du CA-V (activation physique à la vapeur d'eau) et du CA-K (activation chimique au KOH)

Solution à analyser	Absorbance
Bleu de méthylène à 30 mg/l (avant filtration)	>>(*)
Filtrat à travers CA-V (après filtration)	0,036
Filtrat à travers CA-K (après filtration)	0,001

*: L'absorbance lue est hors de l'échelle de lecture du spectrophotomètre utilisé (solution bleue presque opaque).

Propriétés chimiques de surface des charbons actifs

Le dosage des groupements fonctionnels de surface des charbons actifs montre que CA-V et CA-K, (ainsi que le témoin, CAC), ont un caractère basique, alors que CA-Z et CA-P ont une surface nettement acide (Tableau 5a). En général, les charbons activés au KOH sont basiques (Omri *et al.*, 2012). Naturellement, le pH de surface suit de manière consistante ces variations.

Tableau 5a: État de surface des charbons actifs préparés et comparaison avec le témoin

	GAT ⁽¹⁾	GBT ⁽¹⁾	Bilan net	Caractère	pH ⁽²⁾
CA-V	0,62	2,45	-1,83	basique	8,3
CA-K	0,82	1,30	-0,48	basique	10,2
CA-Z	1,22	0,10	1,12	acide	6,2
CA-P	1,92	0,80	1,12	acide	6,6
CAC	0,22	0,50	-0,28	basique	9,4

(1): GAT et GBT, en mmol/g, représentent respectivement les teneurs en groupements acides totaux et en groupements basiques totaux siégeant à la surface du charbon actif;

(2): pH de surface du charbon actif.

Le tableau 5b présente les valeurs des points de charge nulle, pH_{pcn}, des charbons actifs étudiés ainsi que les conditions de temps et de température de l'activation qui ont amené à ces valeurs. A remarquer l'accord entre la valeur du pH_{pcn} et le bilan net des groupements de surface (Tableau 5a). Pour les charbons actifs basiques, le pH_{pcn} prend les valeurs les plus élevées; pour ceux à caractère acide, il est très bas du fait que le bilan net est positif (Altenor *et al.*, 2009). On peut noter également que pour les différents charbons actifs, le pH de surface est plus élevé que le pH_{pcn}.

L'activation physique du noyau d'olive a abouti au charbon actif CA-V qui est à caractère basique (pH_{pcn} > 7). L'apparition de groupements oxygénés par oxydation de la surface du charbon par la vapeur d'eau, est contrebalancée en partie par le balayage à l'azote qui accroît la basicité du charbon en éliminant l'oxygène de surface (Ponkartikeyan & Sutha Sree, 2017). Le pH_{pcn} de CA-V est plus élevé que celui de CA-P, du fait que l'effet oxydant de la vapeur d'eau (sous atmosphère d'azote) est plus important que celui de l'acide phosphorique (Altenor *et al.*, 2009). L'activation physique peut également modifier d'autres propriétés de surface telles que l'hydrophobicité et la polarité (Tan X.F. *et al.*, 2017), ce qui a nécessairement une influence sur l'adsorption.

Tableau 3c: Estimation de quelques paramètres de texture des charbons actifs préparés sur la base de l'adsorption de l'iode et du bleu de méthylène

Charbons actifs	S _{FD} (m ² /g) ⁽¹⁾	S _{NG} (m ² /g) ⁽²⁾	V _T (cm ³ /g) ⁽³⁾	Micropores (%) ⁽⁴⁾	D _p (nm) ⁽⁵⁾
CA-V	222	303	0,165	55,1	2,18
CA-K	394	377	0,199	60,0	2,11
CA-Z	439	399	0,211	59,7	2,11
CA-P	423	392	0,210	58,2	2,14
CAC (témoin)	409	387	0,219	52,6	2,26

(1): S_{FD} est la surface spécifique calculée selon Fadhil & Deyab (2008);

(2): S_{NG} est la surface spécifique calculée selon Nunes et Guerreiro (2011);

(3): rapport, en %, du volume de micropores au volume poreux total;

(4): V_T = volume poreux total;

(5): D_p = diamètre moyen des pores.

La chimie de surface d'un adsorbant est déterminée par les groupements fonctionnels de surface. La formation de groupements oxygénés, lors de la pyrolyse, peut conférer un caractère acide dans le cas des fonctions carboxyliques, phénoliques et lactones, ou bien, un caractère basique en présence de fonctions de type pyrones ou chromènes (Lopez-Ramon *et al.*, 1999). Ces fonctions de surface qui peuvent être acides, basiques ou neutres, ont une influence variable sur la capacité d'adsorption et le caractère hydrophile/hydrophobe du charbon actif, selon leur nature et leur concentration. Notamment, le pH_{pcn} tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente (Lopez-Ramon *et al.*, 1999).

Dans le phénomène d'adsorption, la chimie de surface intervient au même titre que la texture de surface des charbons actifs (Marsh *et al.*, 2006; Altendor *et al.*, 2009; Alslaibi *et al.*, 2013b; Arampatzidou et Deliyanni, 2016). L'ionisation des groupements fonctionnels de surface est à l'origine d'interactions électrostatiques et à la formation de liaisons chimiques qui favorisent l'adsorption. L'importance et le signe de cette ionisation sont fonction du pH du milieu. Lorsque le pH est inférieur au pH_{pcn} , les groupements fonctionnels à la surface du charbon actif sont chargés positivement, par excès de protons dans le milieu, créant des forces électrostatiques d'attraction envers les adsorbats chargés négativement (contaminants anioniques). Inversement, pour des pH supérieurs au pH_{pcn} , les groupements fonctionnels sont déprotonnés, favorisant l'adsorption des contaminants cationiques (Benamraoui, 2014; Santana *et al.*, 2017).

Ainsi, les charbons actifs CA-Z et CA-P, de pH_{pcn} nettement acide, peuvent bien convenir à adsorber des composés anioniques dans des milieux moins acides ($pH > pH_{pcn}$). A l'opposé, les charbons actifs CA-V et CA-K, de pH_{pcn} basiques auront un comportement inverse.

Tableau 5b: Caractéristiques chimiques de surface des charbons actifs et influence des conditions d'activation dans la littérature

Précurseur	Activation	$X_{RA}^{(*)}$	TA (°C)	DA (h)	GAT	GBT	pH_{pcn}	Auteur (s)
Racine de Vetiver	physique	H ₂ O	600	1,00	0,43	6,50	11,50	Altendor <i>et al.</i> , (2009)
Cosse d'haricot	physique	H ₂ O	700	1,00	1,73	7,40	11,90	Budinova <i>et al.</i> , (2006)
Noyau d'olive	physique	H ₂ O	900	0,75	1,88	3,03	-	Demiral <i>et al.</i> , (2011)
Noyau d'olive	physique	H ₂ O	550	1,00	0,62	2,45	8,10	La présente étude
Noyaux de jujubes	KOH	4,00	700	1,5	1,77	3,58	-	Omri et Benzina (2012)
Coques de noix de coco	NaOH	1,00	700	1,5	0,75	0,73	6,00	Gazetta <i>et al.</i> , (2011)
Coques de noix de coco	KOH	0,50	450	1,0	3,44	1,42	-	Bamba <i>et al.</i> , (2009)
Noyau d'olive	KOH	0,40	550	1,0	0,82	1,30	8	La présente étude
Noyau d'abricot	ZnCl ₂	1,70	600	1	2,60	-	3,0	Benamraoui (2014)
Noyau de nêfle	ZnCl ₂	1,70	600	1	2,40	0,28	3,2	Benamraoui (2014)
Noyau d'olive	ZnCl ₂	1,70	600	1	2,10	0,28	3,8	Benamraoui (2014)
Noyau d'olive	ZnCl₂	0,27	550	1	1,22	0,10	4,0	La présente étude
Pelure de pomme de terre	H ₃ PO ₄ 85%	2,45	400	2	0,16	0,03	-	Arampatzidou et Deliyanni (2016)
Racine de Vetiver	H ₃ PO ₄ 85%	1,50	600	1	4,11	0,18	3,44	Altendor <i>et al.</i> , (2009)
Noyau d'olive	H ₃ PO ₄ 40%	0,64	600	1	2,50	0,14	2,20	Benamraoui (2014)
Noyau d'olive	H₃PO₄ 40%	0,68	550	1	1,92	0,80	1,84	La présente étude

(*): Légende des titres de colonnes: X_{RA} = Taux d'imprégnation, en g/g, égal au rapport de la masse de réactif d'activation (RA) à celle du précurseur; TA: température d'activation; DA: durée d'activation; GAT: groupements acides totaux (mmol/g); GBT: groupements basiques totaux (mmol/g).

Évaluation de l'efficacité d'adsorption des charbons actifs

Les margines ont été choisies comme matrice à épurer par les charbons actifs préparés afin de réaliser une action intégrée au sein du même secteur, étant donné que les margines et les coques d'olives proviennent toutes deux de la même activité industrielle. Une telle action est en mesure de contribuer, à long terme, à réduire les quantités de rejets produites par le secteur oléicole.

Au départ, les margines ont été analysées à l'état frais (Tableau 6). Ensuite, elles ont subi un pré-traitement par coagulation/floculation. Au cours des essais, (Figure 1), l'évolution de la dépollution est suivie à travers quatre paramètres physico-chimiques: la conductivité, la DCO, la teneur en polyphénols et celle en ortho-diphénols.

Tableau 6: Abattement des paramètres physico-chimiques des margines après prétraitement

	Margines brutes	Abattement
pH	5,2	-
Conductivité (mS/cm)	19,45	-
Matière sèche (g/l)	180,1	14,6 %
DCO (g/l)	154,9	4,20 %
Polyphénols totaux (g/l)	21,0	18,5 %
Ortho-diphénols (g/l)	2,79	12,1 %

Suite à des essais préliminaires et en conformité avec d'autres travaux (Kaouah *et al.*, 2013; Aladham, 2012), ce pré-traitement s'est avéré indispensable avant la mise en œuvre des charbons actifs, afin d'en éviter le colmatage de la texture poreuse par les matières en suspension. Le pré-traitement a permis d'éliminer une partie de ces dernières (baisse du taux de matière sèche) et de réduire

légèrement le caractère polluant des margines (Tableau 6). La conductivité et le pH ont légèrement augmenté à cause de la nature électrolytique des réactifs ajoutés (acide sulfurique et oxyde de calcium).

Tableau 7: Taux d'adsorption (en %) de la DCO et des teneurs en polyphénols totaux et en orthodiphénols par les charbons actifs, à partir de margines préalablement pré-traitées par coagulation-floculation

Charbons actifs	Activation	DCO (%)	PPT (%)	ODP (%)
CA-V	physique (H ₂ O)	14,1	45,0	46,4
CA-K	au KOH	63,5	72,0	52,5
CA-Z	au ZnCl ₂	74,4	73,6	56,0
CA-P	au H ₃ PO ₄	86,1	91,2	100,0
CA-C	-	97,9	99,7	100,0

Le Tableau 7 représente les taux d'abattement des trois paramètres de suivi, enregistrés suite à l'effet adsorbant des charbons actifs étudiés. Ces trois paramètres sont de bons indicateurs de la pollution. La mesure de DCO permet une quantification globale de l'ensemble des polluants organiques présents dans l'effluent. Les PPT sont responsables de la coloration noire, du goût et de l'odeur des margines (Roussos *et al.*, 2009; Gunay et Karadag, 2015; Slimani Alaoui *et al.*, 2016). Les ODP sont des oligomères phénoliques hydrosolubles, de taille très petite, leur conférant une préférence aux micropores, à l'instar du phénol (Altenor *et al.*, 2009).

Les polyphénols totaux ont globalement manifesté le plus d'interaction avec les charbons actifs étudiés. Ces composés sont des acides faibles (pKa=9,89) légèrement hydrosolubles, dont la fonction acide n'est pas dissociée au pH relativement acide des margines étudiées. Ainsi, ces composés ont une plus faible affinité à l'eau, ce qui favorise donc leur adsorption.

Les ODP sont également bien adsorbés, s'alignant avec les PPT dont ils font partie. De tels composés sont familiers aux charbons actifs puisqu'ils sont naturellement formés lors de la carbonisation de la matière ligno-cellulosique et sont éliminés en grande partie dans les goudrons (Petrov *et al.*, 2008). Ceci peut expliquer leur bonne affinité vis-à-vis de la surface d'adsorption des charbons actifs. Ces adsorbats manifestent également une préférence vis-à-vis des micropores grâce à leur taille réduite (Altenor *et al.*, 2009).

Par contre, les taux d'abattement de la DCO sont relativement modestes. Les faibles valeurs enregistrées peuvent être justifiées par le fait que la DCO englobe l'ensemble de la pollution organique dont les composés phénoliques ne représentent dans les margines qu'une petite partie (1 à 12 %; Naiounakis et Halvadakis, 2006; Roussos *et al.*, 2009). La connaissance des propriétés acido-basiques des composés non-phénoliques, notamment les sucres (12 %) et les acides gras libres à longue chaîne, est en mesure de mieux comprendre leur comportement lors de l'adsorption dans les conditions de pH des margines pré-traitées.

La capacité d'adsorption des charbons actifs étudiés vis-à-vis de la pollution organique et les composés phénoliques

suit le même ordre que l'état de développement de leur texture poreuse (surface spécifique, microporosité et diamètre des pores). L'effet adsorbant de CA-V en particulier est le plus faible conformément à sa surface spécifique moins étendue (Tableau 3c).

CONCLUSION

Les résultats de cette études semblent encourageants, puisqu'ils confirment la possibilité de produire des charbons actifs avec des moyens simples de laboratoire, et pouvant même être extensibles à petite échelle. Il a été possible de scruter l'effet de la nature de l'activateur chimique sur le rendement et la capacité d'adsorption, deux paramètres de première importance pour la viabilité économique de projet de production.

Parmi les quatre adsorbants produits, ceux activés par voie chimique sont satisfaisants. CA-K est le plus respectueux de l'environnement; CA-Z est de meilleure capacité d'adsorption, mais ne peut être utilisé dans des domaines en relation avec l'alimentation humaine (IAA, potabilisation d'eau) étant contaminé par le zinc, métal lourd.

Le charbon actif CA-P, selon ces résultats, est le meilleur sur le plan quantitatif (rendement de 50%) et qualitatif grâce à ses propriétés adsorbantes très satisfaisantes. De plus, il est moins polluant que CA-Z et peut être facilement récupéré et recyclé dans le processus de production (Baccar *et al.*, 2009). Du point de vue économique, le prix de revient du charbon actif dépend principalement de celui de l'activateur; or l'acide phosphorique est produit à l'échelle nationale, et donc, il est le moins soumis aux fluctuations de prix et de disponibilité.

La présente étude ouvre la voie vers la préparation d'autres charbons actifs à des fins spécifiques, étant donné les nombreuses possibilités de choix des agents d'activation. Les charbons préparés peuvent voir leurs propriétés physiques et adsorbantes s'améliorer avec une meilleure optimisation des conditions de préparation. De même, une étude des aspects cinétiques et thermodynamiques de l'adsorption des composants de la charge polluante des margines aiderait à optimiser la dépollution en termes de doses d'adsorbant et de taux d'abattement.

RÉFÉRENCES CITÉES

- AFIDOL (2009). Évaluation du programme de travail du 26 février 2007 au 31 mars 2009: Rapport final, 70 p.
- Ahmed M.J. (2016). Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4: 89-99.
- Aladham R.A.F. (2012). Removal of polyphenols from olive mill wastewater using activated olive stones. Thesis for the Degree of Master, in Water and Environmental Engineering, Faculty of Graduate Studies, An-Najah National University, Nablus, Palestine, 224 p.
- Al-Agha W.A. (2015). Utilization of agricultural waste for activated carbon preparation and application for water treatment in Gaza strip, Palestine. Master en « Water and Environmental Sciences», Al-Azhar University, Gaza, 94 p.

- Alaya M.N., Hourieh M.A., Youssef A.M., El-Sejarah F. (2000). Adsorption properties of activated carbons prepared from olive stones by chemical and physical activation. *Adsorption Science & Technology*, 18: 27-42.
- Alhamed Y.A. (2006). Activated carbon from date's stone by $ZnCl_2$ activation. *Engineering Science*, 17: 75-100.
- Alnassar F.A. (2015). Preparation and characterization of activated carbon from coffee wastes. "Bachelor of Science" en chimie, Université Islamique Al-Imam Muhammad ibn Saud, December 2015, 46 p.
- Alslaibi T.M., Abustan I., Ahmad M.A., Abu Foul A. (2013a). Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1: 589-599.
- Alslaibi T.M., Abustan I., Ahmad M.A., Abu Foul A. (2013b). Kinetics and equilibrium adsorption of iron (II), lead (II), and copper (II) onto activated carbon prepared from olive stone waste. *Desalination and Water Treatment*, pp. 1-11.
- Alslaibi T.M., Abustan I., Ahmad M. A., Abu Foul A. (2013c). A review: Production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 88: 1183-1190.
- Alslaibi T.M., Abustan I., Ahmad M. A., Abu Foul A. (2014). Preparation of activated carbon from olive stone waste: optimization study on the removal of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , and Zn^{2+} from aqueous solution using response surface methodology, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35: 913-925.
- Altendor S., Carene B., Emmanuel E., Lambert J., Ehrhardt J.-J., Gaspard S. (2009). Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, 165: 1029-1039.
- Amine A., Mandli, J., Haddam M. (2012). Étude et Validation d'une méthode de dosage des orthodiphénols dans l'huile d'olive selon la norme française NF T 90-210 (mai 2009). *Les technologies de laboratoire*, 7: 56-69.
- Arampatzidou A.C., Deliyanni E.A. (2016). Comparison of activation media and pyrolysis temperature for activated carbons development by pyrolysis of potato peels for effective adsorption of endocrine disruptor bisphenol-A. *Journal of Colloid and Interface Science*, 466: 101-112.
- Attia A. A., Khedr S.A., Elkholy S.A. (2010). Adsorption of chromium ion (VI) by acid activated carbon. *Brazilian Journal Engineering*, 27: 183-193.
- Azbar N., Bayram A., Filibeli A., Muezzinoglu A., Sengul F., Ozer A. (2004). A Review of waste management options in olive oil production. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34: 209-247.
- Baccar R., Bouzid J., Feki M., Montiel A. (2009). Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 162: 1522-1529.
- Baccar R., Blázquez P., Bouzid J., Feki M., Sarrà M. (2010). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes. *Chemical Engineering Journal*, 165: 457-464.
- Baçaoui, A., Yaacoubi, A., Bennouna, C., Dahbi, A., Ayele, J., Mazet, M., 1998. Characterisation and utilisation of a new activated carbon obtained from Moroccan olive wastes. *Journal of Water SRT-Aqua* 47: 68-75.
- Bamba D., Dongui B., Albert Trokourey A., Elogne Zoro G., Athéba P.A., Robert D., Wéber J.V. (2009). Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, 28: 41-52.
- Bautista-Toledo M.I., Rivera-Utrilla J., Ocampo-Pérez R., Carrasco-Marín F., Sanchez-Polo M. 2014. Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium(III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste. *Carbon*, 73: 338-350.
- Benamraoui F. (2014). Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Magister en Génie Chimique, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Sétif (Algérie), 94 p.
- Bohli T., Ouederni A., Fiol N., Villaescusa I. (2015). Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. *Comptes Rendus Chimie*, 18: 88-99.
- Bouchelta C., Medjram M. S., Zoubida M., Chekkat F. A., Ramdane N., Bellat, J.-P. (2012). Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94: 215-222.
- Buah W.K., Kuma J.S.Y. (2012). Properties of activated carbon prepared from coconut shells in Ghana. *Ghana Mining Journal*, 13: 51-55.
- Chouchene A. (2010). Étude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique. Thèse de doctorat, option Génie Énergétique-Génie des Procédés, Université de Haute-Alsace, Mulhouse (France), 215 p.
- Das S., Mishra S. (2017). Box-Behnken statistical design to optimize preparation of activated carbon from *Limonia acidissima* shell with desirability approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5: 588-600.
- Demiral H., Demiral I., Karabacakoglu B., Tümsek F. (2011). Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. *Chemical Engineering Research and Design*, 89: 206-213.
- Dermeche S., Nadour M., Larroche C., Moulti-Mati F., Michaud P. (2013). Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization Strategies. *Process Biochemistry*, 48: 1532-1552.
- El Aboudi I., Annab H., Mdarhri A., M. Amjoud M., Servant L. (2017). Activated carbon synthesis using Moroccan dates stones as precursor and application for wastewater treatment. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8: 1483-1491.

- El-Hamouz A., Hilal H.S., Nassar N., Mardawi Z. (2007). Solid olive waste in environmental cleanup: Oil recovery and carbon production for water purification. *Journal of Environmental Management*, 84: 83-92.
- El Mouhtadi I., Agouzzal M., Guy F. (2014). La filière oléagineuse en Afrique: L'olivier au Maroc. *Oilseeds & fats Crops and Lipids*, 21: 1-3.
- Fadhil A.B., Deyab M.M. (2008). Conversion of some fruit stones and shells into activated carbons, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 33: 175-184.
- Gaspard S., Altenor S., Dawson E.A., Barnes P.A., Ouensanga A. (2007). Activated carbon from vetiver roots: Gas and liquid adsorption studies. *Journal of Hazardous Materials*, 144: 73-81.
- Gazetta A.L., Vargas A.M.M., Nogami E.M., Kunita M.H., Guilherme M.R., Martins A.C., Silva T.L., Moraes J.C.G., Almeida V.C. (2011). NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 174: 117-125.
- Girgis B.S., Smith E., Louis M.M., El-Hendawy A.-N.A. (2009). Pilot production of activated carbon from cotton stalks using H_3PO_4 . *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 86: 180-184.
- Girgis B.S., Attia A.A., Fathy N.A. (2007). Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H_3PO_4 under flowing gases. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 299: 79-87.
- Gumus R. H., Okpeku I. (2015). Production of activated carbon and characterization from snail shell waste (*Helix pomatia*). *Advances in Chemical Engineering and Science*, 5: 51-61.
- Gunay A., Karadag D. (2015). Recent developments in the anaerobic digestion of olive mill effluents (Review). *Process Biochemistry*, 50: 1893-1903.
- Hameed B.H., Din A.T.M., Ahmad A.L. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 141: 819-825.
- Hazzaa R., Hussein M. (2015). Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology & Innovation*, 4: 36-51.
- Jaguaribe E.F., Medeiros L. L., Barreto M.C.S., Araujo L.P. (2005). The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22: 41-47.
- Jaouadi M., Hbaieb S., Guedidi H., Reinert L., Amdouni N., Duclaux L. (2017). Preparation and characterization of carbons from β -cyclodextrin dehydration and from olive pomace activation and their application for boron adsorption, *Journal of Saudi Chemical Society*, 21: 822-829.
- Jianzhong X., Lingzhi C., Xiaojie F., Lingzhi C. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves in a two-step activation procedure. *International Conference on Material and Environmental Engineering (ICMAEE 2014)*, pp. 99-102.
- Kaouah F., Boumaza S., Berrama T., Trari M., Bendjama Z. (2013). Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H_3PO_4 for the removal of Basic Red 46. *Journal of Cleaner Production*, 54: 296-306.
- Kradolfer J.P., Porchet A.-C., Deront M., Adler N. (2013). Méthodes analytiques pour influents / effluents de bioréacteurs ou de stations d'épuration-Partie pratique, (pp. 89-132), Laboratoire de Biotechnologie environnementale, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse.
- Kumar A., Jena H.M. (2016). Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H_3PO_4 . *Results in Physics*, 6: 651-658.
- Lanfranchi M., Giannetto C., De Pascale A. (2016). Economic analysis and energy valorization of by-products of the olive oil process: "Valdemone DOP" extra virgin olive oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57: 1227-1236.
- Larous S., Meniai A.-H. (2016). Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 10380-10390.
- Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F. 1999. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37: 1215-1221.
- MAPM. (2015). Bilan oléicole. Direction de la Production Végétale, Ministère de l'Agriculture et de la Pêche Maritime, Rabat.
- Marsh H. (éditeur). (2001). Activated carbon compendium: a collection of papers from the journal carbon 1996-2000. Amsterdam: Elsevier.
- Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. (2006). Activated carbon. Elsevier Science & Technology Books éd., 541 p.
- Martinez M.L., Torres M.M., Guzman C.A., Maestri D.M. (2006). Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, 23: 23-28.
- McNamara C.J., Anastasiou C.C., O'Flaherty V., Mitchell R. (2008). Review: Bioremediation of olive mill wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 61: 127-134.
- Muktadirul Bari Chowdhury A.K.M., Akrotos C.S., Vayenas D.V., Pavlou S. (2013). Olive mill waste composting: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85: 108-119.
- Niaounakis M., Halvadakis C.P. (2006). Olive processing waste management, 2nd edition, Elsevier, Oxford, 517 p.
- Nunes C.A., Guerreiro M.C. (2011). Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. *Quim. Nova*, 34: 472-476.
- Omri A., Benzina M. (2012). Characterization of activated carbon prepared from a new raw lignocellulosic material: *Ziziphus spina-christi* seeds. *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, 14: 175-183.

- Pap S., Radonić J., Trifunović S., Adamović D., Mihajlović I., Miloradov M.V., Turk Sekulić M. (2016). Evaluation of the adsorption potential of eco-friendly activated carbon prepared from cherry kernels for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous wastes. *Journal of Environmental Management*, 184: 297-306.
- Petrov N., Budinova T., Razvigorova M., Parra J., Galiatsatou P. (2008). Conversion of olive wastes to volatiles and carbon adsorbents. *Biomass and Bioenergy*, 32: 1303-1310.
- Ponkarthikeyan P., Sutha Sree K. (2017). A Review of activated carbon by chemical activation. *SSRG International Journal of Civil Engineering*, (ICRTCETM-2017), Special Issue-April 2017, pp. 524-531.
- Ramakrishnan K., Namasivayam C. (2009). Development and characteristics of activated carbons from *Jatropha* husk, an agro industrial solid waste, by chemical activation methods. *J. Environ. Eng. Manage.*, 19: 173-178.
- REACM. (2008). Market of olive residues for energy. (A report of the) Regional Energy Agency of Central Macedonia (REACM), July 2008, 65 p.
- Redondo E., Carretero-González J., Goikolea E., Ségalini J., Mysyk R. (2015). Effect of pore texture on performance of activated carbon supercapacitor electrodes derived from olive pits. *Electrochimica Acta*, 160: 178-184.
- Rodier J. 1971. L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau. Dunod éd., Paris.
- Rodríguez G., Lama A., Rodríguez R., Jiménez A., Guillén R., Fernandez-Bolanós J. (2008). Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds (Review). *Bioresource Technology*, 99: 5261-5269.
- Roig A., Cayuela M.L., Sanchez-Monedero M.A. (2006). An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Management*, 26: 960-969.
- Roussos S., Perraud-Gaime I., Lakhtar H., Aouidi F., Labrousse Y., Belkacem N., Macarie H., Artaud J. (2009). Valorisation biotechnologique des sous-produits de l'olivier par fermentation en milieu solide. Proceedings du 3^{ème} séminaire Olivebioteq, 15-19 décembre 2009, Sfax, (Tunisie), pp. 293-300.
- Ruiz-Ojeda M., Fonseca L., Amado-González E. (2016). Optimization of activated carbon production from chicken manure by chemical activation with KOH and H_3PO_4 . *Chemical Engineering Transactions*, 50: 115-120.
- Saad Alami Y. (2014). Maroc – Pollution aux margines : les rejets des huileries font dégâts. *L'économiste* (hebdomadaire marocain), édition n° 4201 du 19/01/2014.
- Santana G.M., Costa Lelis R.C., Jaguaribe E.F., de Medeiros Morais R., Paes J.B., Trugilho P.F. (2017). Development of activated carbon from bamboo (*Bambusa vulgaris*) for pesticide removal from aqueous solutions. *CERNE*, 23: 123-132.
- Shrestha Rajeshwar M., Yadav Amar P., Pokharel Bhadra P., Pradhananga Raja Ram. (2012). Preparation and characterization of activated carbon from lapsi (*Choerospondias axillaris*) seed stone by chemical activation with phosphoric acid. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2: 80-86.
- Sedghi A., Mafifard N., Mahjobi A. (2016). Optimization of activated carbons fabricated from agricultural wastes. *Indian Journal of Fundamental and Applied Life Sciences*, 6: 481-493.
- Sharaf El-Deen G.E. (2015). Sorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stone waste. *Advances in Environmental Technology*, 3: 147-161.
- Slimani Alaoui N., El Laghdach A., Stitou M., Bakkali A. (2016). Treatment and valorization of olive mill wastewaters. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 5: 458-464.
- Soleimani M., Kaghazchi T. (2008). Activated hard shell of apricot stones: a promising adsorbent in gold recovery. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16: 112-118.
- Spagnoli A.A., Giannakoudakis D.A., Bashkova S. (2017). Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. *Journal of Molecular Liquids*, 229: 465-471.
- Spahis N., Addoun A., Mahmoudi H. (2007). Study on solar adsorption refrigeration cycle utilizing activated carbon prepared from olive stones. *Revue des Energies Renouvelables*, 10: 415-420.
- Spahis N., Addoun A., Mahmoudi H., Ghaffour N. (2008). Purification of water by activated carbon prepared from olive stones. *Desalination*, 222: 519-527.
- Sunanda, Tiwari D. P., Sharma D. N., Raunija Thakur Sudesh Kumar. (2013). Sapindus based activated carbon by chemical activation. *Research Journal of Material Sciences*, 1: 9-15.
- Tan I.A.W., Ahmad A.L., Hameed B.H. (2008). Preparation of activated carbon from coconut husk: Optimization study on removal of 2,4,6-trichlorophenol using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 153: 709-717.
- Tan X.F., Liu S.B., Liu Y.G., Yan-ling Gu Y.L., Zeng G.M., Hu X.J., Wang X., Liu S.H., Jiang L.H. (2017). Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresource Technology*, 227: 359-372.
- Thomas M., Patel S.P., Patel A.V., Patel J.V. (2017). A comparative study on the efficiency of KOH and H_3PO_4 impregnated jackfruit leaf based carbon as adsorbent for removal of Cr (VI) from its aqueous solution. *International Journal of Engineering Trends and Technology*, 45: 176-182.
- Uğurlu M., Gürses A., Açıkyıldız M. (2008). Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by $ZnCl_2$ activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111: 228-235.

- Ugwoha Ejikeme U., Udeh Ngozi U., Nweke Uchechukwu C. (2017). Production of activated periwinkle shell carbon for the removal of ammonia in industrial wastewater. *International Journal of Advancement in Engineering Technology, Management and Applied Science*, 4: 32-39.
- Uysal T., Duman G., Onal Y., Yasa I., Yanik J. (2014). Production of activated carbon and fungicidal oil from peach stone by two-stage process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108: 47-55.
- Wei L., Yushin G. (2012). Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors (Review). *Nano Energy*, 1: 552-565.
- Wu F.-C., Tseng R.L., Juang R.-S. (2005). Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283: 49-56.
- Yakout S.M., Sharaf El-Deen G. (2016). Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*, 9: 1155-1162.
- Yeddou A.R., Nadjemi B., Halet F., Ould-Dris A., Capart R. (2010). Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of activated carbon prepared from olive stones. *Minerals Engineering*, 23: 32-39.
- Youssef A. M., El-Nabarawy Th., El-Shafey E. I. (2006). Modified activated carbons from olive stones for the removal of heavy metals. *Carbon Science*, 7: 1-8.
- Zainulabdeen I.H. (2017). Preparation and characterization of activated carbon from household waste foods. *Tikrit Journal of Engineering Sciences*, 24: 101-109.
- Zyoud A., Nassar H.N.I., El-Hamouz A., Hilal H.S. (2015). Solid olive waste in environmental cleanup: Enhanced nitrite ion removal by ZnCl₂-activated carbon. *Journal of Environmental Management*, 152: 27-35.