

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU



FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire de Magister en Chimie

Option : Chimie de l'Environnement

Présenté par
M^R ADRAR Idir

Thème

**UTILISATION DES NOYAUX DE DATTES POUR
L'ÉLIMINATION DES IONS Fe²⁺ EN SOLUTION AQUEUSE**

Devant le jury composé de :

M. SAHMOUNE Amar	Professeur	Président	UMMTO
M. MEZIANE Smail	Professeur	Rapporteur	UMMTO
M. CHAOUCHI Ahcène	Professeur	Examineur	UMMTO

Soutenu le 19 /03/2016

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ; je remercie le directeur du laboratoire Monsieur **S. TAZKRATT**.

Je remercie profondément Monsieur **S. MEZIANE**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses encouragements. Qu'il trouve ici mon profond respect.

Je remercie vivement Monsieur **A. SAHMOUN**, Professeur à l'université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **A. CHAOUCHI**, professeur à l'Université de Tizi-Ouzou pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser le travail d'analyse en particulier le groupe de recherche de Monsieur **S. MEZIANE** et l'ingénieur du laboratoire Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) à l'Université de Tizi-Ouzou.

Pour finir, j'adresse mes remerciements à ceux qui ont contribués de loin où de près à la réalisation de ce travail. Merci pour votre soutien.

DÉDICACES

Mes dédicaces vont :

À mon père

À ma mère

À ma chère épouse

À mes frères et sœurs à mes neveux chacun

à son nom

À ma belle famille

À tous mes amis (es)

Symboles

b_T : variation de l'énergie d'adsorption ($J \cdot mol^{-1} \cdot g \cdot mg^{-1}$)

C_0 : concentration initiale en cations Fe^{2+} (mg/L)

C_e : concentration à l'équilibre des ions Fe^{2+} (mg/L)

d_m : diamètre moyen des particules (mm)

e_i : résidus (%)

H : humidité initiale de la poudre des noyaux de dattes (%)

k : nombre de facteurs

k_1 : constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (mn^{-1})

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-second ordre ($g/mg \cdot mn$)

K_d : constante de distribution de sorption

K_T : constante d'équilibre ($L \cdot mg^{-1}$)

m : masse d'adsorbant introduite en solution (g)

m_g : masse de la matière sèche (g)

m_h : masse de l'huile extraite (g)

m_i : fraction massique de produit recueilli (g)

m_0 : masse de l'échantillon avant séchage (g)

m_1 : masse de l'échantillon après séchage (g)

n : constante de Freundlich

N : nombre d'expériences

p : nombre de facteurs incluant la constante

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg de soluté / g d'adsorbant)

q_{max} : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

R^2 : coefficient de détermination

R_{cal} : rendement calculé par le modèle (%)

R_{exp} : rendement expérimental (%)

R_g : constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

R_{i+} : réponse du facteur i dans son niveau (+)

R_{i-} : réponse du facteur i dans son niveau (-)

R_n : rendement d'adsorption sur les noyaux d'olives (%)

R_{opt} : rendement optimal (%)

R_p : rendement d'adsorption sur la poudre des noyaux de datte (%)

S_e : erreur standard

T : température absolue (K)

t_c : temps de contact (mn)

t : test de Student

V : volume de la solution (L)

X_i^0 : valeur au centre du domaine d'étude exprimé en variable réelle

ΔX_i : valeur de la moitié de l'intervalle du domaine d'étude exprimé en variable réelle

x_i : variable indépendante dans sa forme codée

ΔG° : variation d'enthalpie libre standard (Joule/mole)

ΔH° : variation d'enthalpie standard (Joule/mole)

ΔS° : variation d'entropie standard (Joule/mole K)

α : risque de première espèce

β_0 : constante du modèle

β_i : coefficient linéaire du facteur i

β_{ii} : coefficient quadratique

β_{ij} : coefficient de l'interaction

ν : nombre de degrés de liberté

λ : longueur d'onde (nm)

Φ_i : diamètre moyen de deux diamètres de maille de tamis consécutifs (mm).

ρ : teneur en huile (%)

Abréviations

BB : Box – Benkhen

CCD : plan composite centré

DDL : degré de liberté

[Mé] : concentration en métal

MEB : microscopie électronique à balayage

RMS : méthodologie des surfaces de réponses

PB: Plackett - Burman

PND: poudre des noyaux de datte

ND : Noyau de dattes

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

Première Partie : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS	3
I.1 DEFINITION DES METAUX LOURDS	3
I.2 ORIGINE DES METAUX LOURDS	3
I.3 EFFET DES METAUX LOURDS SUR L'ENVIRONNEMENT	3
I.4 GENERALITES SUR LE FER	6
I.4.1 Identité du fer	6
I.4.2 Propriétés chimiques du fer.....	6
I.4.3 Abondance du fer	7
I.4.4 Production mondiale du fer	8
I.4.5 Rôle dans l'organisme	8
I.4.6 Carence en fer	8
I.4.7 Toxicité du fer	9
I.5 TECHNIQUES D'ELIMINATION DES METAUX LOURDS	9
I.5.1 La précipitation	9
I.5.2 La filtration	9
I.5.3 L'électrolyse	10
I.5.4 Les résines échangeuses d'ions	10
I.5.5 Fixation biologique	10
I.5.6 L'adsorption	11
I.5.7 Extraction liquide-liquide	11
I.5.8 Procédés membranaires.....	11
CHAPITRE II : ADSORPTION.....	12
II.1 INTRODUCTION	12
II.2 DEFINITION	12
II.2.1 Adsorption physique	12
II.2.2 Adsorption chimique	13
II.3 DESCRIPTION DU MECANISME D'ADSORPTION	13
II.4 ISOTHERMES D'ADSORPTION	14

II.4.1. Classification des isothermes d'adsorption	14
II.4.1.1 Isotherme de type I	14
II.4.1.2 Isotherme de type II	14
II.4.1.3 Isotherme de type III	14
II.4.1.4 Isotherme de type IV	14
II.4.1.5 Isotherme de type V	15
II.4.2 Modèles d'adsorption.....	15
II.4.2.1 Modèle de Langmuir	15
II.4.2.2 Modèle de Freundlich	16
II.4.2.3 Modèle de Temkin	17
II.5 CINETIQUE D'ADSORPTION	17
II.6 THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION	18
II.7 FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION DU FER.....	19
II.7.1 Effet du pH sur l'adsorption	19
II.7.2 Effet du temps de contact sur l'adsorption	19
II.7.3 Effet de la température	20
II.7.4 Effet de la concentration initiale	20
II.8 LES TYPES D'ADSORBANTS.....	21
II.8.1 Les charbons actifs.....	21
II.8.2 Les zéolithes.....	21
II.8.3 Les alumines activées	21
II.8.4 Les gels de silice	22
II.8.5 Les argiles activées	22
CHAPITRE III : GENERALITES SUR LE PALMIER DATTIER	23
III.1 INTRODUCTION.....	23
III.2 LE PALMIER DATTIER	23
III.2.1 Systématique du phœnix dactylifera.....	23
III.2.2 Exigences écologiques du palmier dattier	24
III.2.3 Culture et répartition géographique du palmier dattier	24
III.2.3.1 Dans le monde.....	24
III.2.3.2 En Algérie	25
III.3.DATTE ET SES DERIVES	26
III.3.1 Datte.....	26
III.3.2 Production de dattes	27

III.3.4 Variétés de dattes et leur localisation	28
III.3.5 Classement des dattes	28
III.3.6 <i>Technologies de transformation de la datte</i>	29
III.3.6.1 Confiseries à base de datte	29
III.3.6.2 Mise en valeur des déchets.....	29
III.4 NOYAU DE DATTE	30
III.4.1 Définition	30
III.4.2 Valorisation du noyau de datte	31
III.4.2.1 Fabrication de charbon actif.....	31
III.4.2.2 Alimentation humaine.....	31
III.4.2.3 Alimentation animale.....	31
III.4.2.4 Usages pharmaceutiques	32

Deuxième Partie : MATERIEL ET METHODES

CHAPITRE IV : ADSORBANT ET EXPERIMENTATION	33
IV.1 MATIERE VEGETALE	33
IV.1.1 Préparation des noyaux	33
IV.1.2 Préparation de la poudre à partir des noyaux	33
IV.2 CARACTERISATION DE LA POUDRE DES NOYAUX DE DATTE	33
IV.2.1 Teneur en eau initiale de l'échantillon	34
IV.2.2 Teneur en huile	34
IV.2.3 Indice d'iode.....	35
IV.2.4 pH de point de charge nulle de l'adsorbant	35
IV.2.5 Granulométrie	36
IV.2.6 Microscopie électronique à balayage	36
IV.2.7 Spectroscopie d'absorption IR.....	36
IV.3 EXPERIENCES D'ADSORPTION	37
IV.4 ANALYSE DES SOLUTIONS METALLIQUES	38
IV.4.1 Méthode de dosage des ions Fe ⁺⁺	38
IV.4.2 Procédure de dosage	38
IV.4.2.1 Réactifs utilisés.....	38

IV.5 DETERMINATION DE LA LONGUEUR D'ONDE MAXIMALE D'ABSORBANCE (λ_{\max}).....	39
IV.6 COURBE D'ETALONNAGE	39
CHAPITRE V. MODELISATION ET OPTIMISATION PAR LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES	40
V.1 INTRODUCTION	40
V.2 FACTEUR – REPONSE	40
V.3 DOMAINE EXPERIMENTAL	41
V.4 SURFACE DE REPONSE	42
V.5 NOTION D'INTERACTION.....	43
V.6 RECHERCHE DES FACTEURS INFLUENTS	43
V.6 .1 Introduction.....	43
V.6.2 Matrices de Plackett et Burman	43
V.7 ANALYSE STATISTIQUE.....	44
V.8 OPTIMISATION DES CONDITIONS DE L'ADSORPTION	45

Troisième Partie : RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE VI. CARACTERISATION DE LA POUDRE DES NOYAUX DE DATTES	51
VI.1 Teneur en eau- Teneur en huile - Indice d'iode	47
VI.2 Granulométrie	47
VI.3 pH de point de charge nulle (pH_{pzc})	48
VI.4 Microscopie électronique à balayage	48
VI.5 Spectroscopie d'absorption IR	49
CHAPITRE : VII. ADSORPTION DES IONS Fe^{2+} SUR LA POUDRE DES NOYAUX DE DATTES	51
VII.1 ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION.....	51
VII.1.1 Effet du temps de contact	51
VII.1.2 Effet du pH	52
VII.1.3 Effet de la concentration initiale en métal	53
VII.1.4 Effet de la température	54
VII.1.5 Effet de la masse de l'adsorbant	54
VII.2 MODELISATION DE L'ADSORPTION	55

VII.3 CINETIQUE DE L'ADSORPTION.....	59
VII.4 ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION	60
CHAPITRE VIII . OPTIMISATION DE L'ADSORPTION DES IONS Fe²⁺ PAR LES PLANS D'EXPERIENCES	63
VIII.1. INTRODUCTION.....	63
VIII.2 RECHERCHE DES FACTEURS INFLUENTS	63
VIII.2.1 Facteurs étudiés et domaines de variation	63
VIII.2.2 Rendement d'adsorption et résultats de l'analyse statique	64
VIII.2.2.1 Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux	64
VIII.2.2.2 Analyse statistique des résultats	64
VIII.3 OPTIMISATION ET MODELISATION DU RENDEMENT	66
VIII.3.1 Facteurs étudiés et leurs domaines de variation	66
VIII.3.2 Rendement d'adsorption.....	67
VIII.3.3 Analyse statistique des résultats expérimentaux.....	67
VIII.3.4 Détermination des valeurs optimales.....	69
VIII.3.5 Représentation des surfaces de réponse.....	70
 CONCLUSION GENERALE	 72
Références bibliographiques	73
ANNEXES.....	79

Introduction

Avec l'essor et le développement du secteur industriel, le problème de la pollution reste le sujet d'intérêt de nombreux scientifiques puisque il touche plusieurs secteurs vitaux. La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielles (métaux lourds, colorants, phénols, etc.), ou agricole (pesticides, engrais) touche les eaux de surfaces (océans, rivières, lacs) et les eaux souterraines, ce qui entraîne une dégradation de la qualité de l'eau.

Il est bien connu que les métaux lourds sont toxiques pour les êtres humains et autres organismes vivants quand leur concentration dépasse la limite de tolérance et cela incite des chercheurs a trouvé des procédés efficaces, moins couteux, pour leurs élimination.

Notre attention à été orientée vers le fer qui est considéré comme le majeur constituant de la croute terrestre. Il est souvent complexé avec le sulfate dans les eaux de surfaces. Le fer se trouve en grande quantité sous forme d'hydroxydes de fer dans les sols. Il est utilisé beaucoup dans la métallurgie pour fabriquer l'acier. Son gout dans l'eau peut être détecté à partir de 1.8 mg/l.

L'adsorption est l'un des procédés de séparation qui trouve des applications dans plusieurs domaines (épuration, dépollution, etc.). L'adsorption par les charbons actifs commerciaux est connue comme une meilleure technique de traitement des eaux polluées par les métaux lourds. Ces dernières années les biosorbants sont de nouveaux adsorbants développés dans la protection de l'environnement. Ils sont abondants, moins couteux et permettent une très bonne élimination des métaux lourds.

Plusieurs travaux de recherches ont été consacrés à la valorisation des noyaux de dattes sous forme : charbon actif, supplément en alimentation de bétail, préparation de l'acide citrique, etc. L'objectif de cette étude consiste à la valorisation du noyau de dattes en l'utilisant comme adsorbant des ions Fe(II) dans les traitements des eaux polluées. Ce mémoire est agencé entre trois grandes parties (synthèse bibliographique, matériel et méthodes et résultats et discussion), comportant au total 7 chapitres.

La première partie, consacrée à l'étude bibliographique sur le sujet, est structurée en trois chapitres. Le premier chapitre porte sur quelques généralités sur les métaux lourds et en particulier sur le fer. Le second est dédié à l'adsorption. Dans ce chapitre, on y trouve les différents types d'isothermes d'adsorption et les modèles appliquées, l'aspect thermodynamique de l'adsorption ainsi qu'une bibliographie sur les facteurs influençant

l'adsorbant des ions Fe^{2+} sur des biosorbants. Le troisième est consacré au palmier dattier, sa culture et sa répartition géographique, ainsi que sur la datte et ses dérivés. Le noyau de dattes utilisé comme biosorbant dans cette étude termine ce chapitre.

La deuxième partie, composée de deux chapitres, décrit la méthode expérimentale mise en œuvre pour la préparation de la poudre des noyaux de dattes et pour la réalisation des expériences d'adsorption. Elle présente également la technique de modélisation et d'optimisation par la méthodologie des plans d'expériences du procédé d'adsorption.

Les résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions ont fait l'objet de la troisième partie de cette étude. Elle comprend d'abord les résultats de la caractérisation du biosorbant utilisé suivis de l'étude paramétrique de l'adsorption des ions sur la poudre des noyaux de datte. Les résultats de l'optimisation et de la modélisation du processus d'adsorption ont fait l'objet du chapitre VII de cette partie. Enfin, une conclusion générale qui résume les principaux résultats de l'étude suivie d'une annexe terminent ce mémoire.

Première partie
Synthèse bibliographique

I.1 DEFINITION DES METAUX LOURDS

Un métal est une matière issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal. C'est un bon conducteur de chaleur et d'électricité. On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes, caractérisés par une masse volumique élevée, supérieur à 5 g/cm^3 . Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement mais en quantités très faibles, on dit que les métaux sont présents en traces. Ils sont aussi la trace du passé géologique et de l'activité de l'homme. Ils se combinent aisément avec d autre éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie [1].

La classification des métaux lourds est souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds comme le zinc tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent l'appellation suivante « éléments traces » [2].

I.2 ORIGINE DES METAUX LOURDS

Tous les métaux lourds sont une part constituante naturelle de la croûte terrestre et sont donc toujours présents dans le sol, dans l'eau souterraine et dans l'eau de surface. Les concentrations naturelles dans le sol se situent généralement dans une plage de 1 à 100 mg/kg, mais des valeurs inférieures ou supérieures sont possibles pour certains métaux [1]. Leur accumulation cause un vrai problème environnemental vu leur persistance et la non-dégradation naturelle de ces polluants [3].

I.3 EFFET DES METAUX LOURDS SUR L'ENVIRONNEMENT

Les métaux lourds sont utilisés intensivement dans les industries. La présence des effluents métalliques est extrêmement indésirable pour la santé humaine [4]. Ces métaux polluent l'eau de surface, les eaux souterraines, l'eau de mer, le sol, et les sédiments inférieurs et s'accumulent souvent dans les plantes et les animaux [5]. Ils sont introduits dans le corps humain par la nourriture, l'eau, l'air, ou par absorption par la peau [6].

Les tableaux I.1 et I.2 montrent les effets des métaux lourds sur la santé humaine et sur l'environnement successivement.

Tableau I.1 : Effets des métaux sur la santé humaine [7]

Métal	Effets sur la santé humaine	
	Effets aigus	Effets chroniques
Nickel	dermatoses, différentes allergies	Cancérogènes tératogènes et mutagènes, trouble digestifs, Céphalées et asthénie.
Cobalt	dépressions, anorexie, nausée, vomissement, diarrhée, symptômes neurotoxiques: maux de tête, dépression du système nerveux, périphérique et changement des réflexes	La perte partielle ou complète du sens de l'odorat, les troubles digestifs du type gastroentérites, la dilatation du cœur, les thrombopénies, l'augmentation d'érythrocytes dans le sang et les maladies de la glande thyroïdienne
chrome	diarrhée, nausée, endommagement du foie et des reins, hémorragie interne dermatites et des problèmes de respiration.	Cancérogènes et mutagènes modifiant les bases d'ADN, Des dermatites de contact, ulcère de la peau, irritations septiques, Congestion pulmonaire, perforer les tympanes et la néphrite.
Zinc	Crampes d'estomac, fièvre, irritations, anémie. vomissement, diarrhée.	Endommagement du pancréas, Perturber le métabolisme des protéines, artériosclérose, dis fonctionnement lent du foie
Fer	Vomissement, saignement, gastro-intestinal, pneumonie, convulsion, jaunisse.	Des troubles du sang, Perturbation de métabolisme du glucose Augmentation des maladies cardiaques, pneumoconioses.

Tableau I.2 : Effets des métaux sur l'environnement [7]

Métal	Sur les plantes	Sur les poissons	Sur les invertébrés
nickel	Toxique sur la majorité des plantes, Provoque des changements de la composition des algues à partir de 0.002 mg/L.	la réduction de la calcification de squelette, l'augmentation d'hématocrite et d'hémoglobine et la diminution de la capacité de diffusion des œufs qui donne l'asphyxie .Concentration létale est > 1 mg/l	La concentration létale typique est de l'ordre de 0.5 à 20 mg/L et plus, il peut causer une incapacité de régulation osmotique
cobalt	Toxicité moyenne sur plusieurs plantes	Augmentation du glycogène du muscle, hyper-lactacidémie et nécrose des cellules d'Epithéliums des œufs suivies par un manque d'oxygène	La concentration létale typique et de l'ordre de 3 à >100 mg/l.
cuivre	Très toxique sur les plantes aquatiques. Inhibe la croissance de ces plantes à des concentrations inférieures à 0.1 mg/l. réduction de la désorption du carbone à partir d'environ 0.003	l'inhibition de l'activité de l'acétylcholinestérase, le changement cellulaire dans le foie et la réduction de l'immunité. Concentration létale est 0.02 à 1 mg/l	l'augmentation d'acide lactique dans les tissus, la diminution du triglycéride et la nécrose du tissu épithélium. La concentration mortelle typique est inférieure à 0.5 mg/l.
Zinc	Diminution de la production cellulaire. Perturbe la croissance des végétaux par détérioration de l'appareil chlorophyllien.	La réduction de la désorption minérale, la réduction de la calcification squelettique, des effets tératogènes dans l'étape d'embryogénèse et une réduction de la croissance. Concentration létale est 0.5 à 5mg/l	La diminution progressive de la capacité de la régulation osmotique. La concentration létale périodique>100 mg/l
Fer	Toxicité moyenne sur plusieurs plantes	Etouffe les œufs de ces poissons. Concentration létale est 0.3 à 10 mg/l	
chrome	Toxicité moyenne sur plusieurs plantes	endommagement des tissus affecte le foie, les reins, et la rate Concentration létale est 0.005 à 0.09 mg/l	Inhibe le développement de bactéries des sols à partir d'une concentration de 10 à 12 mg/l. il altère le matériel cellulaire, le métabolisme et les réactions physiologiques.

I.4 GENERALITES SUR LE FER

I.4.1 Identité du fer

Le fer est le métal de transition ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliages. Le fer pur est un métal mou (davantage encore que l'aluminium), mais l'adjonction de faibles quantités d'éléments d'additions le rend considérablement plus dur. Allié au carbone et avec d'autres éléments d'additions, il forme les aciers dont certains peuvent être mille fois plus durs que le fer pur.

Le fer est très important dans plusieurs processus vitaux et industriels. Sa caractérisation physique et chimique le différencie des autres éléments dans le tableau périodique. Le tableau I.3 illustre les caractérisations physiques et chimiques du fer.

Tableau I.3 : Caractérisation physique et chimique du fer

Symbole	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/cm ³)	Numéro atomique	Point de fusion (°C)	Série chimique	Configuration électronique
Fe	55.84	7.87	26	1538	Métaux de transition	[Ar] 3d ⁶ 4s ²

I.4.2 Propriétés chimiques du fer

➤ **Oxydation du fer** : Le fer, combiné à l'oxygène, s'oxyde suivant les conditions en trois oxydes de fer [8]:

- l'oxyde de fer(II) FeO « oxyde ferreux ».
- l'oxyde de fer(III) Fe₂O₃ « oxyde ferrique ».
- l'oxyde de fer (II, III) Fe₃O₄ « oxyde magnétique ».

À l'air libre en présence d'humidité, il se corrode en formant de la rouille, constituée d'oxydes et d'oxyhydroxydes ferriques hydratés, qu'on peut écrire respectivement Fe₂O₃.nH₂O et FeO(OH).nH₂O. La rouille étant un matériau poreux, la réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au cœur du métal.

➤ **Les ions du fer en solution aqueuse**

En solution aqueuse, l'élément chimique fer est présent sous forme ionique avec deux valences principales :

- Fe^{2+} (ion fer(II), anciennement appelé ferreux). Suivant l'environnement chimique en solution, il peut prendre différentes couleurs. La solution obtenue par dissolution de sel de Mohr, par exemple, présente une couleur vert pale. Une telle solution est stable pour les pH inférieurs à 6. Pour un pH supérieur à cette valeur, l'hydroxyde de fer (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ précipite.

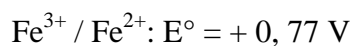
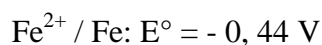
- Fe^{3+} (l'ion fer(III), anciennement appelé ferrique). Les solutions de chlorure de fer(III) sont oranges, et celle de nitrate de fer(III) sont incolores. Ces solutions doivent avoir un pH inférieur à 2 car l'hydroxyde de fer(III), $\text{Fe}(\text{OH})_3$, est peu soluble.

➤ Précipitation

Un certain nombre d'ions conduise à la précipitation des ions du fer en solution. L'ion hydroxyde OH^- est de ceux-là (voir ci-dessus). L'ion sulfure S_2^- permet de former le sulfure de fer(II), FeS , le sulfure de fer (III), Fe_2S_3 pour des pH pas trop acides. Il faut en effet qu'une quantité raisonnable d'ions sulfure soit présents, ce qui n'est pas le cas à pH acide puisque l'ion sulfure est alors sous sa forme diacide, le sulfure d'hydrogène H_2S .

➤ Oxydoréduction des ions du fer

Les potentiels de référence des couples du fer sont [8]:



Ceci indique que le fer métallique n'est pas stable en milieu aqueux. Il s'oxyde d'autant plus vite que le pH est bas. Cela indique également qu'en présence de dioxygène dissous ($E^\circ (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,3 \text{ V}$), les ions fer(II) ne sont pas stables non plus.

Ces potentiels de référence changent en fonction des ions présents en solution, surtout si les constantes de stabilité des complexes correspondant en Fe(II) et Fe(III) sont notablement différentes.

I.4.2 Abondance du fer

Le fer est un constituant majeur de la croûte terrestre (environ 5% de sa masse) [9]. C'est le métal et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne sous forme pure ou d'alliage. Le fer pur est un métal de transition ductile, mais l'adjonction de très faibles quantités d'éléments d'addition modifie considérablement ses propriétés mécaniques.

Le fer est un constituant important du sol. Le fer géochimique influence le cycle des processus de formation du sol, il se trouve sous forme d'hydroxyde de fer ou il se lie avec des ligands (matière organique) comme la phénolate ou carboxylate [10].

Le fer est un micronutriment essentiel pour tous les organismes marins, jouant un rôle principal dans les processus cellulaires, essentiellement dans le métabolisme, tel que la fixation de l'azote, la photosynthèse. Dans les eaux de mer Fe^{+3} est le plus dominant et moins soluble, par contre Fe^{+2} moins dominant et plus soluble, il est rapidement oxydé par l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène [11]. Il limite 40% de la croissance des phytoplanctons dans les eaux de mer [12].

Le corps humain adulte contient 55 mg/kg de fer pour l'homme et 45 mg/kg pour la femme. La grande quantité se trouve sous forme hémoglobine (60% à 70%), myoglobine, cytochrome et autres comme les enzymes contiennent 10%, hémosidérine et ferritine environ (20% à 30%) [13].

I.4.3 Production mondiale du fer

La production mondiale du minerai de fer s'est élevée à 2.4 milliards de tonnes en 2010, assurée en grande partie par la Chine (37.5%) devant l'Australie (17.5%), le Brésil (15.4%) , l'Inde (10.8%) , la Russie (4.2%) et l'Ukraine (3%). Les réserves mondiales de minerai de fer sont estimées à 180 milliards de tonnes contenant 87 milliards de tonnes de fer.

I.4.4 Rôle dans l'organisme

Le fer est un minéral indispensable à la santé. Il entre dans la constitution de l'hémoglobine, composant des globules rouges assurant le transport d'oxygène dans le sang, de la myoglobine (forme de réserve de l'oxygène du muscle) et des enzymes, jouant un rôle capital dans de nombreuses réactions métaboliques [14].

I.4.5 Carence en fer

La carence en fer se traduit par une anémie accompagnée d'une réduction de la capacité physique et intellectuelle, d'une diminution de la résistance aux infections, et pendant la grossesse d'un risque augmenté de petits points de naissance, de morbidité et mortalité chez le nouveau-né. L'anémie par carence en fer est un grave problème de santé publique qui touche dans certains cas la moitié des femmes et des enfants.

I.4.6 Toxicité du fer

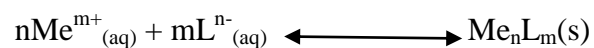
Dans l'eau potable le goût du fer peut être détecté à partir de 1.8 mg/l ou moins. Il peut causer plusieurs maladies comme l'anoxie, oligurie, diarrhée, hypothermie. L'accumulation du fer dans le tissu humain cause la cirrhose de foie, tumeur hépatique, hémochromatose, sidérose [9]. La limite de tolérance dans l'eau potable est de 0.3 mg/l [15].

La toxicité du fer sur les plantes est un désordre nutritif répandu affectant la croissance de ces plantes, comme le riz de marécage en Asie, en Afrique et en Amérique de sud. Elle peut apparaître sur les plantes due à l'absorption excessive du Fe^{+2} par les racines. L'effet néfaste est la provocation de la diminution de l'eau dans les cellules de ces plantes, la pâleur des feuilles et la diminution du rendement de la récolte [16].

I.5 TECHNIQUES D'ELIMINATION DES METAUX LOURDS

I.5.1 La précipitation

La précipitation est une méthode largement utilisée afin d'éliminer les polluants solubles c'est-à-dire c'est le passage de l'état dissous à l'état solide, comme décrite par la réaction suivante



Cet équilibre de précipitation est régi par une constante thermodynamique K_S , appelé produit de solubilité avec $K_S = [M^{m+}]^n * [L^{n-}]^m$

M^{m+} et L^{n-} représente les activités des espèces dans la phase liquide

Dans le milieu aqueux les métaux se précipitent sous forme de carbonate, phosphate, sulfure ou hydroxyde.

Le pH de la solution, la concentration en soluté, la température et le potentiel d'oxydoréduction sont des facteurs importants pour contrôler la précipitation. Pour les hydroxydes métalliques le facteur pH joue un grand rôle dans la précipitation des métaux. Ces derniers n'ont pas le même pH de précipitation ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux.

I.5.2 La filtration

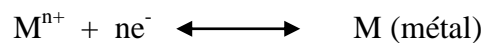
La filtration est un procédé de séparation permettant de séparer les constituants d'un mélange qui possède une phase liquide et une phase solide au travers d'un milieu poreux. L'utilisation

d'un filtre permet de retenir les particules du mélange qui sont plus grosses que les trous du filtre. Cette technique est souvent utilisée pour sa facilité d'application et sa basse consommation d'énergie.

I.5.3 L'électrolyse

C'est un procédé qui permet la récupération des métaux dans les solutions aqueuses. La cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant : une anode (électrode positive) et une cathode (électrode négative).

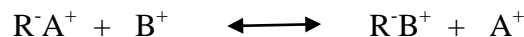
L'utilisation de l'électrolyse en tant que procédé propre de valorisation est assez courante. Elle permet la réduction ou l'oxydation des espèces chimiques, pour cela un courant passe à travers la cathode et l'anode insoluble. La cathode est souvent d'acier inoxydable ou de fibre de carbone, et recouverte de métal (contenu initialement dans l'électrolyte) qui se dépose par réduction à la cathode.



Le taux de récupération des métaux est dépendant de la concentration en ions métalliques de l'électrolyte à électrolyser.

I.5.4 Les résines échangeuses d'ions

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les réactions d'échange sont sélectives et réversibles.



R : squelette de la résine

En général, les échangeurs d'ions sont utilisés en colonnes pour l'élimination des sels (cations et anions) de l'eau.

I.5.5 Fixation biologique

Les méthodes biologiques pour le traitement des eaux contaminées par les métaux lourds, appelées biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace, et offrent des coûts d'exploitation très réduits.

La biomasse (vivante ou morte) telles que les bactéries, levures, moisissures, algues marines, etc. a été testée de façon significative pour la biosorption de nombreux métaux lourds (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, etc.).

I.5.6 L'adsorption

Le phénomène d'adsorption est le résultat de l'interaction de molécules ou d'atomes libres (l'adsorbat) avec une surface (l'adsorbant). En effet toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules.

On distingue deux sortes d'adsorption :

- ✓ Adsorption chimique (chimisorption).
- ✓ Adsorption physique (physisorption).

I.5.7 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide liquide consiste à extraire un ou plusieurs composés chimiques d'une solution aqueuse à l'aide d'un solvant organique non miscible à l'eau. Cette méthode de séparation a trouvé de nombreuses applications industrielles notamment dans le traitement des effluents pollués par des contaminants métalliques.

I.5.8 Procédés membranaires

Les procédés de séparation membranaires sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution. La séparation dépend de plusieurs paramètres tels que la taille moléculaire des composés, leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc.

Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse, la dialyse, etc. Parmi ces techniques, l'osmose inverse est le procédé membranaire le plus efficace, car il permet d'enlever quasiment tous les composés de l'eau. Vu le coût relativement élevé des membranes, ce procédé est utilisé essentiellement pour la potabilisation.

II.1 INTRODUCTION

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface d'un solide, et une adsorption de gaz processus dans lequel les molécules de gaz s'adsorbent à la surface du solide. Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par Mc. BAIN qui désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [17].

La technique de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures, le traitement de l'air et des eaux pour l'élimination de polluants.

II.2 DEFINITION

L'adsorption est un phénomène physique ou chimique se traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases (liquide ou gazeuse/ solide) due à la fixation des molécules (ou atomes) de la phase liquide ou gazeuse sur une surface solide.

Le terme surface peut s'étendre à la totalité de la surface du solide non poreux à laquelle s'ajoute la surface interne engendrée par les fissures et les pores pour un solide poreux accessible aux molécules gazeuses ou liquides.

On distingue deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

II.2.1 Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) est un phénomène de force d'interaction mise en jeu par des liaisons de type Van Der Waals et les forces d'interactions électrostatiques [18]. La physisorption est caractérisée par :

- un processus réversible et non-spécifique,
- Une vitesse rapide du processus d'adsorption,
- Une faible énergie d'adsorption (inférieure à 40 kJ/mol),
- Une formation de multicouche à la surface de l'adsorbant.

II.2.2 Adsorption chimique

La chimisorption est un phénomène d'interaction et de formation de liaison de valence entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [19]. Les énergies de liaisons sont très élevées, elles peuvent être de l'ordre de 40 à 120 kJ/mol [20]. L'adsorption est irréversible cela veut dire que la désorption est nulle ou très difficile vu les fortes forces d'interactions mises en jeu par les liaisons chimiques. L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou en multicouche contrairement à la chimisorption qui se fait juste en monocouche car la formation de liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de formation de multicouche.

II.3 DESCRIPTION DU MECANISME D'ADSORPTION

L'adsorption peut se faire en trois étapes différentes (Figure II.1) [21].

- diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide ou gazeuse) au sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Le transfert de matière dépend de l'écoulement du liquide sur la surface de l'adsorbant.
- diffusion interne : les molécules de liquide pénètrent à l'intérieur des pores. La diffusion dépend du gradient de concentration du soluté.
- diffusion de surface : elle correspond à la fixation des particules à la surface des pores de l'adsorbant.

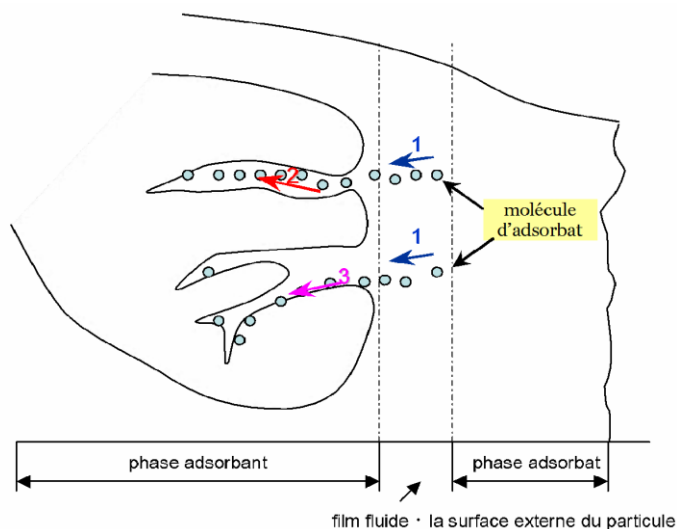


Figure II.1 : mécanisme d'adsorption (1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface)

II.4 ISOTHERMES D'ADSORPTION

II.4.1 Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes peuvent être classées en cinq types selon leur allure, et chaque isotherme nous renseigne sur la nature de l'adsorption [22]. On admet généralement la classification suivante :

II.4.1.1 Isotherme de type I

L'isotherme de type I s'explique par la formation d'une couche monomoléculaire à la surface de l'adsorbant, et se caractérise par le remplissage de micropores à faibles pressions relatives. Ce type d'isotherme est souvent décrit par le model de Langmuir. Il peut y avoir de fortes interactions en jeu (des liaisons chimiques pures).

II.4.1.2 Isotherme de type II

Cette isotherme est très répandue pour les solides non poreux et macroporeux. Il se forme d'abord une couche monomoléculaire suivie de multicouches à la surface de l'adsorbant. Le chemin de l'adsorption est le même que celui de la désorption.

II.4.1.3 Isotherme de type III

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme, relativement rare indique la formation de multicouches dès le début de l'adsorption et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbat avec la couche est plus importante que l'interaction de l'adsorbat avec la surface adsorbante. Un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène, et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont plus intenses généralement. Les isothermes I, II, III sont réversibles, la désorption suit la même courbe que l'adsorption [17].

II.4.1.4 Isotherme de type IV

Ce type d'isotherme résulte de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est presque complète.

II.4.1.5 Isotherme de type V

Cette isotherme donne aussi lieu, comme l'isotherme de type IV, à une hystérésis. Elle est similaire à l'isotherme de type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche se forme. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux ayant des diamètres de pore de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV [17].

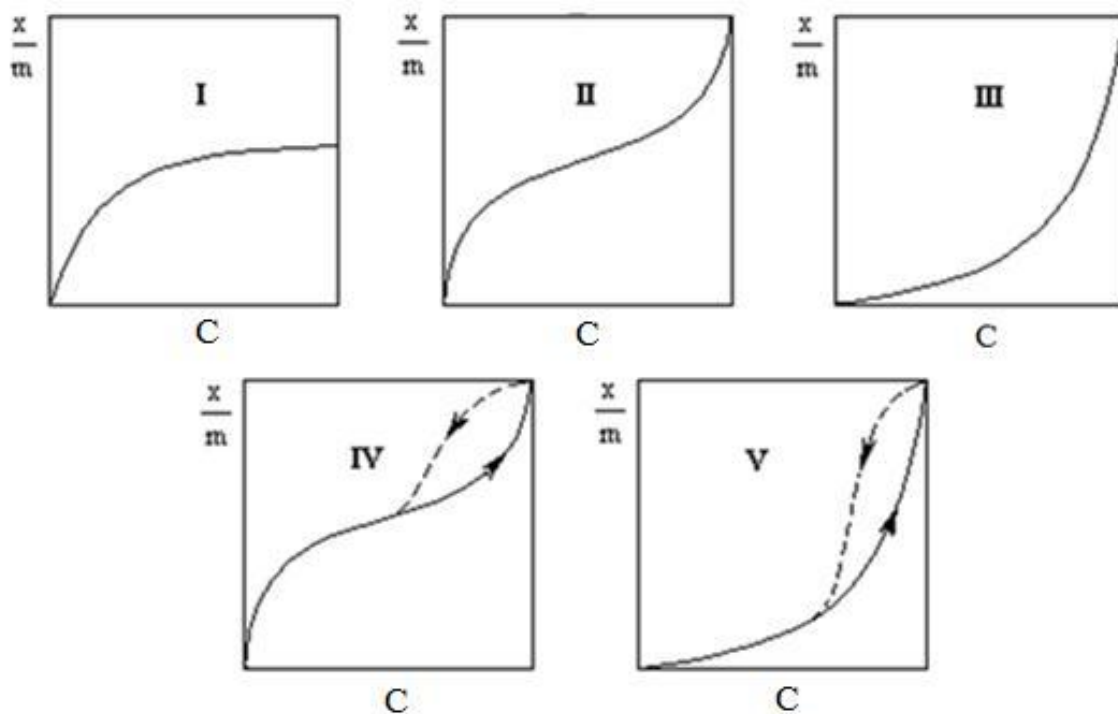


Figure II.2: Différents types d'isothermes d'adsorption

II.4.2 Modèles d'adsorption

Plusieurs modèles ont été développés afin d'interpréter les différents phénomènes d'adsorption sur les différentes surfaces des solides. Parmi ces modèles, on distingue :

II.4.2.1 Modèle de Langmuir

Le modèle est basé sur les trois hypothèses suivantes [23] :

- Seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide,
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide, chaque site ne pouvant recevoir qu'une molécule de soluté,

- Tous les sites sont thermodynamiquement identiques et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées.

L'équation mathématique du modèle est donnée par :

$$q_e = \frac{q_{max} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (1)$$

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par gramme de solide (mg/g)

q_{max} : quantité maximale de soluté par gramme de solide nécessaire pour obtenir une monocouche (mg/g).

b : constante de Langmuir relative à la capacité et à la vitesse d'adsorption (l/mg).

C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L)

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité maximale q_{max} et la constante de Langmuir b .

La possibilité d'un processus d'adsorption peut se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel, noté R_L , donné par la relation :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2)$$

Où C_0 est la concentration initiale en métal (mg/L)

Si $R_L > 1$: les conditions du processus d'adsorption sont défavorables

Si $R_L < 1$: les conditions du processus d'adsorption sont favorables

Si $R_L = 0$: l'adsorption est irréversible

II.4.2.2 Modèle de Freundlich

L'équation empirique de l'isotherme de Freundlich est reconnue dès 1926. Elle permet de modéliser des isothermes d'adsorption obtenues sur des surfaces hétérogènes (sites actifs de l'adsorption ne sont pas tous équivalents) [24].

L'équation mathématique associée à ce modèle est la suivante :

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (3)$$

n et K sont des constantes obtenues graphiquement par la linéarisation de l'équation précédente.

II.4.2.3 Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin semble être le plus adéquat pour les surfaces non uniforme ou hétérogène [25]. Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement.

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \times \ln(A \times C_e) \quad (4)$$

Où

R : constante universelle des gaz parfaits ($\text{J. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T : température absolue (K)

b_t : énergie d'adsorption ($\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{g. mg}^{-1}$)

A : constante d'équilibre (l. mg^{-1})

II.5 CINÉTIQUE D'ADSORPTION

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Plusieurs modèles cinétiques sont développés afin de mettre en évidence les paramètres intrinsèques des cinétiques d'adsorption. L'adsorption des métaux lourds peut être modélisée en utilisant les équations du pseudo premier ordre (équation de Lagergren [1898]) et du pseudo-second ordre (équation Ho et McKay 1998) [26].

L'équation du pseudo-premier ordre (équation de Lagergren) est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

Où

q_e et q_t représentent respectivement la capacité d'adsorption à l'équilibre et au temps t

k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1}) (en mg/g).

Après intégration, on obtient l'équation :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - \frac{k_1}{2.303} \cdot t \quad (6)$$

L'équation du pseudo-second ordre est donnée par l'expression:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t) \quad (7)$$

Où

k_2 est la constante de vitesse d'adsorption (g/mg.mn). La forme intégrée de cette équation s'écrit :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \times q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

II.6 THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être exothermique ou endothermique. Les fonctions thermodynamiques qui interviennent sont l'enthalpie d'adsorption ou la chaleur d'adsorption et l'entropie d'adsorption [17]. La relation qui relie ces fonctions est :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

Où

ΔG° : Variation d'enthalpie libre standard (J/mol)

ΔH° : variation d'enthalpie standard (j/mol)

ΔS° : variation d'entropie standard ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$). Elle exprime la modification et l'arrangement des molécules dans les deux phases adsorbant (solide) et adsorbat (liquide ou gaz)

La relation thermodynamique (Eq. 10) associé à la relation de Vant'Hoff ($\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$) permet d'aboutir à l'équation suivante :

$$\ln k_d = \frac{\Delta s^0}{R} - \frac{H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (10)$$

K_d : constante de distribution de sorption,

R : constante des gaz parfaits (8.314 J. mole⁻¹. K⁻¹),

T : température (K).

II.7 FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION DU FER

Les facteurs influençant l'adsorption du fer sur les biosorbants sont très nombreux. Dans le cas de l'adsorption en batch, on peut citer : pH initial de la solution, temps de contact, concentration initiale en ions métalliques, masse de l'adsorbant, vitesse d'agitation, température et nature de l'adsorbant et de l'adsorbat.

II.7.1 Effet du pH sur l'adsorption

Le pH est l'un des paramètres le plus important dans le processus de l'adsorption des ions de fer. Plusieurs études ont été réalisées généralement sur la gamme de pH allant de 2 à 7 [27]. Pour des valeurs supérieures à 7 il y'a formation d'hydroxydes de fer.

L'étude réalisée par Halnor et Ubale [27] sur l'adsorption du fer sur la poudre des feuilles de Juliflora pour des pH allant de 2 à 7 montre que le rendement croit de 86% (pH = 2) à 94% (pH = 7).

Abdulrasaq et Basiru [28] ont réalisé l'adsorption du fer sur les cosses de noix de coco. Les résultats obtenus ont montré que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH et atteint la valeur maximale de 90% à pH =5.

Shukla et al [29] ont remarqué aussi que l'augmentation du pH de 1 à 5 augmente le rendement de l'adsorption du fer sur les noix de coco de 6.89 à 56.89%.

II.7.2 Effet du temps de contact sur l'adsorption

Le temps de contact est un paramètre majeur sur le rendement d'adsorption et l'équilibre d'adsorption (adsorbat-adsorbant). Ce facteur nous renseigne sur la vitesse d'adsorption et le temps de saturation (adsorption maximale), c'est à dire l'occupation de tous les sites actifs au sein de l'adsorbant par les molécules de l'adsorbat. Pour l'adsorption des ions Fe(II), le

rendement maximal de l'adsorption est généralement atteint après un temps relativement court [30].

Dans le cas de l'adsorption du métal par les biosorbants (noyau d'olive brut), le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (capacité maximale d'adsorption) est compris entre 60 et 120 mn [31].

Martinez et *al* [31] ont remarqué que la capacité maximale d'adsorption (0.37 mg/g) du fer sur des particules de noyaux d'olives de taille inférieure à 1 mm est atteinte après 15 mn pour une concentration initiale de 20 mg/L.

Rohani et *al* [32] ont utilisé l'écorce de grenade pour l'adsorption du fer pour différentes concentrations initiales. Les auteurs ont montré que le temps d'équilibre est atteint après 40, 35 et 30 mn, respectivement pour des concentrations initiales de 100, 20 et 10 mg/L.

II.7.3 Effet de la température

La température est aussi un facteur important dans l'adsorption des métaux lourds sur des biosorbants [9]. Ce facteur permet le calcul des fonctions thermodynamiques telles que ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 et de déterminer la nature du processus d'adsorption.

Karunakaran et Thamilarasu [9] ont étudié l'adsorption du fer par le charbon actif à des températures variant de 30 à 50°C pour différentes concentrations initiales (10, 20, 30, 40 et 50 mg/L). Les résultats obtenus donnent des valeurs négatives des énergies libres indiquant que le processus d'adsorption est spontané. Les valeurs positives des enthalpies standards (14.62 à 36.41 kJ/mol) montrent que le processus est de nature endothermique.

Radnia et *al* [33] ont réalisé l'étude thermodynamique de l'adsorption des ions du fer sur le chitosane à différentes températures (20, 30 et 40°C). Les valeurs du rendement d'adsorption augmentent avec l'élévation de la température et la capacité maximale d'adsorption est atteinte plus rapidement quand la température est plus élevée.

II.7.4 Effet de la concentration initiale

Le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation des ions métalliques en solution. D'après les travaux réalisés par Rohani et *al*. [32] sur l'adsorption des ions Fe^{2+} sur l'écorce de grenade, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des ions en solution. Elle varie de 6 à 12 mg/g quand la concentration initiale passe de 40 à 100 mg/L. La même tendance est observée par Martinez et *al* [31] dans l'adsorption des ions Fe^{2+} par les noyaux d'olive. En effet, la capacité d'adsorption pour une concentration

initiale de 100 mg/L est de 1 mg/g, elle diminue à 0.8 mg/g quand la concentration passe à 80 mg/L.

II.8 LES TYPES D'ADSORBANTS

Plusieurs minéraux sont utilisés en traitement des eaux pour les techniques d'adsorption. Il s'agit de produits naturels employés tels que (terre à foulon). Certains adsorbants ont une origine minérale : argile, bauxite, alumine et gel de silice, les autres sont d'origine organique (noir animal, charbon végétaux, résine synthétique).

En outre on distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les aluminés, les gels de silice, les argiles activées [34].

II.8.1 Les charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants (acide phosphorique ou chlorure de zinc). Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

II.8.2 Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes qui diffèrent par la valeur de n et par la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de $10^{10} V.m^{-1}$, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires.

II.8.3 Les aluminés activés

Les aluminés activés sont obtenus par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $Al_2O_3.0.5 H_2O$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est

couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes moyennement polaires et hydrophiles.

II.8.4 Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)_4 en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique.

II.8.5 Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage.

III.1 INTRODUCTION

Arbre antique et mythique, le palmier dattier (*Phoenix dactylifera*) et son fruit la datte recèlent des ressources dont l'importance n'est plus à démontrer. Symbole de l'agriculture oasisienne, il est créateur de centres de vie et de sources de valeurs inestimables: valeurs économiques, religieuses, morales et écologiques [35, 36].

La datte a été depuis des temps immémoriaux un élément très important dans l'alimentation [37], tant pour les humains (les dattes molles) que pour les animaux (les dattes sèches). Cependant divers travaux ont été menés pour déterminer la composition chimique de la datte en sucres, protéines, lipides, fibres et minéraux, tandis que les études sur les composés phénoliques restent peu nombreuses [38].

Le palmier dattier est pour la population du Sahara ce que l'olive est pour les méditerranéens, une source d'un fruit providentiel. Le palmier Algérien héberge un matériel génétique très riche et diversifié avec plus de 13 millions de palmiers et 940 cultivants [39].

III.2 LE PALMIER DATTIER

Le palmier dattier « *Phoenix dactylifera L.* » provient du mot « *Phoenix* » qui signifie dattier chez les phéniciens, et « *Phoenix Dactylifera* » dérive du terme grec « *dactulos* » signifiant doigt, allusion faite à la forme du fruit [35, 40].

Il était primitivement cultivé dans les zones arides et semi-arides chaude de l'ancien monde. Il fut propagé, par la suite, en dehors de son aire d'extension et de culture, non seulement comme arbre fruitier, mais aussi comme essence ornementale [41].

III.2.1 Systématique du phœnix dactyliféra [42]

La place du palmier dattier dans le règne végétal est rappelée ci-dessous :

Groupe : Spadiciflores.

Ordre : Palmale.

Familles : Palmaceae.

Sous famille : Coryfoïdées.

Tribu : Phœnicées.

Genre : *Phoenix*.

Espèce : *Dactyliféra L.*

III.2.2 Exigences écologiques du palmier dattier

Le palmier dattier offre de larges possibilités d'adaptation. C'est une espèce thermophile qui exige un climat chaud. Le palmier s'adapte à tous les sols, sensible à l'humidité pendant la période de pollinisation et au cours de la maturation [35,43]. Le tableau III.1 représente l'évolution du patrimoine phoenicole algérien.

Tableau III.1 : Evolution du patrimoine phoenicole algérien (en millier d'arbres) [41].

Année	Total palmiers	Palmiers productifs
1950	7000	5317
1960	6800	4876
1970	7100	5412
1980	7400	5765
1985	7519	5815
1987	7929	5972
1989	8123	6174
1991	8364	6306
1992	8536	6529
1994	9007	6666

III.2.3 Culture et répartition géographique du palmier dattier

III.2.3.1 Dans le monde

Le palmier dattier est typiquement cultivé dans les oasis sahariennes. Celui originaire d'Afrique du Nord est amplement cultivé de l'Arabie jusqu'au Golfe Persique, où il forme la végétation caractéristique des oasis. Il est cultivé en outre aux Canaries, dans la Méditerranée septentrionale et dans la partie méridionale des Etats-Unis. C'est une plante sensible au froid, qui pousse sur des terrains de n'importe quelle nature, pourvu qu'ils soient fertiles et bien drainés. Dans les régions à climat doux, il est cultivé en plein air, en position ensoleillée. Il est utilisé dans ce cas surtout comme plante ornementale pour son allure élancée et son feuillage [44].

Dans les pays d'Afrique subsaharienne, la culture du palmier dattier est encore peu développée malgré les besoins formulés par différents états. En effet, des variétés traditionnelles, ainsi que des cultivars adaptés aux conditions du Sahel ont été identifiées mais les plants disponibles sont insuffisants pour couvrir la demande des planteurs [45].

III.2.3.2 En Algérie

L'Algérie est un pays phoenicicole classée au sixième rang mondial et au premier rang dans le Maghreb pour ses grandes étendues de culture avec 160 000 ha et plus de 2 millions de jardins [41]. Le palmier dattier est établi en plusieurs oasis réparties dans le Sud du pays où le climat est chaud et sec (zone saharienne). Sa culture s'étend depuis la frontière Marocaine à l'ouest jusqu'à la frontière tuniso-libyenne à l'est et depuis l'Atlas Saharien au nord jusqu'à Reggane (sud-ouest), Tamanrasset (centre) et Djanet (sud-est) [45]. Le tableau III.2 regroupe les différents cultivars dans les trois régions phoenicicoles d'Algérie.

En Algérie la Phoeniciculture couvre une superficie très importante dans le sud du pays, elle s'étend sur l'ensemble des régions du Sud-est du pays : région de Ziban, Oued-Righ, Tolga, Ouargla, Oued-souf et dans le Sud-ouest : région de Touat, Tidikelt, Gourara et Beni Abbasse [46].

Les oasis en Algérie sont connus par la richesse de leurs biodiversités. La localisation de quelques principales variétés Algériennes sont données dans le tableau III.3.

Tableau III.2 : Inventaire variétal (cultivar) dans les trois régions phoenicicoles d'Algérie [45].

Régions		Nombre de cultivars	Cultivars les plus courants
Ouest	Atlas	70	Ghares, Asyan, Feggus.
	Saoura	80	Feggus, Hartan, Cherka, Hmira, Deglet Talmine
	Gourara	230	Hmira, Tinnaser, Taqerbuch
	Touat	90	Tgazza, Aghamu, Taqerbuch
	Tidikelt	60	Tgazza, Taqerbuch, Cheddakh, Aggaz
Centre	El-Ménia	70	Timjuhart, Ghars, Timedwel
	M'Zab	140	Azerza, Ghars, Deglet Nour, Taddela
Est	Ouargla	70	Ghars, Deglet Nour, Degla Beida
	Oued Righ	130	Deglet Nour, Ghars, Degla Beida
	Souf	70	Deglet Nour, Ghars, Degla Beida, Mich Degla
	Zibans	220	Deglet Nour, Ghars, Degla Beida, Mich Degla
	Aures	180	Buzrur, 'Alig, Buhles, Mich Degla
	Tassili	70	Ghars, Deglet Nour, Degla Beida

Tableau III.3: Répartition géographique du palmier dattier en Algérie [42]

Wilaya	Palmier en 1985 (millier d'individus)	Palmier en 1994 (millier d'individus)	% du verger algérien
El Oued	1876	2270	25
Biskra	1808	2095	23
Ouargla	1258	1680	19
Adrar	1276	1342	15
Ghardaïa	499	548	6
Bechar	496	534	6
Tamanrasset	192	299	3
Illizi	15	50	-
Tindouf	5	5	-

III.3.DATTE ET SES DERIVES

III.3.1 Datte

Le terme « datte » dérive du grec *dactulos*, doigt, en référence à la forme de ce fruit [35]. C'est le fruit comestible du palmier dattier (*Phoenix dactylifera*). C'est un fruit charnu oblong de 4 à 6 cm de long contenant un noyau allongé, marqué d'un sillon longitudinal.

La datte, est une baie constituée d'une partie dure non comestible « la graine ou noyau » et d'une partie comestible « pulpe ou chair » [35,47]. La partie comestible dite chair ou pulpe est constituée de :

- Un péricarpe ou enveloppe cellulosique fine dénommée peau,
- Un mésocarpe généralement charnu, de consistance variable selon sa teneur en sucre et de couleur soutenue.
- Un endocarpe de teinte plus clair et de texture fibreuse, parfois réduit à une membrane parcheminée entourant le noyau [47]. La figure III.1 représente la coupe longitudinale d'une datte.

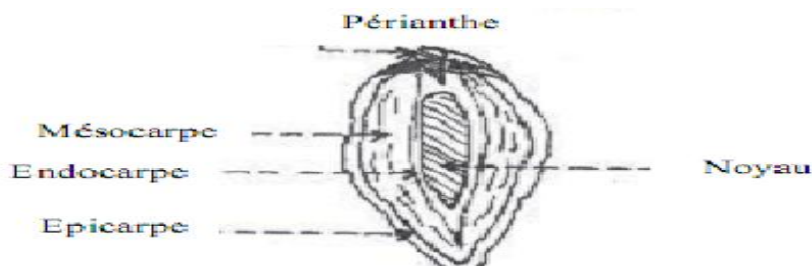


Figure III.1 : Coupe longitudinale d'une datte

III.3.2 Production de dattes

La production mondiale de dattes se situe entre 5,5 et 6 millions de tonnes/an dans 34 pays.

Tableau III.4 : Production des dattes par pays en 2005 (FAO 2005) [48]

Pays	Production, en tonne
Egypte	1170000
Arabie saoudite	900540
Iran	880000
Emirats Arabes Unis	760000
Pakistan	625000
Algérie	470000
Soudan	330000
Lybie	238000
Oman	150000
Chine	130000
Tunisie	125000
Maroc	69400
Yemen	33300
Mauritanie	24000
Tchad	18000
Qatar	17000
U.S.A	16500
Koweït	16000
Bahreïn	15000
Israël	15300

Parmi les plus grands producteurs, on peut citer (Tableau III.4): Egypte, Iran, Arabie Saoudite, Emirats Arabes Unis, Pakistan et Algérie. Selon les données de la FAO, l'Algérie serait le cinquième producteur de dattes [42] et sa production annuelle moyenne est de 500 000 tonnes [45]. Ces données placent la datte au 5^{ème} rang des fruits les plus produits dans les régions arides ou semi arides.

En Algérie, le nombre de palmier dattier dépasse 17 millions avec plus de mille variétés et une production qui atteint 700.000 tonnes de dattes. Par ailleurs, la région d'Adrar toute seule compte 3 millions de palmiers avec une production totale qui dépasse 87500 tonnes [49].

III.3.4 Variétés de dattes et leur localisation

Les variétés de dattes sont très nombreuses, seulement quelques unes ont une importance commerciale. Elles se différencient par la saveur, la consistance, la forme, la couleur, le poids et les dimensions [40,50]. Le tableau III.5 montre les différentes variétés et leur localisation.

Tableau III.5: Variétés de datte et leur localisation [38]

Variété	Localisation
Deglet-Nour	El-Oued, Zibans, Souf, Ouargla, M'Zab, El-Goléa.
Deglet-Beida	El-Oued, Zibans, Souf.
Mech-Deglet	Souf, M'Zab, El-Oued
Ghars	El-Oued, Zibans, Souf, Ouargla, M'Zab, El-Goléa

III.3.5 Classement des dattes

Les dattes sont classées généralement d'après leur consistance :

1°/ **Les dattes moles** à chair très aqueuse lorsqu'elles sont fraîches, qui nécessitent un traitement visant à la réduction de leur teneur en eau pour être de bonne conservation.

2°/ **Les dattes demi-molles** dont la teneur en eau de la chair est moins élevée que celle de la catégorie précédente, et qui reste de consistance molle : Deglet-Nour.

3°/ **Les datte sèches** dont la pulpe est naturellement sèche : Deglet-Beida

Il est importe cependant de bien préciser que la consistance considérée ne concerne que les dattes fraîchement cueillies, ayant muries dans les conditions normales. Certaines dattes, en effet, peuvent évoluer au cours de leur maturation sur l'arbre d'une façon anormale : c'est le cas de Deglet-Nour séchées sur pieds, commercialisées sous l'application de « M' sifi » [35].

III.3.6 Technologies de transformation de la datte

III.3.6.1 Confiseries à base de datte

- La pâte de datte

Les dattes molles ou ramollies par humidification donnent lieu à la production de pâte de dattes. La fabrication est faite mécaniquement. Lorsque le produit est trop humide, il est

possible d'ajouter la pulpe de noix de coco ou la farine d'amande douce. La pâte de datte est utilisée en biscuiterie et en pâtisserie [47].

-Farine de datte

Elle est préparée à partir de dattes sèches ou susceptibles de le devenir après dessiccation (Mech-Degla ; Degla-Beida). Riche en sucre, cette farine peut être utilisée telle qu'elle en biscuiterie, pâtisserie, aliments pour enfants et yaourts [51].

-Les Sirops, les crèmes et les confitures de dattes

Ces produits sont également fabriqués à base de dattes saines car il est important d'éviter tout arrière goût de fermentation. Ils sont basés sur l'extraction des sucres par diffusion de ces derniers et des autres composants solubles de la datte. Par mélange et cuisson de pâte ou de morceaux de dattes et de sirop, nous pouvons obtenir des crèmes ou des confitures d'excellente qualité [47].

III.3.6.2 Mise en valeur des déchets

Les dattes abîmées et de faible valeur marchande peuvent être utilisées en raison de leur forte teneur en sucre pour la production:

- de La biomasse et protéines unicellulaires

La production de protéines reste un objet indispensable afin de subvenir aux besoins mondiaux. A cet égard des essais de production de protéines d'organismes unicellulaires par culture de la levure *Saccharomyces cerevisiae* sur un milieu à base de dattes ont été réalisés [47].

- des alcools

Le jus de dattes, riche en sucres fermentescibles appréciables en éléments nutritifs, permet d'obtenir de hauts rendements en alcool. La production de l'éthanol à partir de déchets de dattes est basée aussi sur la fermentation [52].

- du vinaigre

Le vinaigre est un produit dérivé de la fermentation de dattes. La technique consiste à maintenir en fermentation anaérobique un volume en eau/dattes le plus souvent molles (Hamraya ou Deglet-Nour) [53].

- des aliments de bétail

Les rebuts et les noyaux de dattes constituent des sous produits intéressants pour l'alimentation du bétail. Par exemple, la farine des noyaux de dattes peut être incorporée avec

un taux de 10 % dans l'alimentation des poulets sans influencer négativement leurs performances [54].

- Autres produits

La datte constitue un substrat de choix pour la production de nombreux autres produits tels que le vin [54] et le jus de datte [55].

III.4 NOYAU DE DATTE

III.4.1 Définition

Le noyau de datte (ou graine) est de forme allongée et de grosseur variable. Son poids moyen est environ d'un gramme, il représente 7 à 30 % du poids de la datte. Le noyau de datte, enveloppé dans l'endocarpe membraneux, est constitué d'un albumen corné d'une consistance dure protégé par une enveloppe cellulosique (Figure III.2). Le tableau III.7 représente la composition biochimique des noyaux des dattes Irakiennes.

Tableau III.7: Composition biochimique des noyaux des dattes Irakiennes [56]

Constituants	Teneur (%)
Eau	6.46
Glucides	62.51
Protides	5.22
Lipides	8.49
Cellulose	16.20
Cendre	1.12

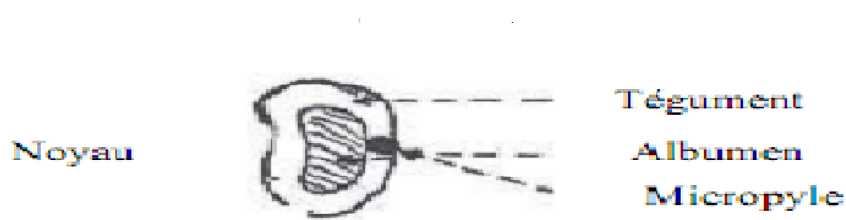


Figure III.2 : Coupe longitudinale d'un noyau de datte.

III.4.2 Valorisation du noyau de datte

L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement des déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines a suscité l'attention des industriels à trouver les moyens techniques pour réduire sinon valoriser ces déchets.

III.4.2.1 Fabrication de charbon actif

Pour le cas des résidus ligno-cellulosiques noyaux d'olive, de datte, de pêche, les coques d'amandes, etc. les fabricants ont trouvé des applications surtout dans la production de charbons actifs. Ces charbons sont utilisés à leurs tours dans les filières de traitement des eaux, de purification de produits, d'adsorption de gaz, etc. [57,58].

Les résidus de palmier dattier sont une source attrayante d'énergie de biomasse puisqu'ils sont renouvelables et abondamment disponibles [59,60].

III.4.2.2 Alimentation humaine

Les noyaux de dattes sont des déchets de beaucoup d'usines de transformation de fruits de datte produisant les dattes piquées, poudres de datte, sirop de datte, jus de datte, dattes recouvertes de chocolat et confiserie de datte [61].

Ces noyaux peuvent être utilisés dans l'alimentation humaine. Après torréfaction, ils peuvent en effet constituer un succédané de café et donne une décoction d'une saveur et d'un arôme agréable. Ils constituent donc un sous-produit des plus intéressants qui ne doit pas être négligé et doit être récupéré au niveau des ateliers de traitement et de conditionnement. Cependant, la valeur peut être ajoutée dans plusieurs produits alimentaires. Ainsi, les applications potentielles incluent l'extraction de l'huile de la poudre des noyaux ou pour les employer comme fournisseur de diététique-fibre dans des formulations de boulangerie [62].

III.4.2.3 Alimentation animale

On augmente la digestibilité des noyaux en les réduisant en farine ou en semoule. Dans certains pays on donne les noyaux à consommer aux animaux après trempage dans l'eau pendant plusieurs jours, ce qui augmente leur digestibilité et leur valeur nutritive, car l'embryon contient une diastase, la cylase, qui transforme la cellulose en dextrose lors de la germination. Cette transformation peut être aussi effectuée à la chaleur sous l'action d'un acide [35]. Il est surtout utilisé comme provende pour les animaux, sa saveur fourragère équivaut à celle de kilogramme d'orge [62].

Actuellement, les noyaux sont employés principalement pour l'alimentation des animaux dans les industries de fabrication d'aliments de bétail et de volaille [61].

III.4.2.4 Usages pharmaceutiques

Les extraits des noyaux de datte ont l'aptitude de reconstituer les fonctions normales des foies empoisonnés. Ils les protègent également contre l'hyapatotoxicité [63].

Deuxième partie

Matériel et méthodes

IV.1 PREPARATION DE L'ADSORBANT

Les noyaux de datte utilisés comme adsorbant dans cette étude sont issus des dattes de la variété deglat-nour de la wilaya de Biskra.

IV.1.1 Préparation des noyaux

La préparation des noyaux comprend les étapes suivantes :

-Séparation pulpe- noyau

La séparation pulpe- noyau est facile, elle se fait à la main.

- lavage

Nous avons procédé au lavage à l'eau chaude des noyaux pour enlever les traces de pulpe et toutes sortes d'impuretés qui collent à ces derniers.

-Séchage

Après lavage, les noyaux sont placés dans une étuve portée à une température de 120 °C pendant 24 heures afin de faciliter le broyage.

-Broyage

Le broyage a été réalisé au moyen d'un broyeur à meules afin d'avoir de petits fragments qui sont à leur tour broyés à l'aide d'un mixeur électrique.

IV.1.2 Préparation de la poudre à partir des noyaux

- Lavage

Cette opération consiste à débarrasser l'échantillon de toutes les impuretés et substances solubles qu'ils contiennent (polyphénols, pigments, matières grasses,...). Le lavage est réalisé d'abord (3 fois) avec l'acétone puis avec de l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore.

-Séchage

La poudre obtenue après lavage est séchée dans une étuve à la température de 105 °C pendant 24 heures puis stockée dans des pots hermétiques en plastique.

IV.2 CARACTERISATION DE LA POUDRE DES NOYAUX DE DATTE

Avant la réalisation des expériences d'adsorption, nous avons procédé à l'étude de quelques caractéristiques de l'échantillon. Les caractéristiques examinées sont : teneur en huile, humidité initiale, indice d'iode, pH de charge nulle, granulométrie, visualisation à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) de la morphologie de la poudre des noyaux de dattes et spectroscopie d'absorption infra rouge (IR).

IV.2.1 Teneur en eau initiale de l'échantillon

La teneur en eau de l'échantillon est déterminée suivant la norme AFNOR NF V 03-921 [64]. Une prise d'essai de 10 g de poudre du noyau est séchée dans une étuve portée à la température de 103 ± 1 °C jusqu'à l'obtention d'un poids constant. On pèse ensuite la poudre séchée.

L'humidité (H en % massique) est donnée par la relation suivante:

$$H(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (11)$$

avec

m_0 : masse de l'échantillon avant séchage (g)

m_1 : masse de l'échantillon après séchage (g)

IV.2.2 Teneur en huile

La teneur en huile des noyaux de dattes est déterminée selon la norme française homologuée NF V 03-924 [65]. L'extraction épuisante est réalisée dans un appareil de type Soxhlet en utilisant l'hexane comme solvant. L'appareillage comprend : un ballon de 250 ml, une cartouche d'extraction, un extracteur, un réfrigérant et un bain de sable.

La cartouche contenant 10 g d'échantillon est placée dans l'extracteur. Ce dernier est relié à un ballon de 250 ml contenant une certaine quantité de solvant. L'ensemble est chauffé dans un bain de sable porté à une température proche de la température d'ébullition du solvant d'extraction (hexane). Le solvant se vaporise puis se condense dans le réfrigérant. Il remplira ensuite l'extracteur jusqu'à un certain niveau puis s'écoule dans le ballon par siphonage. Le processus d'extraction de l'huile a eu lieu durant cette étape. Au fur et à mesure que le processus d'extraction progresse (plusieurs siphonages) la solution contenue dans le ballon s'enrichit en huile.

La séparation de l'huile du solvant est réalisée par distillation au moyen d'un évaporateur rotatif. Les dernières traces de solvant sont éliminées en plaçant le ballon contenant l'huile extraite dans une étuve portée à la température de $103 \pm 1^\circ\text{C}$. Le ballon contenant l'extrait est ensuite pesé.

La teneur en huile de la poudre des noyaux de dattes, exprimée par rapport à la matière sèche, est calculée selon l'équation :

$$\rho(\%) = \frac{m_h}{m_g} \times 100 \quad (12)$$

m_h : masse de l'huile extraite (g).

m_g : masse de la matière sèche (g).

IV.2.3 Indice d'iode

L'indice d'iode (II) a été déterminé suivant la méthode d'Ekpete et Horsfall [66]. Une solution d'iode est préparée à partir de 2.7g d'iode cristallin et 4.1g d'iode de potassium par litre.

Dans un ballon de 100 ml, 0.5 g de poudre de noyaux de dattes et 10 ml d'acide chloridrique sont introduits puis agité jusqu'à obtention d'une solution homogène. On ajoute ensuite 100 ml de la solution d'iode et l'ensemble est agité magnétiquement pendant 60 mn.

Après séparation de la phase liquide de la phase solide, 20 ml de filtrat sont dosés avec du thiosulfate de potassium en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon (indicateur coloré).

Le calcul de l'indice d'iode, exprimé en mg/g, se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$II = \frac{V_2 - V_1}{V_2} \times \frac{V \times M}{W} \times 253,81$$

(13)

V_2 : volume de thiosulfate titré à blanc (ml).

V_1 : volume de thiosulfate titré pour la solution d'iode contenant la poudre du noyau de datte et l'acide chloridrique (ml).

V : volume de la solution d'iode utilisé pour effectuer le dosage (ml).

M : la concentration de la solution d'iode (g/mol).

W : masse de la poudre (g).

253.81 : masse atomique de l'iode (g/mol).

IV.2.4 pH de point de charge nulle de l'adsorbant

Le pH de point de charge nulle, notée pH_{pzc} , correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. Pour le déterminer on introduit dans une série de flacons fermés 12.5, 10, 7.5, 5, 2.5 et 1.25 ml d'une solution de HCl à 0.1M. On fera de même avec une solution de NaOH à 0.1M [67]. Dans chaque flacon, on ajoute 1 g d'adsorbant et 5 ml de KCl de concentration 0.1M puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 100 ml.

Chaque solution est mise en agitation avec une vitesse de 150 tr/mn à une température de 20°C pendant une heure puis on mesure le pH de chaque solution (pH_1). On ajoute ensuite dans chaque flacon 5 ml de KCl de concentration 1M puis on agite pendant une heure. On note ensuite le pH final de chaque solution, noté pH_2 . Le pH_{pzc} est le point d'intersection de la courbe ($pH_2 - pH_1$) en fonction de pH_1 .

IV.2.6. Granulométrie

L'analyse granulométrique de notre échantillon est déterminée par passage d'une prise d'essai de 12 g de la poudre séchée à travers une série de tamis dont les diamètres des mailles sont : 0.315 ; 0.16 ; 0.125 et 0.056 mm. Le tamisage est réalisé suivant l'ordre décroissant. On pèse à chaque fois la fraction recueillie sur une balance de précision (± 0.01 g) (OHAUS, New Jersey (USA)).

Le diamètre moyen (d_m) des particules est défini par la relation :

$$d_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n m_i} \sum_{i=1}^n m_i \times \Phi_m \quad (14)$$

Avec

m_i : masse de la fraction i recueillie (g),

Φ_m : Diamètre moyen de maille de deux tamis consécutifs (mm),

n : nombre de fraction.

IV.2.1 Microscopie électronique à balayage

La caractérisation par microscope électronique à balayage a été conduite à l'aide d'un appareil de marque PHILIPS ESEM XL30 (Allemagne). Cette analyse est qualitative, elle nous fournit des informations sur l'aspect morphologique et textural de la poudre des noyaux de dattes.

IV.2.2 Spectroscopie d'absorption IR

L'analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée à l'aide d'un appareil de marque FTIR-8400-SHIMADZU (U.S.A). Cette analyse est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge qui s'étend de 0 à 4000 cm^{-1} .

La technique consiste à préparer des pastilles par compression d'un mélange d'apatite avec le bromure de potassium (KBr) (2 mg de poudre de noyaux de dattes préalablement broyée dans un mortier est mélangée avec 300 mg de KBr). La pastille ainsi obtenue est fixée sur un support placé sur le trajet du faisceau infrarouge dont l'interaction avec la substance conduit à des états vibrationnels excités des molécules traduites par l'apparition des bandes d'absorption [68].

IV.3 EXPERIENCES D'ADSORPTION

Les expériences d'adsorption sont effectuées en mode batch dans un réacteur fermé à double enveloppe de 100 ml ($\Phi = 4\text{ cm}$, $h = 8$) (Figure IV.2). Ces expériences sont réalisées de la façon suivante :

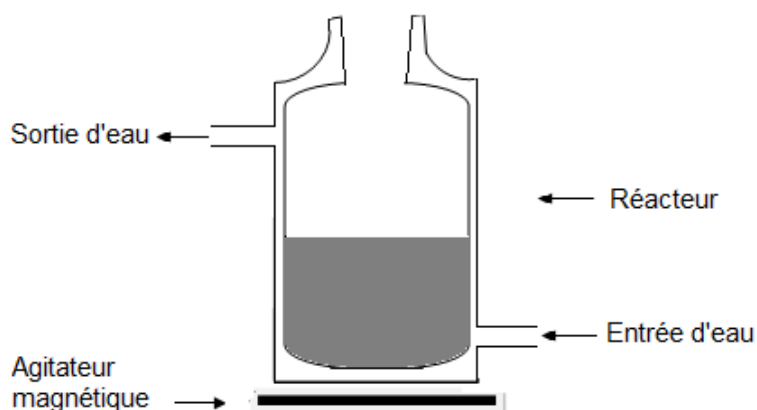


Figure IV.1: Schéma du dispositif des expériences d'adsorption

Une masse donnée d'adsorbant est mise en contact avec 50 ml d'une solution de fer (dont la concentration initiale est connue) sous une agitation constante (250 tr/mn) pour une durée de temps déterminée et une température fixe.

Le pH initial désiré de la solution est ajusté par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1M) ou de soude NaOH (0.1M). Il est mesuré à l'aide d'un pH mètre de marque HANNA Hi 98128 (Italie).

Après adsorption, le contenu du réacteur est filtré et la solution recueillie (filtrat) est dosée par spectrophotométrie UV-Visible à 510 nm.

Les paramètres examinés dans cette étude sont : température, temps contact, concentration initiale du métal, masse de l'adsorbant et pH initial du milieu.

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée soit par la détermination du rendement d'adsorption du Fe^{2+} , noté R (%) ou encore par le calcul de la capacité d'adsorption, noté q exprimée en mg de Fe^{+2} , par g d'adsorbant.

Le rendement d'adsorption R (%) à l'équilibre est calculé à l'aide de la formule suivante:

$$R(\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (15)$$

La capacité d'adsorption est déterminée à l'aide de la relation suivante :

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) \times V \quad (16)$$

C_0 : concentration initiale en ion Fe^{+2} (mg/ L),

C_e : concentration résiduelle à l'équilibre en ions Fe^{2+} (mg/ L),

m : masse de l'adsorbant (g),

V : volume de la solution métallique (L).

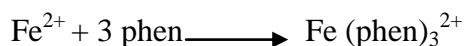
IV.4 ANALYSE DES SOLUTIONS METALLIQUES

Les solutions métalliques de fer sont dosées par spectrophotométrie UV-Visible. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est de type SHIMADZU UV-1601PC (Japon). Le compartiment échantillon est doté de cellules en quartz de 1 cm d'épaisseur.

IV.4.1 Méthode de dosage des ions Fe^{++}

Il existe plusieurs méthodes spectrophotométriques pour le dosage du fer. Parmi ces méthodes, on peut citer : la méthode de phénanthroline, de 5- sulfosalicylique, thiocyanate d'ammonium, etc.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode qui emploie le 1-10 phénanthroline [69]. Le réactif forme avec les ions Fe^{++} un complexe de couleur orange très intense, ou rouge. La réaction de formation du complexe s'écrit comme suit :



IV.4.2 Procédure de dosage

IV.4.2.1 Réactifs utilisés

Les produits et réactifs utilisés sont :

- Une solution d'hydroxylamine hydrochloride de concentration 0.29 M,
- Une solution de phénanthroline de concentration 5×10^{-3} M,
- Une solution d'acétate de sodium de concentration 1.2 M,
- Une solution fille de fer 10 ml/l.

Le dosage du fer se fait de la façon suivante : Dans une fiole jaugée de 50 ml on ajoute à un volume d'une solution de fer, 1 ml d'hydroxylamine hydrochloride, 5 ml d'acétate de sodium de concentration 1.2 M et 1 ml de phénanthroline. On complète jusqu'à 50 ml avec de l'eau distillée. La mesure de l'absorbance de la solution par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde maximale d'absorbance du métal est réalisée 10 mn après la dernière opération.

IV.5 DETERMINATION DE LA LONGUEUR D'ONDE MAXIMALE D'ABSORBANCE (λ_{max})

On prend deux solutions métalliques de concentrations différentes (0.4 et 1 mg/l) et on mesure la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, les résultats sont donnés dans le tableau IV.1 .La longueur d'onde maximale d'absorbance obtenue est égale à 510 nm

Tableau IV.1 : Absorbance de 2 solutions d'ions Fe^{++} en fonction de λ (nm)

λ (nm)	470	480	490	500	510	520	530	540	560
[Fe] (1mg/l)	0.162	0.171	0.176	0.182	0.183	0.171	0.137	0.094	0.057
[Fe](0.4mg/l)	0.075	0.076	0.078	0.080	0.080	0.079	0.074	0.060	0.047

IV.6 COURBE D'ETALONNAGE

La courbe d'étalonnage est obtenue en faisant varier la concentration du métal de 0 à 1.395 mg/l. Les mesures d'absorbance des solutions colorées sont effectuées à λ_{max} (510 nm) pour un parcours optique de 1 cm d'épaisseur. Les résultats obtenus, représentant une moyenne de 03 déterminations, sont présentés par la figure ci-dessous :

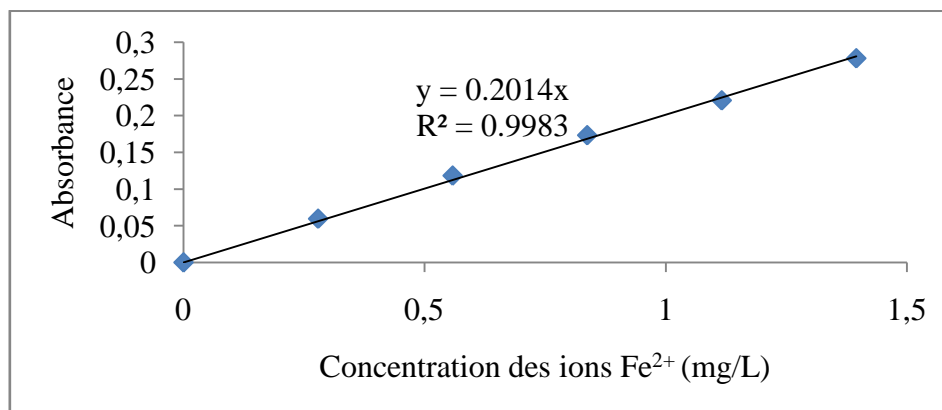


Figure IV.2: Courbe d'étalonnage- Absorbance en fonction de la concentration des ions Fe^{2+} à la longueur d'onde 510 nm

V.1 INTRODUCTION

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [70]. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, notée R , et des variables X_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type : $R=f(X_i)$.

Avec les plans d'expériences, on obtient le maximum de renseignements avec un minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [71]. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. Parmi ces plans, on distingue :

- ✓ Plans factoriels complets à deux niveaux,
- ✓ Plans factoriels fractionnaires à deux niveaux,
- ✓ Plans pour surfaces de réponse,
- ✓ Plans de mélanges.

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées.

La méthode statistique utilisée dans le cadre de cette étude est basée sur la méthodologie des plans d'expériences, et comprend deux étapes :

- Recherche d'abord des facteurs influents en utilisant un plan de criblage de Plackett et Burman (PB) [72].
- Optimisation ensuite des conditions de l'adsorption en employant un plan composite centré (CCD).

V.2 FACTEUR - REPONSE

Les facteurs étudiés dans un plan d'expérience sont les facteurs d'entrée. Un facteur est une grandeur le plus souvent mesurable mais il peut s'agir aussi d'une grandeur qualitative comme les différents lots d'une matière première.

La réponse est la grandeur mesurée à chaque essai. Le plan vise à déterminer quels facteurs l'influencent ou quelle est son évolution en fonction de ceux-ci. La réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs (figure V.1) [73].

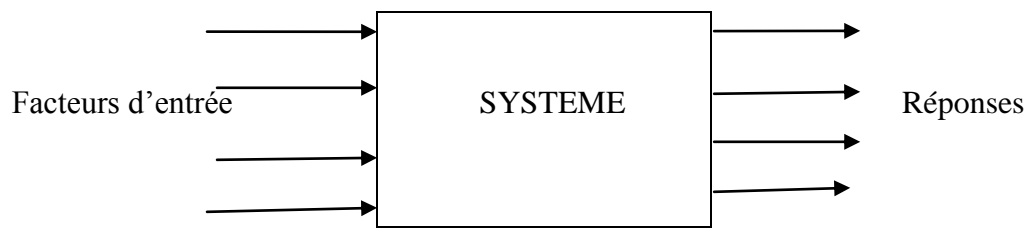


Figure V.1 : Facteurs d'entrée et réponses

Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure V.2). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas (noté par (-1)), la borne supérieure est le niveau haut (noté par (+1)). Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut.

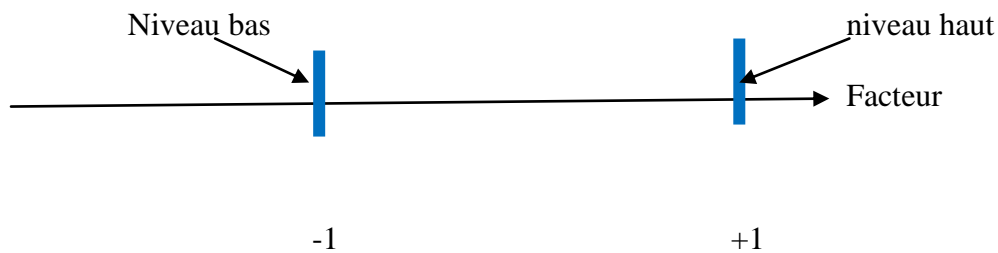


Figure V.2 : Niveau bas et niveau haut d'un facteur.

V.3 DOMAINE EXPERIMENTAL

Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux. L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. L'espace ainsi défini est l'espace expérimental. Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux.

Le regroupement des domaines des facteurs définit le «domaine d'étude». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude (Figure V.3).

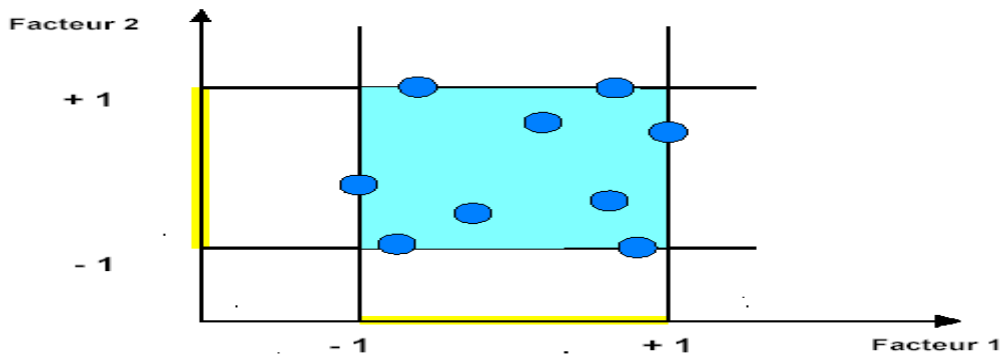


Figure V.3 : Espace expérimental

V.4 SURFACE DE REPONSE

Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs. A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure V.4) [73].

Le nombre et l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.

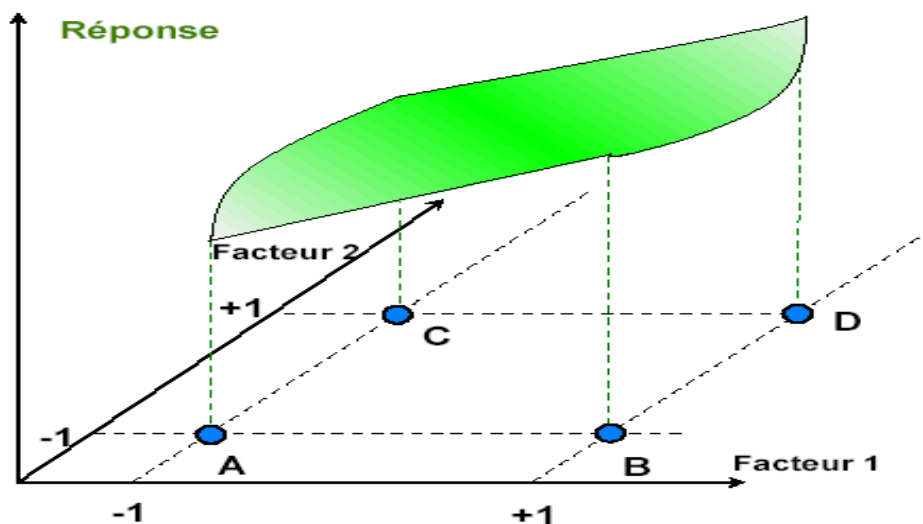


Figure V.4 : Surface de réponse.

V.5 NOTION D'INTERACTION

Une notion importante est celle d'interaction entre deux facteurs d'entrée. On parle d'interaction entre deux facteurs A et B quand l'effet du facteur A sur la réponse va dépendre de la valeur du facteur B [73].

V.6 RECHERCHE DES FACTEURS INFLUENTS

V.6 .1 Introduction

Les plans de criblage permettent de rechercher parmi un ensemble de variables indépendantes d'entrée potentiellement influentes, celles qui le sont effectivement dans un domaine expérimental donné. L'étude permet de déterminer le « poids » de chaque facteur sur la réponse pour ensuite les classer par ordre d'importance. Il existe différents plans de criblage adapté à cette problématique comme les matrices d'expériences de Plackett et Burman, les plans de Koshal, les plans de Rechtschaffner, les Tables de Taguchi, etc. Ces plans sont tous basés sur des matrices d'Hadamard et sont parmi les plans les plus utilisés.

V.6.2 Matrices de Plackett et Burman

Les matrices d'expériences de criblage les plus connues pour des facteurs à 2 niveaux sont les matrices d'Hadamard ou matrices de Plackett et Burman (1946). Ces matrices permettent de calculer les effets de k facteurs avec $k < N-1$ où N est le nombre d'expériences à réaliser.

La représentation d'une matrice de Plackett et Burman avec 5 facteurs est donnée par le tableau V.1.

Tableau V.1 : Matrice de Plackett et Burman (5 facteurs)

Essai	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Réponse (R)
1	+1	+1	+1	-1	+1	R ₁
2	+1	+1	-1	+1	-1	R ₂
3	+1	-1	+1	-1	-1	R ₃
4	-1	+1	-1	-1	+1	R ₄
5	+1	-1	-1	+1	+1	R ₅
6	-1	-1	+1	+1	+1	R ₆
7	-1	+1	+1	+1	-1	R ₇
8	-1	-1	-1	-1	-1	R ₈

Le plan d'expérimentation s'obtient en remplaçant dans la matrice les valeurs -1 et +1 des variables codées (x_i) par des valeurs réelles (X_i) des facteurs correspondants. Ces deux grandeurs sont reliées par la relation :

$$X_i = X_i^0 - x_i \Delta X_i \leftrightarrow x_i = \frac{X_i - X_i^0}{\Delta X_i} \quad (17)$$

Avec :

ΔX_i : pas de variation,

X_i^0 : valeur au centre du domaine d'étude d'un facteur,

Sachant que ΔX_i et X_i^0 sont des valeurs réelles.

Chaque ligne du tableau contient les conditions expérimentales d'une expérience à réaliser. Les résultats (réponses) sont reportés dans la dernière colonne du tableau.

V.7 ANALYSE STATISTIQUE

Le modèle mathématique des matrices de Plackett et Burman est un modèle linéaire sans interactions. Il s'écrit :

$$R = B_0 + \sum B_i x_i \quad (18)$$

Où

R : représente la réponse qui est mesurée au cours de l'expérience,

x_i : Niveau de facteur attribué à chaque facteur,

B_0 et B_i sont les coefficients du modèle, calculés suivant les relations :

$$B_0 = \frac{\sum R_i}{N} \quad (19)$$

$$B_i = \frac{\sum R_{i+} - \sum R_{i-}}{N} \quad (20)$$

Où

R_{i+} : réponse du facteur i dans son niveau (+),

R_{i-} : réponse du facteur i dans son niveau (-),

N : nombre d'expériences.

Le test de signification des effets est effectué au moyen du test t de Student.

La valeur t du facteur i est donnée par :

$$t_i = \frac{|B_i|}{S_e} \quad (21)$$

Où

Se : erreur standard donnée par la relation :

$$S_e^2 = \frac{S}{N} \quad (22)$$

et S^2 par :

$$S^2 = \frac{1}{v} \sum e_i^2 \quad (23)$$

v: nombre de degrés de liberté (N – p)

p : nombre de facteurs incluant la constante

e_i : résidus, c'est-à-dire la différence entre la valeur du rendement expérimental et celle prédite par le modèle.

Pour réaliser le test, on se réfère à une table de Student en choisissant un risque de première espèce (le plus souvent 5%) et on lit dans cette table la valeur t (α , v).

L'effet d'un facteur sur la réponse est obtenu en multipliant son coefficient par 2.

V.8 OPTIMISATION DES CONDITIONS DE L'ADSORPTION

L'étape de criblage nous permet de repérer les facteurs réellement actifs sur la réponse. L'optimisation de ces facteurs peut ensuite être envisagée. Parmi les plans d'expériences qui permettent de les optimiser dans un domaine d'étude bien déterminé, le plan composite à 03 niveaux (niveau bas noté par -1, niveau au centre noté par 0, niveau haut noté par +1) est le plus utilisé (Tableau V.II). Ce plan permet en quatorze expériences auxquels on peut ajouter un ou plusieurs points centraux, par exemple, de quantifier pour trois facteurs les effets linéaires, quadratiques et les interactions entre les facteurs. L'équation du second degré qui décrit le processus d'adsorption s'écrit :

$$R = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j \quad (24)$$

Où

R : rendement prédit par le model (%),

k : nombre de facteurs,

B_0 : constante du modèle,

B_i : coefficient linéaire du facteur i,

B_{ii} : coefficient quadratique,

B_{ij} : coefficient de l'interaction,

x_i : Variable dans sa forme codée.

Tableau V.II: Matrice d'un plan composite à trois facteurs

Expérience	X_1	X_2	X_3	Réponse
1	-1	-1	-1	R_1
2	1	-1	-1	R_2
3	-1	1	-1	R_3
4	1	1	-1	R_4
5	-1	-1	1	R_5
6	1	-1	1	R_6
7	-1	1	1	R_7
8	1	1	1	R_8
9	-2	0	0	R_9
10	2	0	0	R_{10}
11	0	-2	0	R_{11}
12	0	2	0	R_{12}
13	0	0	-2	R_{13}
14	0	0	2	R_{14}
15	0	0	0	R_{15}
16	0	0	0	R_{16}
17	0	0	0	R_{17}

Troisième partie

Résultats et discussion

Cette partie, structurée en trois chapitres, est consacrée à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux de l'étude d'adsorption des ions Fe^{2+} sur de la poudre des noyaux de dattes. Le premier chapitre présente les résultats de la caractérisation physico-chimique du biosorbant utilisé pour l'adsorption, suivi des résultats de l'influence des différents paramètres étudiés, de la modélisation, de l'étude cinétique et thermodynamique du processus d'adsorption. Le troisième chapitre présente les résultats de l'optimisation de l'adsorption par les plans d'expériences.

VI.1 Teneur en eau- Teneur en huile - Indice d'iode

Les résultats de la teneur en eau, de la teneur en huile et de l'indice d'iode (II) de la poudre des noyaux de datte sont donnés dans le tableau VI.1. Les valeurs de la teneur en eau et en huile sont relativement faibles. La valeur de l'indice d'iode (56 mg/g) comparée à celle du charbon actif (200 - 224 mg/g) [62] est aussi relativement faible. L'adsorbant présente donc une surface exempte de micropores, ce qui confirme les résultats donnés par le MEB.

Tableau VI.1 : Teneur en eau- Teneur en huile - Indice d'iode

Poudre des noyaux de datte	Teneur en eau (%)	Teneur en huile (%)	Indice d'iode (mg/g)
	2.8	4.0	56.0

VI.2 Granulométrie

Les résultats de l'analyse granulométrique de la poudre, composée de 05 fractions, sont regroupés dans le Tableau VI.2. Ces résultats indiquent que la fraction la plus importante (63.08 %) est celle pour laquelle les particules ont un diamètre supérieur à 0.315 mm. La plus petite fraction (3.33%) est attribuée aux particules dont le diamètre est compris entre 0.056 et 0.125 mm. Le diamètre moyen des particules calculé suivant la relation (14) est égal à 0.27 mm.

Tableau VI.2 : Résultats de l'analyse granulométrique de la (PND)

Diamètre du tamis (mm)	Fraction recueillie (%)	Diamètre moyen (mm)
$d > 0.315$	63.08	$d_m = 0.27$
$0.16 < d < 0.315$	21.50	
$0.125 < d < 0.160$	8.41	
$0.056 < d < 0.125$	3.33	
$d < 0.056$	3.36	

VI.3 pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH pour lequel la charge de surface de l'adsorbant est nulle s'appelle le point de charge nulle. Les résultats de la méthode de la « dérive » (en anglais drift) du pH pour obtenir le pH_{pzc} sont présentés par la figure VI.1.

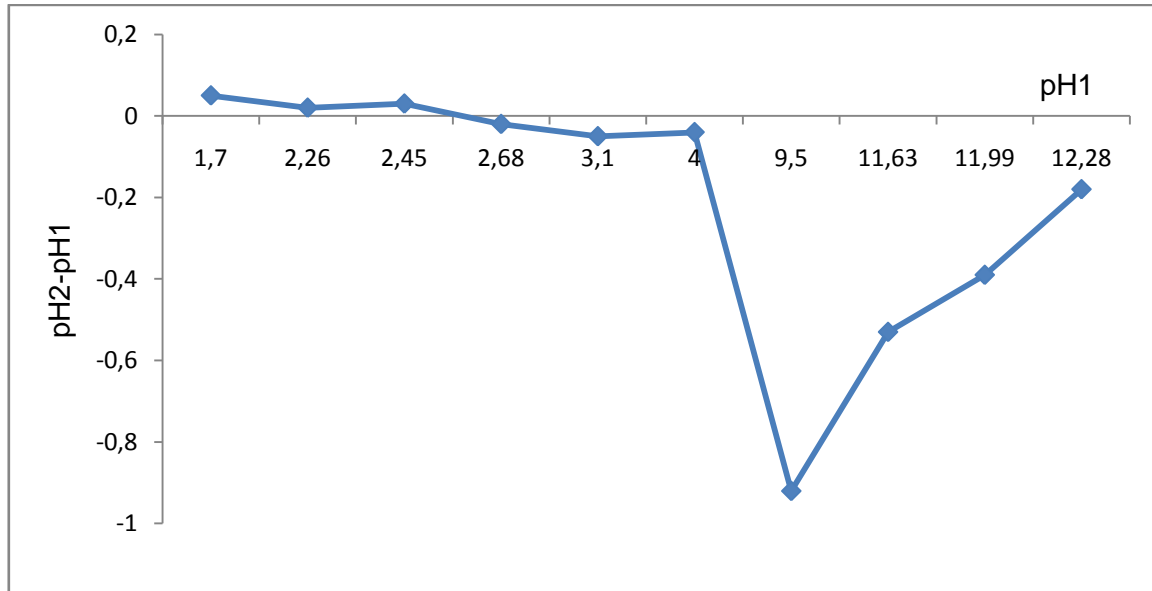


Figure VI.1 : Détermination du pH_{pzc}

La valeur du pH_{pzc} obtenue est de 2,57 indiquant une surface des grains de la poudre des noyaux de datte de caractère acide. Pour des valeurs différentes à ce pH, la surface de l'adsorbant est chargée. En effet, si le pH est supérieur au pH_{pzc} , la surface des grains de la poudre des noyaux est chargée négativement (attraction des cations est favorisée) et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à pH_{pzc} .

VI.4 Microscopie électronique à balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage permet d'apprécier la taille, la forme, la distribution et la microstructure des grains de la poudre des noyaux de datte.

Les résultats obtenus sont donnés par la figure VI.2 pour deux agrandissements différents (10 et 50 μm). La figure A présente une distribution homogène de la taille des grains. On observe, pour chaque grain (figure B), une surface lisse homogène présentant de nombreux *espaces inter grains* (macrospores) de tailles différentes.

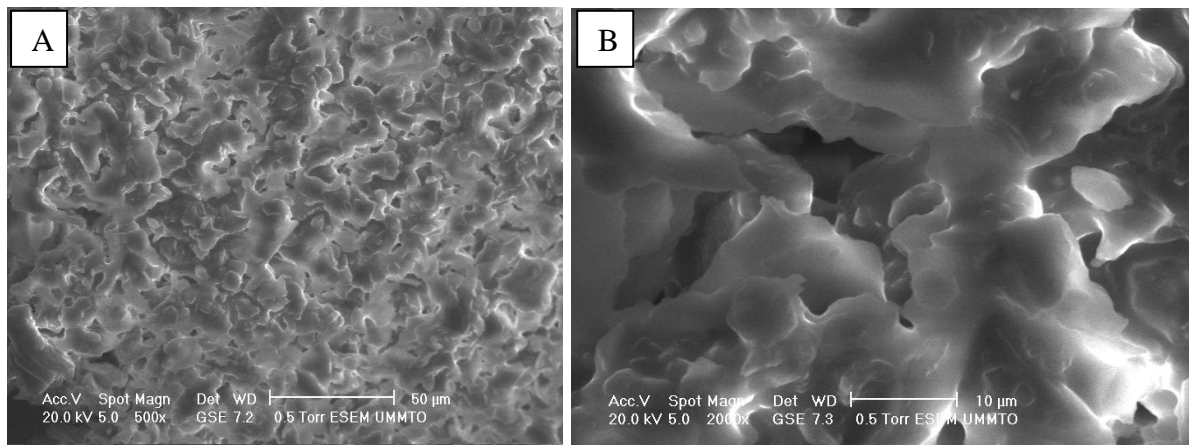


Figure VI.2 : Analyse par MEB de la P N D

VI.5 Spectroscopie d'absorption IR

L'analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge qui s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} . Chaque bande d'absorption est associée à un type de groupement fonctionnel (figure VI.3 et tableau VI.3). Les résultats obtenus indiquent que la surface de la poudre présente une large bande à 3338 cm^{-1} et de nombreux pics d'absorption correspondant à divers groupements fonctionnels, qui sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbé.

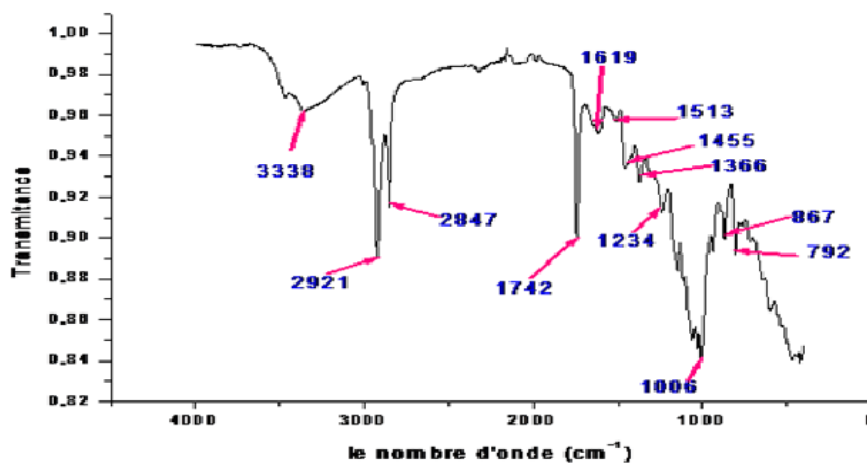


Figure VI.3 : Spectre IRTF de la poudre des noyaux de dattes

Tableau VI.3 : Bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF de la poudre des noyaux de dattes

Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Attribution
Bande large à	3338	vibration d'élongation O-H
Pics à	3338	Vibration d'élongation asymétrique C-H
	2847	Vibration d'élongation symétrique C-H
	1742	Vibration d'élongation C=O
	1619	Vibration d'élongation C=C (alcène)
	1513	Vibration d'élongation C-NO ₂ (nitro)
	1455	Déformation CH ₂ et CH ₃
	1366	Alcanes (vibrations de déformation-CH ₃)
	1234	Vibration d'élongation C-O (acide)
	1006	Vibration d'élongation C-O (alcool primaire)
	867	vibrations de déformation =C-H et =CH
	792	Alcènes (vibrations de déformation)

VII.1 ETUDE PARAMETRIQUE

Les paramètres qui affectent le phénomène d'adsorption sont nombreux et peuvent être répartis entre les propriétés de la *molécule adsorbée*, les *propriétés de l'adsorbant*, et les facteurs externes (pH, température, temps de contact, etc.). Dans cette étude, nous avons étudié l'influence du pH initial de la solution, du temps de contact, de la dose de l'adsorbant et de la concentration initiale des ions métalliques sur l'adsorption des ions Fe^{2+} sur la poudre des noyaux de dattes.

VII.1.1 Effet du temps de contact

Les expériences d'adsorption sont étudiées dans la gamme des temps allant de 0 à 90 mn dans les conditions suivantes : pH = 4, m = 0.6 g, T = 25°C. Les résultats obtenus illustrés par la figure VII.1 montrent que le rendement d'adsorption croît avec le temps de contact. Le profil du graphe indique que le processus d'adsorption se réalise en deux étapes. Dans la première étape, qui correspond au début de l'adsorption, le rendement augmente très rapidement en raison de la grande disponibilité des sites d'adsorption [29]. Le rendement d'adsorption est estimé à 62% de la valeur du rendement à l'équilibre après 15 mn d'adsorption. Dans la deuxième partie, le rendement continue à augmenter mais de moins en moins vite jusqu'à atteindre la valeur du rendement à l'équilibre, qui est de 75.91%. Ce dernier est atteint après un temps de contact de 90 min, qui est en bon accord avec l'étude utilisant comme adsorbant le grignon d'olive [74].

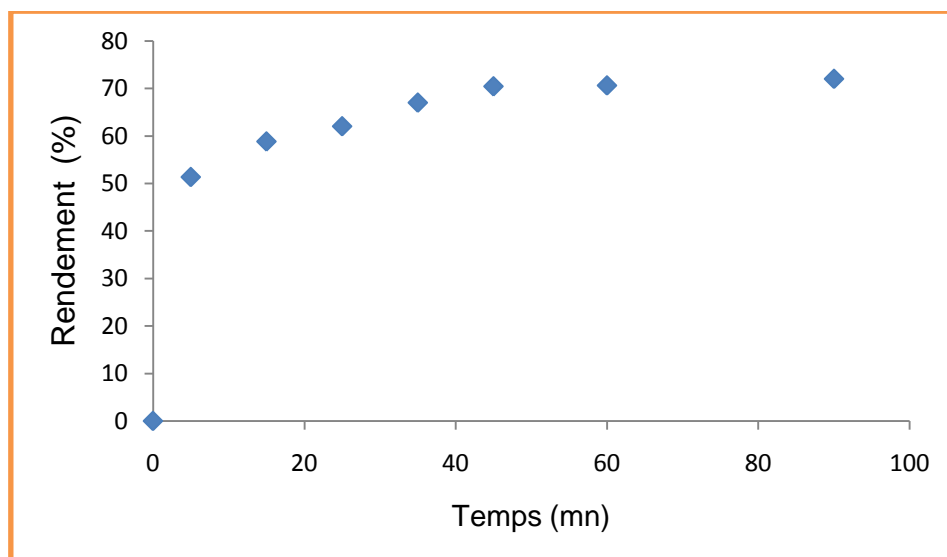


Figure VII.1: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption des ions Fe^{2+} sur la PND

Ces observations sont globalement en accord avec celles rapportées par Rohani et *al* [32] pour l'adsorption des ions métalliques en solution aqueuse par des biosorbants.

VII.1.2 Effet du pH

Le *pH* est le facteur le plus important dans l'adsorption des ions métalliques par des biosorbants, en raison de son influence directe sur la charge de la surface de l'adsorbant et sur la nature des espèces ioniques des adsorbats. Dans cette étude, ce facteur a été étudié dans l'intervalle de *pH* allant de 2 à 6 dans les conditions suivantes : $C_0 = 50$ mg/L, $t_c = 90$ mn, $m = 0.6$ g, $T = 25^\circ\text{C}$. Pour des valeurs de *pH* supérieures à la valeur du pH_{pzc} (2.57), la surface de l'adsorbant est chargée négativement, ce qui favorise l'adsorption des ions Fe^{2+} . En effet, les résultats obtenus et représentés sur la figure VII.2 montrent que le taux d'adsorption augmente fortement de 28.7 à 92.21% dans cet intervalle de *pH*. Cette tendance est en accord avec les résultats de l'adsorption des cations métalliques sur des supports biologiques, [27, 28, 29, 32].

Le maximum d'adsorption des ions Fe^{2+} sur le charbon actif préparé à partir des noyaux d'olive est atteint à $\text{pH} = 4$ [75]. Pour l'adsorption des ces ions sur le charbon à base d'écorces de grenade, la valeur maximale est obtenue à $\text{pH} 5$ [32].

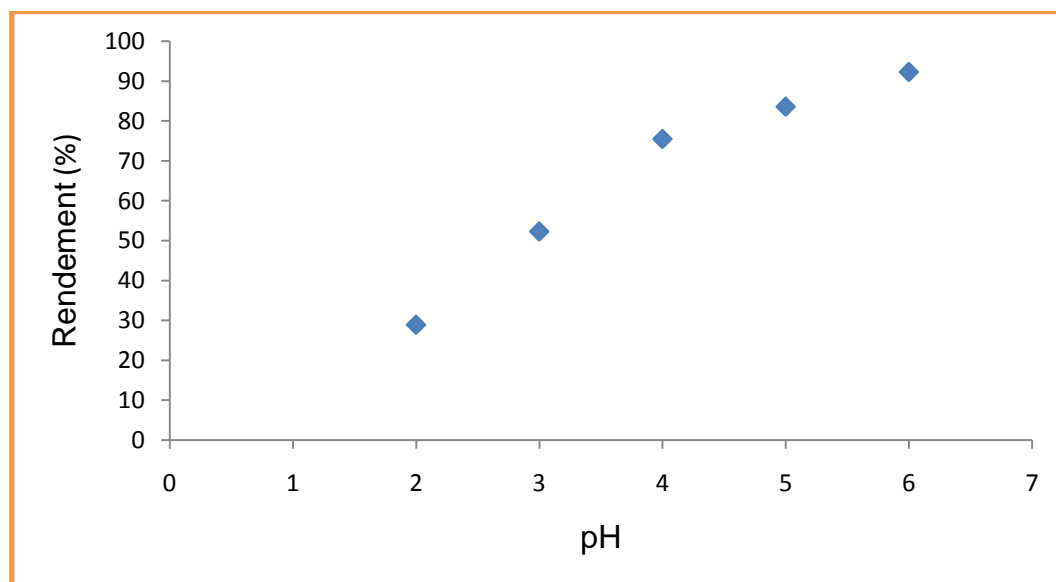


Figure VII.2: Effet du *pH* sur le rendement d'adsorption des ions Fe^{2+} sur la PND

Les faibles rendements à de faibles *pH* s'expliquent par la compétition entre les protons H^+ et les cations métalliques Fe^{2+} pour les sites d'adsorption présents à la surface de l'adsorbant

[25]. Pour des valeurs de pH inférieures à pH_{pzc} , la valeur du rendement d'adsorption est encore plus faible car la surface de l'adsorbant est fortement positivement chargée.

VII.1.3 Effet de la concentration initiale en métal

L'effet de la concentration initiale en ions Fe^{2+} sur le rendement d'adsorption a été étudié en faisant varier la concentration initiale sur une large gamme allant de 10 mg/L à 180 mg/L dans les conditions suivantes : $t_c = 90$ mn, $\text{pH} = 4$, $m = 0.6$ g, $T = 25^\circ\text{C}$. Les résultats obtenus, représentés par la figure VII.3 montrent que le rendement d'adsorption diminue de façon continue à mesure que la concentration initiale augmente. Les rendements les plus élevés sont obtenus pour les concentrations initiales les plus faibles. Notons que la variation du rendement dans le domaine étudié est relativement importante. Le rendement obtenu avec une concentration initiale de 10 mg/L est environ 3.5 fois plus grand que celui avec 180 mg/L. La tendance d'évolution du rendement en fonction de la concentration initiale est accord avec les résultats reportés dans la littérature [32,33].

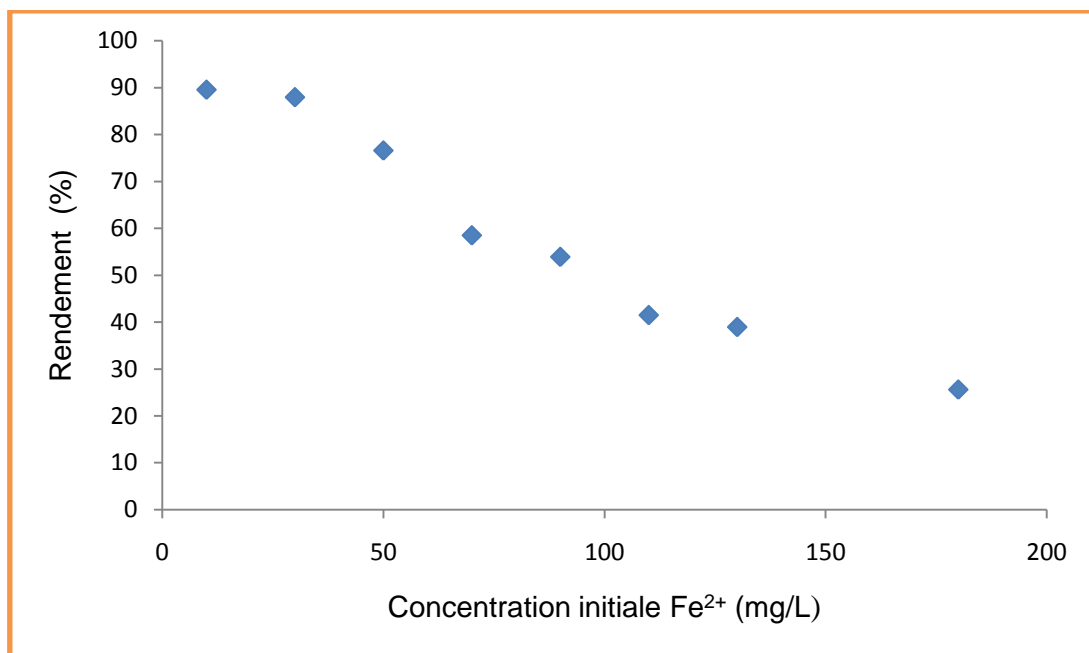


Figure VII.3: Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du Fe^{2+} par la PND

VIII.1.4 Effet de la température

Pour l'étude de l'effet de la température sur le taux de rétention des ions Fe^{2+} par le poudre des noyaux de dattes, les expériences sont réalisées avec des températures variant de 15 à 65°C dans les conditions suivantes : $t_c=90$ mn, $\text{pH}=4$, $m=0.6$ g, $C_0=50$ mg/L. Dans cet intervalle de température, le pourcentage d'adsorption des ions Fe^{+2} augmente de 67.93 à 86.42%. L'élévation de la température du milieu favorise la mobilité et la diffusion des ions Fe^{2+} à travers la couche limite externe de la surface de l'adsorbant, et par conséquent augmente le rendement d'adsorption. Les travaux réalisés par Karunakaran et Thamilarasu [9] et Radnia et al [33] concordent avec nos résultats.

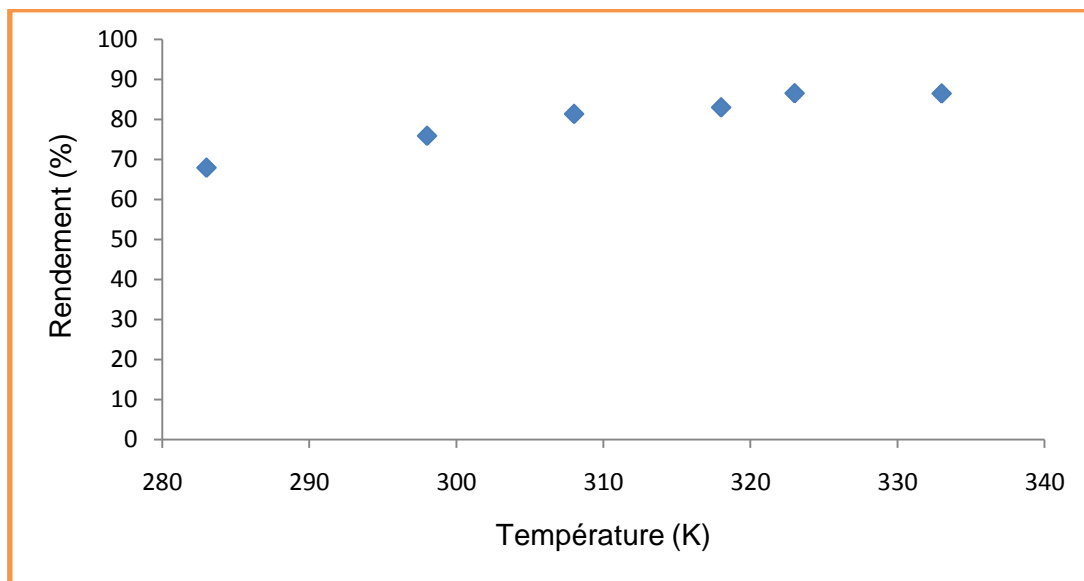


Figure VII.4 Effet de la température sur le rendement d'adsorption des ions Fe^{2+} par la PND.

VII.1.5 Effet de la masse de l'adsorbant

La masse de l'adsorbant est aussi un facteur important dans le processus d'adsorption des cations métalliques sur des supports biologiques [9]. L'effet de ce facteur a été étudié en faisant varier la masse de 0.2 à 1.2 g dans les conditions expérimentales suivantes : $C_0 = 50$ mg/L, $t_c = 90$ mn, $\text{pH} = 4$, $T = 25^\circ\text{C}$. Les résultats représentés par la figure VII.5 indiquent que la masse de l'adsorbant influe positivement sur le rendement d'élimination des ions Fe^{2+} par la poudre des noyaux de dattes. Le rendement augmente progressivement de 52.02 à 94.30% quand la masse de l'adsorbant passe de 0.2 à 1.2 g. Cette augmentation peut être attribuée à l'augmentation de la surface disponible et donc à des sites actifs présents à la surface des grains de l'adsorbant avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant [76].

Notons que l'absence de palier dans la gamme de masses de l'adsorbant étudiées signifie que le taux de saturation n'est pas atteint et que l'adsorbant pourrait adsorber encore des cations métalliques.

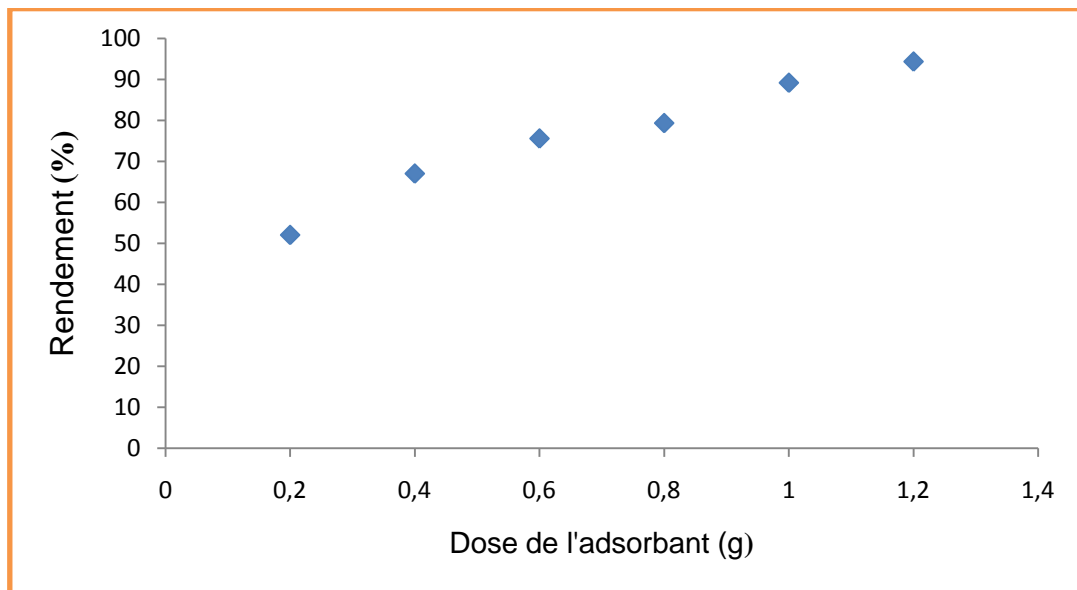


Figure VII.5 : Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption des ions Fe^{2+} par la PND

VII.2 MODELISATION DE L'ADSORPTION

La connaissance de l'isotherme d'adsorption des ions Fe^{2+} sur la poudre des noyaux de dattes permet d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire et d'obtenir la capacité maximale d'adsorption de l'adsorbant. L'allure de la courbe (figure VII.6) donnant la quantité de Fe^{2+} adsorbé par g d'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre des cations dans la solution correspond à l'isotherme de type I.

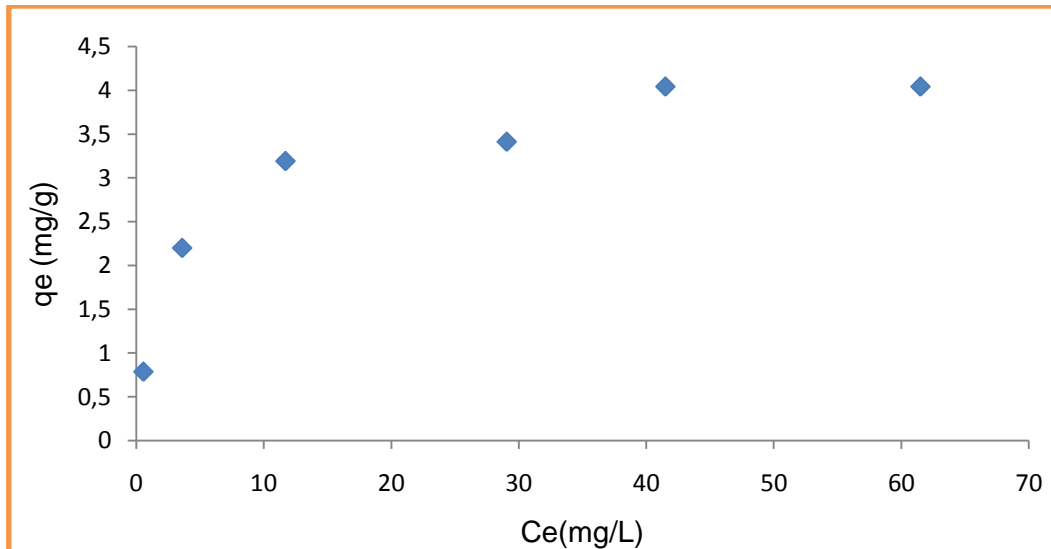


Figure VII.6 : Isotherme d'adsorption des ions Fe^{2+} sur la PND

Il existe dans la littérature de nombreux modèles théoriques pour décrire les isothermes d'adsorption. Dans ce travail, les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été testés pour déterminer lequel de ces trois modèles est le plus représentatif pour les résultats expérimentaux obtenus. Les transformées linéaires des deux premiers modèles sont données par les équations suivantes :

✚ Par le model de Langmuir :
$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{c_e}{q_e} \quad (25)$$

✚ Par le model de Freundlich :
$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (26)$$

L'isotherme de Temkin est donnée par l'équation 5

La représentation graphique est donnée par les figures VII.7, VII.8 et VII.9. Les valeurs des paramètres des différents modèles et des coefficients de détermination sont données dans le tableau VII.1.

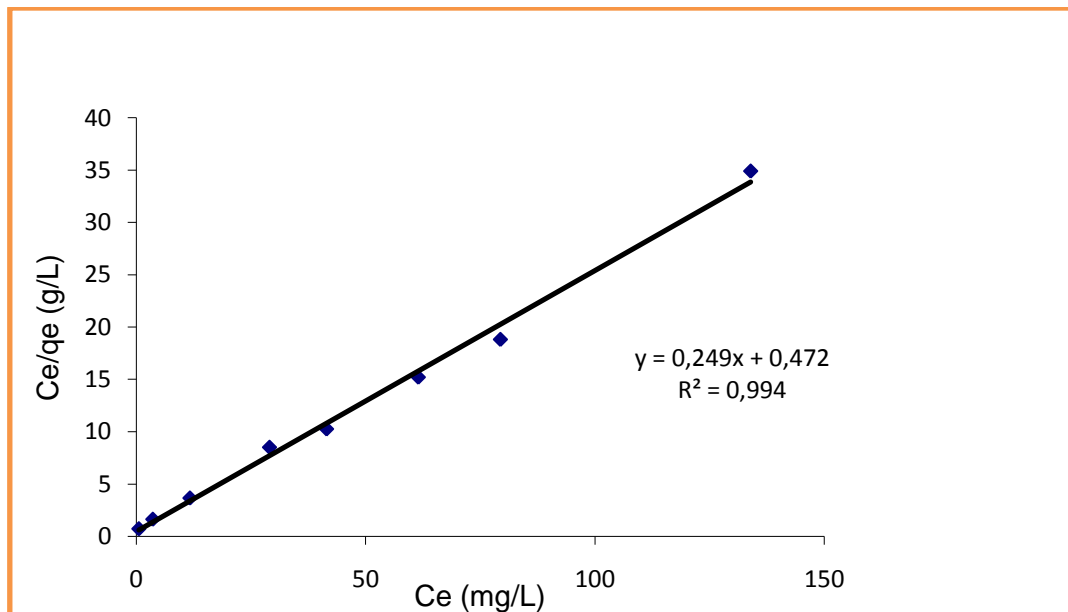


Figure VII.7 : Tracé de la transformée linéaire de l'équation de Langmuir

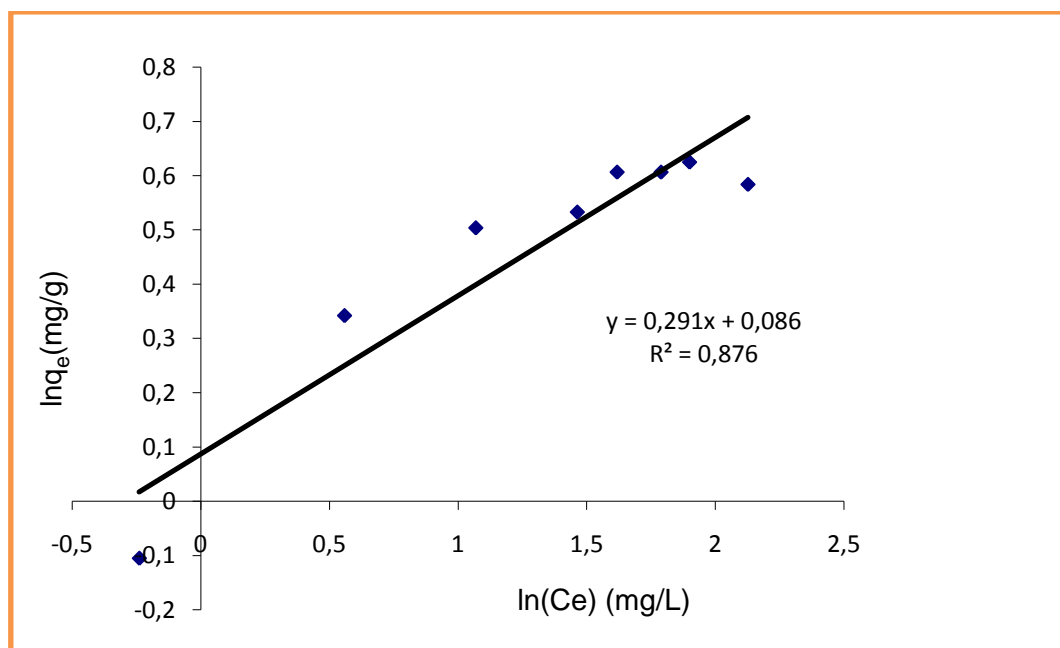


Figure VII.8: Tracé de la transformée linéaire de l'équation de Freundlich

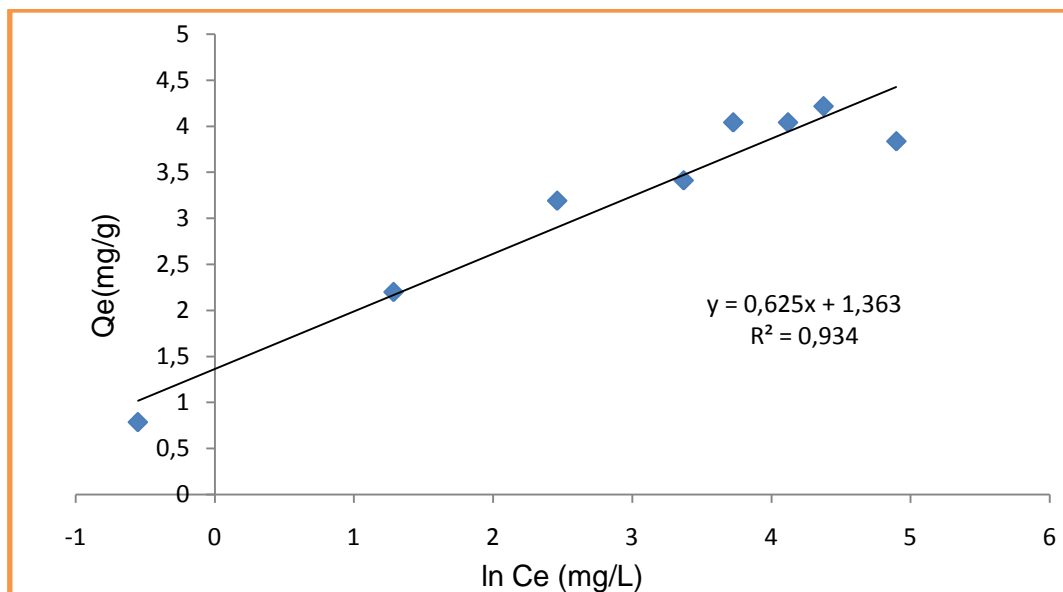


Figure VII.9 : Tracé de la transformée linéaire de l'équation de Temkin

Tableau VII.1: Paramètres des modèles étudiés et coefficients de détermination.

Langmuir			Freundlich			Temkin		
Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f	1/n	R^2	b (J/mol)	A	R^2
4.01	0.5275	0.99	1.22	0.30	0.87	3964.11	104.52	0.93

Les valeurs des coefficients de déterminations (R^2) varient de 0.8764 à 0.9949. La valeur la plus élevée (0.9949) est celle du graphe de la transformée linéaire de l'équation de Langmuir indiquant que le processus d'adsorption des ions Fe^{2+} sur la poudre des noyaux de dattes est mieux représenté par ce modèle. La capacité maximale d'adsorption obtenue est de 4.012 mg/g. Elle est comparable à celles rapportée par Oztas et Topal [77] pour l'adsorption des ions du fer sur la zéolithe en solution aqueuse. Alslaihi and *al* [75] ont montré aussi que l'isotherme d'adsorption des ions Fe^{2+} sur l'écorce de grenade suit le modèle de Langmuir.

Le modèle de Langmuir suppose que la biosorption se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire sur des sites d'adsorption énergétiquement équivalents et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées [31]. Dans le domaine des concentrations initiales étudiées, le facteur adimensionnel (R_L) varie de 0.1593 à 0.0104, indiquant que le processus d'adsorption est favorable.

VII.2.1 Cinétique d'adsorption

Les données cinétiques obtenues lors du processus d'adsorption des ions Fe^{2+} sur la poudre des noyaux de datte ont été analysées par le biais des deux modèles cinétiques : cinétique du pseudo-premier ordre et cinétique du pseudo second ordre. Le tracé des formes linéaires des équations (7) et (9) est donné respectivement par les figures VII.10 et VII.11. Le tableau VII.2 regroupe les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_2 , des capacités d'adsorption et des coefficients de détermination des deux modèles cinétiques.

Ces résultats montrent que l'élimination des ions Fe^{2+} par adsorption sur les noyaux de datte suit une loi cinétique du pseudo-second ordre ($R^2 \approx 1$). Ces résultats sont en accord avec les résultats d'adsorption des cations sur des supports naturels [78]. De plus, la capacité d'adsorption q_e calculée à partir du modèle cinétique du pseudo second ordre (3.15 mg/g) est en bon accord avec la capacité d'adsorption déterminée expérimentalement (3.10 mg/g).

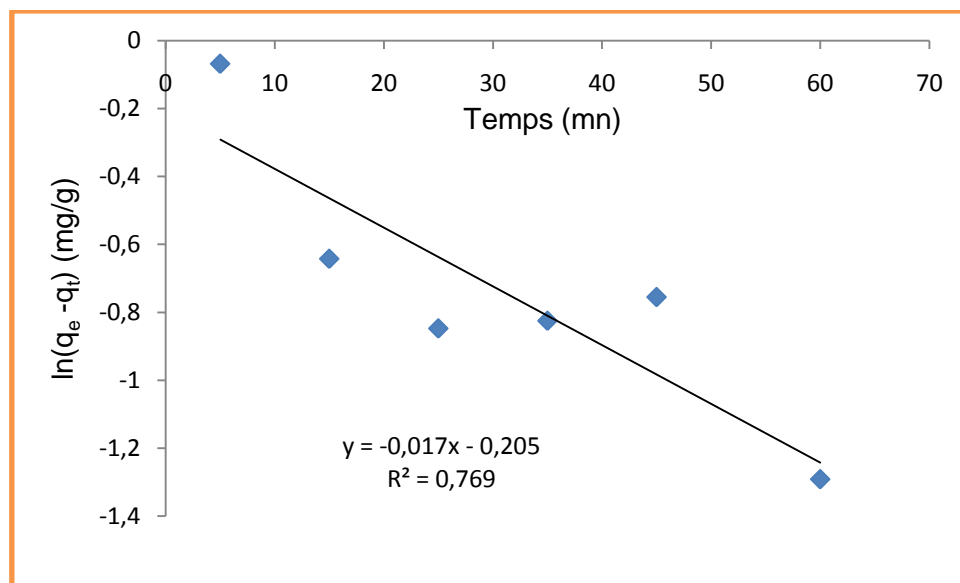


Figure VII.10 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre

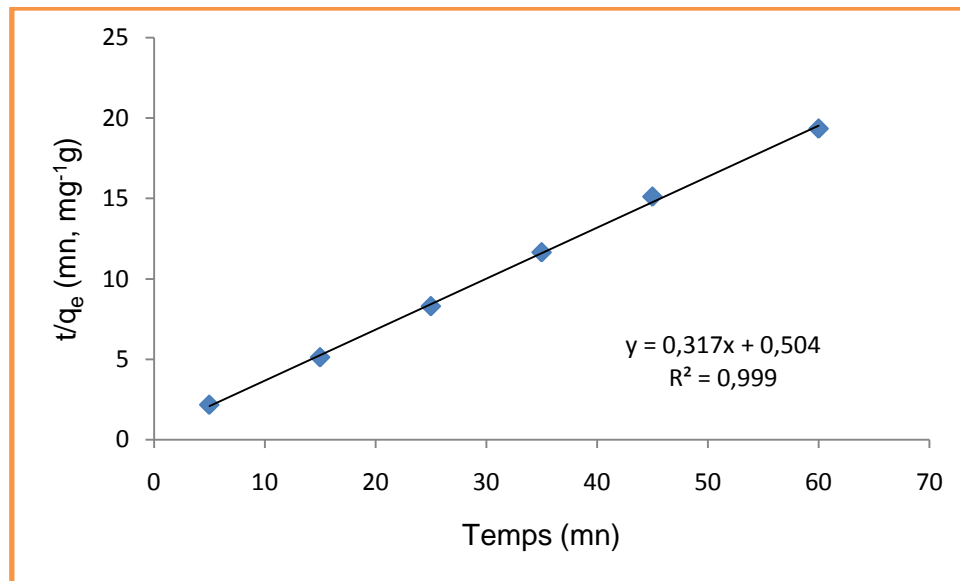


Figure VII.11 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre

Tableau VII.2: Paramètres des modèles cinétiques étudiés.

Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			
R ²	k ₁ (min ⁻¹)	q _e calculée (mg/g)	R ²	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _e calculée (mg/g)	q _e exp (mg/g)
0.734	0.03	0.63	0.99	0.62	3.15	3.10

Plusieurs études ont aussi trouvé que le modèle du pseudo second ordre décrivait la cinétique de sorption d'ions métalliques du fer par les biosorbants [9,28].

VII.3 ETUDE THERMODYNAMIQUE

Le calcul des paramètres thermodynamiques est indispensable pour la détermination de la nature du processus de rétention des ions métalliques sur les biosorbants. La variation d'enthalpie standard (ΔH^0), la variation d'entropie standard (ΔS^0) et la variation d'enthalpie libre (ΔG^0) sont calculées, respectivement, à partir des équations (25), (26) et (27).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (27)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (28)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (29)$$

Dans l'équation (25), la constante d'équilibre est calculée à l'aide de la relation :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (30)$$

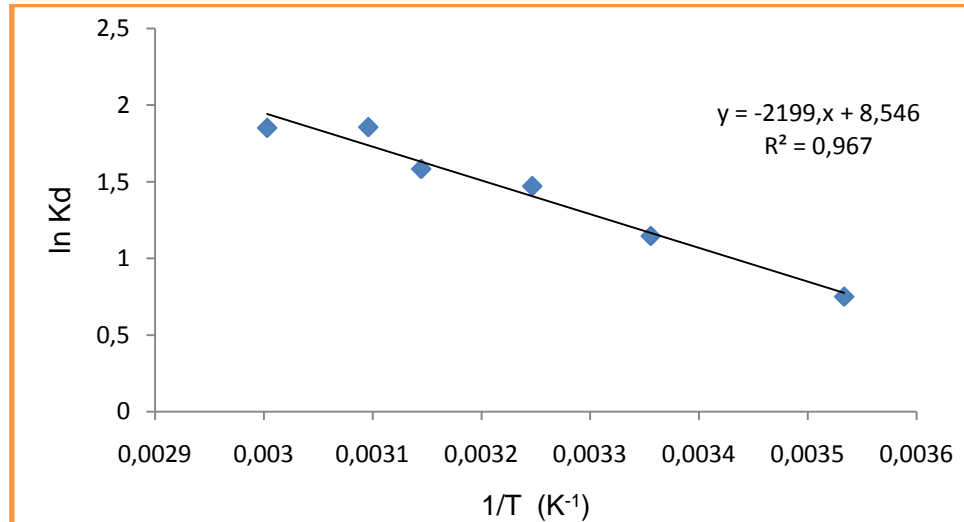


Figure VII.12 : $\ln K_d = f(1/T)$ de l'adsorption des ions Fe^{2+} sur la PND

Le graphe $\ln K_d = f(1/T)$ (figure VII.12) permet de déterminer les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 à partir, respectivement, de la pente ($-\frac{\Delta H^0}{R}$) et de l'ordonnée à l'origine ($\frac{\Delta S^0}{R}$). Les valeurs de ΔG^0 pour les différentes températures sont déduites de l'éq. (26).

Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont regroupées dans le tableau VII.3.

Tableau VII.3 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions Fe^{2+} .

Température (K)	K_d	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)	ΔG^0 (j/mol)
288	2,11	18,28	71.09	-1,82
298	3,14			-2,89
308	4,35			-3,60
318	4,87			-4,31
323	6,39			-4,66
333	6,36			-5,38

La valeur positive de la variation d'enthalpie ΔH^0 nous permet de déduire que le processus d'adsorption du fer sur la poudre des noyaux de datte est endothermique, et l'adsorption est physique ($\Delta H^0 < 40\text{Kj/mol}$) [32]. Cette observation est en accord avec l'adsorption des ions Fe^{2+} par le chitosane [32]. Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) indiquent la spontanéité du processus d'adsorption des cations sur le biosorbant dans le domaine des températures étudiées. Ceci est en accord avec les résultats de l'adsorption des cations Fe^{2+} sur le noyau d'olive [79], sur le charbon actif préparé à partir de l'écorce de *Thespesia Populnea* [80] et à partir du bambou nigériane [81].

Des études antérieures réalisées par Acemio_glu [82] sur l'adsorption du fer sur la poudre d'écorce de pin et Nassar et al [83] sur l'adsorption du fer sur le charbon actif ont montré que la sorption des ions Fe^{+2} est un processus endothermique, sur le carbone activé préparé à partir de l'écorce de *Thespesia Populnea* [80] et sur les noyaux d'olive [79] est un processus endothermique.

La valeur positive de l'entropie ΔS^0 indique que l'adsorption du fer sur la poudre est accompagnée d'un désordre du milieu.

VIII.1 INTRODUCTION

L'objectif de cette partie consiste à évaluer dans un premier temps, à partir d'une analyse statistique des résultats expérimentaux, les effets de cinq variables indépendantes (pH initial de la solution, température, concentration initiale en métal, masse de l'adsorbant et temps de contact) sur l'adsorption des ions Fe^{2+} par la poudre des noyaux de dattes.

La deuxième étape consiste ensuite à optimiser les facteurs influençant l'adsorption en appliquant la méthodologie des surfaces de réponses (RSM). Les effets d'interaction entre les variables indépendantes seront également discutés.

Le traitement des résultats expérimentaux permettra également d'élaborer des modèles mathématiques statistiques donnant le rendement d'adsorption dans les conditions opératoires étudiées.

VIII.2 RECHERCHE DES FACTEURS INFLUENTS

VIII.2.1 Facteurs étudiés et domaines de variation

Les facteurs étudiés (pH initial de la solution, température, concentration initiale en métal, masse de l'adsorbant et temps de contact) accompagnés de leur domaine de variation sont donnés par le Tableau VIII.1.

Tableau VIII.1: Facteurs étudiés et domaines de variation.

Facteurs	Symbole	Niveaux	
		-1	+1
pH initial du milieu	$X_1 = \text{pH}$	2	6
Concentration initiale en métal (mg/L)	$X_2 = [\text{Mé}]$	10	130
Masse de l'adsorbant (g)	$X_3 = m$	0.1	1.3
Température (°C)	$X_4 = T$	25	65
Temps de contact (mn)	$X_5 = t$	5	25

VIII.2.2 rendement d'adsorption et résultats de l'analyse statique

VII.2.2.1 Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux

Le plan d'expérimentation et les résultats expérimentaux obtenus du rendement d'adsorption des ions Fe^{2+} par le biosorbant sont reportés dans le Tableau VIII.2.

Tableau VIII.2 : Résultats expérimentaux obtenus avec le plan d'expériences de PB de l'adsorption des ions Fe^{2+} par la PND.

Essai	pH	[Fe^{2+}] (mg/L)	m (g)	T (°C)	t_c (mn)	R_{exp} (%)	R_{cal} (%)
1	6	10	0.1	65	5	98.18	96.16
2	6	130	0.1	25	25	25.99	31.73
3	6	130	1.3	25	5	65.18	59.43
4	2	130	1.3	65	5	20.48	26.22
5	6	10	1.3	65	25	99,70	101.71
6	2	130	0.1	65	25	4.28	-1.46
7	2	10	1.3	25	25	10.005	7.98
8	2	10	0.1	25	5	0.42	2.43

Dans le domaine expérimental étudié, le rendement d'adsorption des ions par la poudre varie de 4.49 à 98.18% pour la poudre des noyaux de datte. Cette grande variation indique qu'un facteur au moins a une influence sur le rendement d'adsorption des ions Fe^{2+} par le l'adsorbant.

VIII.2.2.2 Analyse statistique des résultats

L'analyse statistique permet de déterminer les facteurs qui régissent l'adsorption du fer sur le biosorbant ainsi que la signification de chaque effet. Le tableau de l'analyse statistique (Tableau VIII.3) comprend les coefficients du modèle, l'erreur standard, les valeurs du test t de Student et le niveau de confiance des facteurs.

Tableau VIII.3 : Analyse statistique des résultats expérimentaux obtenus avec le plan d'expériences de PB de l'adsorption des ions Fe^{2+} par la PND

Facteurs	Coefficients	Erreur standard	t-value	Niveau de confiance (%)
pH	31.73	3.1715	10.00	95
[Mé]	-11.54	3.1715	3.63	90
m	8.31	3.1715	2.62	90

T	15.13	3.1715	4.77	95
t _c	-5.573	3.1715	1.74	80

Les coefficients du pH, de la masse de l'adsorbant et de la température sont positifs. Ces paramètres influent donc positivement sur le rendement d'adsorption des ions Fe²⁺. Par contre les coefficients de la concentration initiale en ions Fe²⁺ et du temps de contact sont négatifs, leur effet sur le processus d'adsorption est donc négatif.

Les effets des cinq facteurs sont représentés par la figure VIII.1. Le classement des facteurs par ordre décroissant de leur effet sur le rendement d'adsorption des ions Fe²⁺ est le suivant : pH initial (63.46), température (30.26), concentration initiale des ions Fe²⁺ (-23.08), masse de l'adsorbant (16.62) et temps de contact (-11.072).

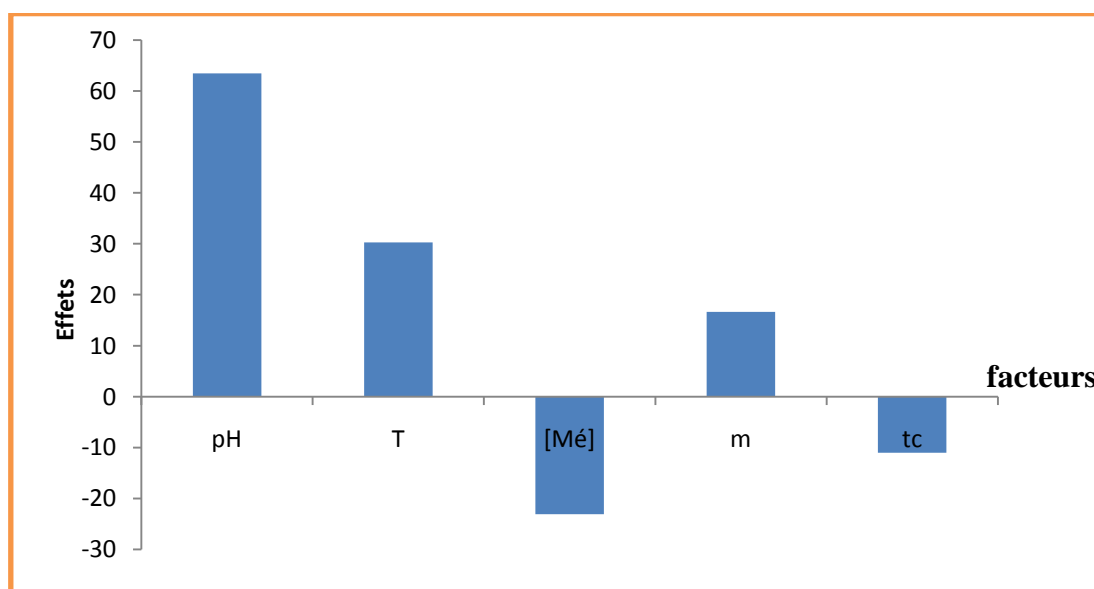


Figure VIII.1 : Plan d'expériences de PB / Etude graphique des effets des facteurs de l'adsorption des ions Fe²⁺ sur la PND.

On remarque que l'effet du pH est très élevé indiquant l'importance de ce paramètre dans la biosorption des métaux lourds. Il est 2 fois plus grand que l'effet de la température, 2.74 fois plus grand que l'effet de la concentration initiale et 3.81 plus grand que l'effet de la dose de l'adsorbant.

Pour un niveau de confiance de 95 %, la valeur critique de t-value (0.05, 5), donnée par la table de Student avec 5 degrés de liberté, est égale à 2.57. Cette valeur est inférieure aux valeurs calculées des t-value du pH initial, de la température, de la concentration initiale des

ions Fe^{2+} et de la masse de l'adsorbant. L'influence de ces facteurs sur le rendement d'adsorption est donc significative.

Elle est, par contre, supérieure à celle du temps de contact. Dans les conditions expérimentales étudiées, l'effet de ce facteur sur le rendement d'adsorption du métal n'est apparemment pas significatif.

Le modèle mathématique statistique basé sur les variables codées des facteurs influents s'écrit dans ce cas :

$$R = 40.47 + 31.73 x_1 - 11.54 x_2 + 8.31 x_3 + 15.13 x_4 \quad (29)$$

avec un coefficient de détermination relativement élevé égal à 0.95.

VIII.3 OPTIMISATION ET MODELISATION DU RENDEMENT

Parmi les facteurs influençant l'adsorption des ions Fe^{2+} par la PND, le pH, la concentration initiale des ions Fe^{2+} et la masse d'adsorbant sont les facteurs retenus pour l'étude de l'optimisation et la modélisation du rendement d'adsorption des ions Fe^{2+} sur la poudre des noyaux de datte en raison de leurs influence sur le processus d'adsorption. La méthodologie des surfaces de réponse utilisée est basée sur un plan composite centré (CCD) à 3 niveaux. Le nombre d'expériences à réaliser est égal 16.

VIII.2.1 Facteurs étudiés et leurs domaines de variation

Les facteurs étudiés accompagnés de leurs domaines de variation, sont reportés dans le Tableau VIII.4.

Tableau VIII.4: Facteurs étudiés et domaines de variation

Facteurs	symbole	Niveau		
		-1	0	+1
pH initial de milieu	$X_1 = \text{pH}$	2	4	6
Concentration initiale des ions Fe^{2+} (mg/L)	$X_2 = [\text{Mé}]$	45	60	75
Masse de l'adsorbant (g)	$X_3 = m$	0.1	0.6	1.1

VIII.2.2 Rendement d'adsorption

Le plan d'expérimentation et les résultats obtenus sont donnés par le tableau VIII.5. Les rendements d'adsorption varient de 9.58 à 98.18%. Ces grandes variations du rendement, dans les deux cas, confirment l'influence significative du pH, de la masse de l'adsorbant et de la concentration initiale en métal sur le processus d'adsorption.

Tableau VIII.5 : Plan d'expérimentation et résultats obtenus avec le CCD.

Expérience	pH	m	[Mé]	R (%)
1	3	0.35	45	37.57
2	5	0.35	45	70.13
3	3	0.85	45	85.48
4	5	0.85	45	98.18
5	3	0.35	75	19.58
6	5	0.35	75	88.60
7	3	0.85	75	58.78
8	5	0.85	75	85.59
9	2	0.6	60	9.58
10	6	0.6	60	87.21
11	4	0.1	60	23.90
12	4	1.1	60	73.10
13	4	0.6	30	82.61
14	4	0.6	90	52.05
15	4	0.6	60	66.36
16	4	0.6	60	65.60
17	4	0.6	60	64.99

VIII.2.3 Analyse statistique des résultats expérimentaux

L'analyse statistique des résultats a été effectuée avec le logiciel MODDE 6.0 (Umetrics AB, Emea, Suède). Elle comprend les coefficients du modèle, les valeurs de l'erreur standard et de la p-value et le niveau de confiance des facteurs et interactions. Les résultats de l'analyse statistique sont mentionnés dans le Tableau VIII.6.

Les résultats de l'analyse statistique montrent que les coefficients du pH initial, de la masse de l'adsorbant et les interactions la de concentration initiale en métal * concentration initiale

en métal, pH initial * concentration initiale en métal sont positifs. Par conséquent, ces facteurs et interactions influent positivement sur le rendement de l'adsorption des ions Fe^{2+} métal sur la poudre des noyaux de dattes. La concentration en métal et les autres interactions ont des coefficients négatifs. Leur influence sur le rendement est par conséquent négative, c'est-à-dire, une augmentation de ce facteur et de ces interactions entraîne une diminution du rendement d'adsorption.

Tableau VIII.6 : Analyse statistique des résultats expérimentaux obtenus avec le CCD.

Facteurs	Coefficients	Erreurs standard	p-value	Niveau de confiance
pH	18.52	2.1509	2.56E-05	99.99
m	13.15	2.1509	0.0003	99.98
[Mé]	-6.24	2.1509	0.0198	98
pH*pH	-3.59	1.8419	0.0865	90
m* m	-3.57	1.8419	0.0884	90
[Mé]*[Mé]	1.13	1.8419	0.5548	90
pH* m	-7.75	3.0418	0.0341	95
pH*[Mé]	6.32	3.0418	0.0713	90
m*[Mé]	-4.97	3.0418	0.1408	80

Les résultats montrent également que le niveau de confiance des termes linéaires et du terme d'interaction entre le pH et la masse de l'adsorbant est supérieur ou égal à 95%. Ces facteurs et cette interaction influent donc de façon significative sur le rendement d'adsorption du fer sur les noyaux de dattes.

Le classement de ces facteurs et de cette interaction suivant l'ordre décroissant de leur effet sur le rendement est le suivant : pH (37.04), masse de l'adsorbant (26.3), interaction pH* masse (-15.5), concentration en métal (-12.64).

Le niveau de confiance des autres interactions est inférieur ou égal à 90%, l'influence de ces interactions sur le rendement est par conséquent insignifiante. Le classement par ordre décroissant de leur effet est le suivant : interaction pH*[Mé] (12.64), interaction m*[Mé] (-9.94), interaction pH*pH (-7.2), interaction mn* m (-7.14), interaction [Mé]*[Mé] (2.26)

On remarque aussi que l'effet du pH est le plus important, sa valeur est environ 1.4 fois plus grande que celle de la masse des noyaux et environ 2.96 fois plus grande que celle de la

concentration en métal et 2.38 fois plus grande que l'interaction masse de l'adsorbant * pH. La représentation graphique des effets des facteurs et interactions est donnée par la Figure VIII.2.

Le modèle mathématique donnant le rendement d'adsorption des ions Fe^{2+} sur la PND en tenant compte de tous les facteurs en variables codées s'écrit :

$$R = 68.41 + 18.52 x_1 + 13.15 x_2 - 6.24 x_3 - 3.59 x_1^2 - 3.57 x_2^2 + 1.33 x_3^2 - 7.75 x_1 x_2 + 6.32 x_1 x_3 - 4.97 x_2 x_3 \quad (30)$$

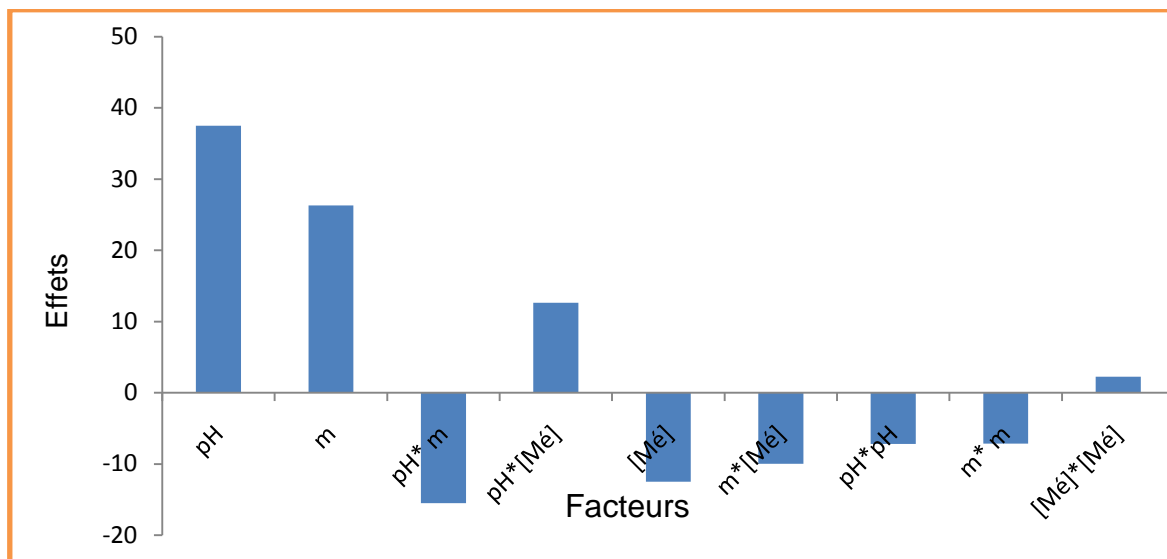


Figure VIII.2 : Représentation graphique des effets obtenus avec CCD des facteurs et interactions des résultats.

VIII.2.4 Détermination des valeurs optimales

Les valeurs optimales des variables indépendantes étudiées sont déterminées par la résolution du système d'équations aux dérivées partielles obtenues par différentiation de l'équation (30).

Les solutions obtenues en coordonnées codées sont converties en valeurs réelles à l'aide de l'équation (17) (cf. V.6.2). Les valeurs optimales des variables et des rendements d'adsorption sont données dans le Tableau VIII.7.

Notons que la valeur expérimentale du rendement d'adsorption représente la moyenne de 3 essais obtenus dans les valeurs optimales du pH, de la concentration initiale des ions et de la masse de l'adsorbant.

Tableau VIII.7 : Valeurs optimales des variables indépendantes et des rendements d'adsorption.

Facteurs	Valeurs optimales		R _{opt} (%)	
	codées	réelles	Calculée	Expérimentale
pH	1.57	5.57	87.90	83.72
m (g)	0.50	0.73		
[Mé] (mg/L)	-0.53	52.12		

VIII.3 REPRESENTATION DES SURFACES DE REPONSE

Les résultats du plan expérimental étudié pour l'adsorption des ions de Fe²⁺ sur la poudre des noyaux de datte ont permis d'obtenir les surfaces de réponse illustrées par les figures VIII.3 ,VIII. 4 et VIII.5. L'exploitation des graphes permet de visualiser et de déterminer les conditions optimales de l'adsorption dans le domaine d'étude défini. En fixant le niveau d'une variable indépendante au centre du domaine expérimental, il est possible de suivre l'évolution des deux autres variables et leur influence sur le rendement d'adsorption.

La figure VIII.3 montre l'effet de la concentration initiale en métal et le pH, la valeur de la dose de l'adsorbant étant fixée au centre de domaine. Cette figure montre clairement que les meilleurs rendements sont obtenus pour des valeurs élevées du pH et pour de faibles valeurs de la concentration des ions Fe²⁺.

La même tendance est observée pour l'effet de la masse et de la concentration des ions Fe²⁺ donnée par la figure VIII.4 (valeur du pH fixée au centre du domaine). L'adsorption est favorisée pour de faibles concentrations en métal et à des doses élevées de l'adsorbant.

La Figure. VIII.5 montre l'évolution du rendement en fonction du pH et de la masse de la poudre des noyaux en maintenant la concentration initiale en métal au centre du domaine expérimental. Cette figure montre également que l'adsorption est favorisée pour des valeurs du pH initial et de la masse de l'adsorbant élevées.

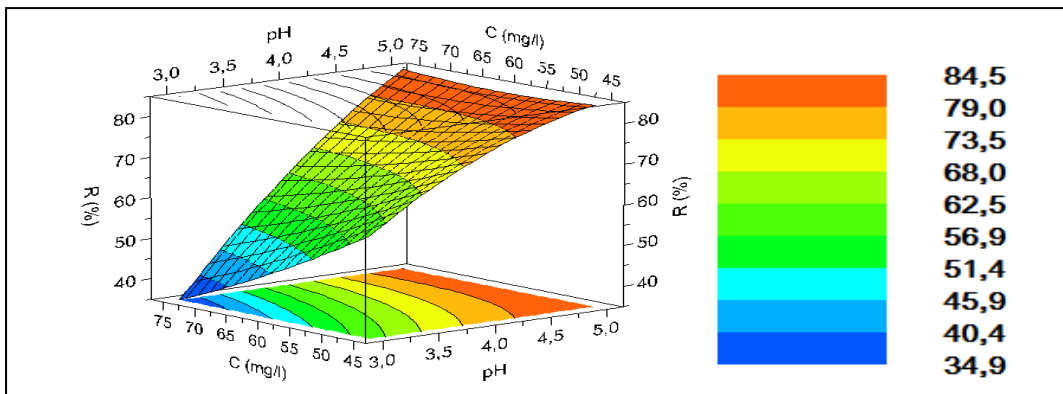


Figure VIII.3 : Effet de la concentration initiale en métal et du pH ($m = 0.6$ g)

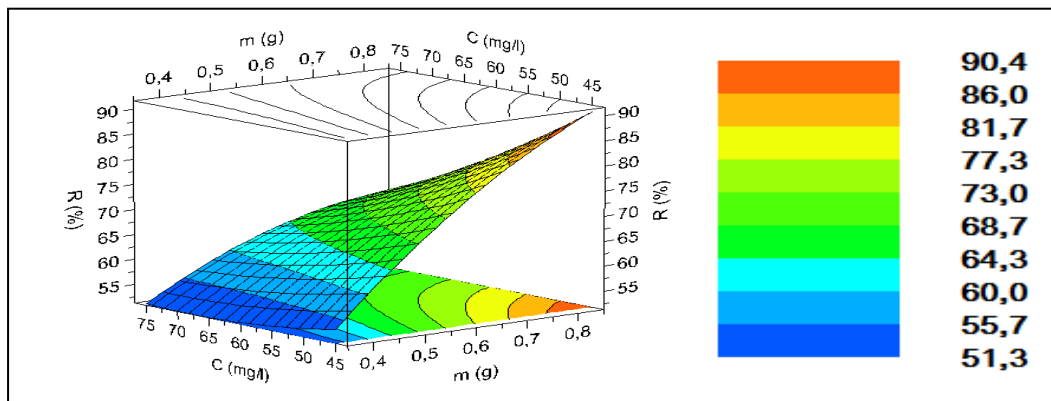


Figure VIII.4 : Effet de la concentration initiale en métal et de la masse de l'adsorbant
(pH= 4).

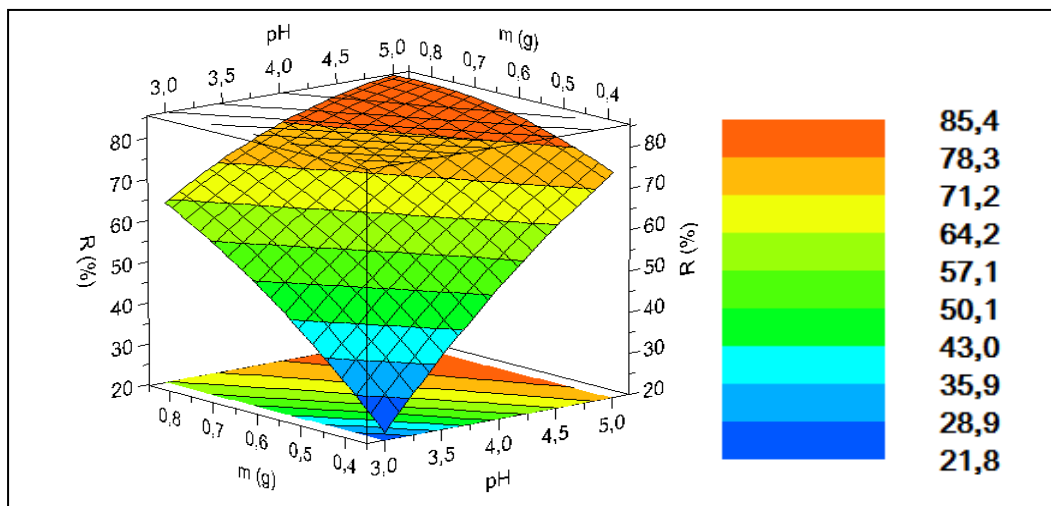


Figure VIII.5 : Effet de la masse de l'adsorbant et du pH ($[Mé] = 60$ mg/L).

Conclusion générale

La pollution par les métaux lourds pose un sérieux problème pour l'environnement et pour la santé humaine. L'élimination de ces métaux par des procédés d'adsorption utilisant des matériaux d'origine naturelle représente une alternative prometteuse aux méthodes de traitement existantes.

Les noyaux de datte, un sous-produit de l'industrie agro-alimentaire très abondant en Algérie, ont été utilisés comme biosorbant pour l'élimination des ions Fe^{2+} en solution aqueuse. La poudre obtenue après broyage des noyaux a subi un lavage à l'acétone et à l'eau distillée. Après séchage, elle a été caractérisée par différentes techniques d'analyses physico-chimiques.

Les résultats de l'étude paramétrique ont montré que le rendement d'adsorption des ions Fe^{2+} sur l'adsorbant augmente avec le pH initial de la solution, la masse de l'adsorbant, la température, le temps de contact et la concentration initiale en ions Fe^{2+} . Dans les conditions expérimentales étudiées, la capacité maximale d'adsorption du biosorbant est atteinte après un temps de contact de 90 mn.

Les résultats de l'étude cinétique indiquent que l'adsorption des ions Fe^{2+} sur la poudre des noyaux de datte suit une loi cinétique d'ordre 2. L'isotherme d'adsorption des ions sur la PND est décrite par le modèle de Langmuir. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption des ions Fe^{2+} sur la PND est un processus spontané et de nature endothermique.

L'application des plans d'expériences (plan de criblage de Plackett et Burman) à l'adsorption des ions sur la poudre a montré que les facteurs influents dans l'ordre décroissant de leur effet sur le rendement d'adsorption sont : pH initial de la solution, température, concentration initiale en ions Fe^{2+} et masse de l'adsorbant. L'optimisation des facteurs, à savoir le pH initial de la solution, concentration initiale en ions Fe^{2+} et masse de l'adsorbant en utilisant la méthodologie des surfaces de réponse basée sur un plan composite centré à 3 facteurs a conduit aux valeurs optimales suivantes : pH = 5.57, m = 0.73 g et $[Fe^{2+}]_0 = 52.12$ mg/L. Le modèle mathématique donnant le rendement d'adsorption des ions Fe^{2+} sur la PND, exprimé en variables codées, en tenant compte de tous les facteurs et interactions s'écrit :

$$R (\%) = 68.41 + 18.52 x_1 + 13.15 x_2 - 6.24 x_3 - 3.59 x_1^2 - 3.57 x_2^2 + 1.33 x_3^2 - 7.75 x_1 x_2 \\ + 6.32 x_1 x_3 - 4.97 x_2 x_3$$

La valeur expérimentale du rendement déterminée dans les conditions optimales (83.72%) représente % de la valeur calculée. Pour améliorer cette valeur et permettre une meilleure valorisation de ce sous-produit de l'industrie agroalimentaire, il est nécessaire de procéder à la modification de l'adsorbant par des traitements chimiques.

Références bibliographiques

- [1]: **Jaap Steketeer. (2010).** Métaux lourds. Cahiers SKB, Fondation Développement et transfert de connaissances sur le sol. Holland. pp: 9.
- [2]: <http://maxime.martinache.etu.perso.luminy.univmed.fr/les-metaux-lourds.pdf>.
- [3]: **Elouear.Z et al. (2008).** Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock. *Journal of Hazardous Materials* 156: 412–420.
- [4]: **Xuejiang Wang et al. (2013).** P-benzoquinone- mediated amperometric biosensor developed with *Psychrobacter* sp.for toxicity testing of heavy metals. *Biosensors and Bioelectronics* 41: 557–562.
- [5]: **Takaharu Asano et al. (2010).** Spectrophotometric detection of labile zinc(II) released from metallothionein: A simple method to evaluate heavy metal toxicity. *Journal of Bioscience and Bioengineering* .109:6,638–644.
- [6]: **Gammoudi.I et al. (2014).** Enhanced bio-inspired microsensor based on microfluidic/bacteria/love wave hybrid structure for continuous control of heavy metals toxicity in liquid medium. *Sensors and Actuators B* 198: 278–284.
- [7]: **James W.Moore.1991.** Inorganic Contaminants of Surface Water, Research and Monitoring Priorities, *Springer–Verlag*, New York.
- [8]: **TOURI FARIDA. (2012).** Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphorylation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés électrochimiques et complexantes. Thèse Magister. Université Ferhat Abbas-Setif.Algerie.
- [9]: **Karunakaran.K and Thamilarasu.P. (2010).** Removal of Fe (III) from aqueous solutions using *Cajanus Cajan* (L) Milsp Seed Shell activated carbons. *Archives of Applied Science Research*.2 (1): 176-186.
- [10]: **Elisabeth Neubauer et al. (2013).** The influence of pH on iron speciation in podzol extracts: Iron complexes with natural organic matter, and iron mineral nanoparticles. *Science of the Total Environment* 461–462: 108–116.
- [11]: **Marie Cheize et al. (2012).** Iron organic speciation determination in rainwater using cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* .736:45– 54.
- [12]: **Christel S. Hassler et al. (2013).** Measurement of iron chemical speciation in seawater at 4 °C: The use of competitive ligand exchange adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Marine Chemistry* .149:63–73.
- [13]: **APPEL .M.J et al. (2001).** Disposition, accumulation and toxicity of iron fed as iron (II) sulfate or as sodium iron EDTA in rats. *Food and chemical toxicology* 39 :261-269.
- [14]: **Yuwei Luo and Weihua Xie. (2010).** Effect of phytase treatment on iron bioavailability in faba bean (*Vicia faba* L.) flour. *Food Chemistry* 134: 1251–1255.

[15]: **Shreemoyee Bordoloi et al. (2011)**. Iron ion removal from groundwater using banana ash, carbonates and bicarbonates of Na and K, and their mixtures. *Desalination* 281: 190–198.

[16]: **Valerie Majerus et al. (2007)**. Effects of iron toxicity on osmotic potential, osmolytes and polyamines concentrations in the African rice (*Oryza glaberrima* Steud.). *Plant Science* 173:96–105.

[17]: **Chitour C.E. (2004)**. Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide. Tome 2, O.P.U (Alger).

[18]: **Fukutani. K and Sugimoto.T.(2013)**. Physisorption and ortho–para conversion of molecular hydrogen on solid surfaces. *Progress in Surface Science* 88 :279–348

[19]: **L.H. He. (2010)**. Mechanics of physisorption on elastomer surface. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 58 :1195–1211.

[20]: **Koller.E. (2005)** Aide-mémoire Génie chimique, 2 ème Edition DUNOD. pp 364- 366.

[21]: **Carmen MANOLE CREANGĂ. (2007)**. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse France .pp :10-12.

[22]: **Naima Naib. (2006)**. Etude de procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de magister .Université M'hamed Bougara, Boumerdes. Algerie.

[23]: **Del Bubbaa.M et al. (2008)**. Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm. *Water Research* 37:3390–3400.

[24]: **Passe-Coutrin. N et al. (2008)**. Comparison of parameters calculated from the BET and Freundlich isotherms obtained by nitrogen adsorption on activated carbons: A new method for calculating the specific surface area. *Microporous and Mesoporous Materials* 111: 517–522.

[25]: **Vlad t. Popa and James a. Schwarz. (1996)**. Two-step sequences with extended temkin nonuniform reactivity--rate-determining step revisited. *chemical engineering science*, vol. 51, no. 14, pp. 3657-3664.

[26]: **Lagergren.S. (1898)**. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, Band 24 (4), 1–39*.

[27]: **Sureshkumar Hahnor1 and Milind Ubale. (2013)**. Removal of Fe (II) from Aqueous Solution and Waste Water by Prosopis Juliflora Leaf Powder by Adsorption. *Chemical Science Review and Letters*. 1(4), 239-244.

[28]: **Oyedeji O. Abdulrasaq and Osinfade G. Basiru. (2010).** Removal of copper (II), iron (III) and lead (II) ions from Mono-component Simulated Waste Effluent by Adsorption on Coconut Husk. *African Journal of Environmental Science and Technology* Vol. 4(6), pp. 382-387.

[29]: **Shukla .S.R et al. (2006).** Adsorption of Ni (II), Zn (II) and Fe (II) on modified coir fibres. *Separation and Purification Technology* 47 : 141–147.

[30]:**Barka N.Abdennouri et al. (2010).** Biosorption characteristics of Cadmium(II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent. *Desalination*.258:66-71.

[31]: **Leopoldo Martinez Nietoa et al. (2010).** Adsorption of iron on crude olive stones. *Industrial Crops and Products* 32: 467–471.

[32]: **Masoud Rohani Moghadam1 et al. (2013).** Removal of Fe (II) from aqueous solution using pomegranate peel carbon: equilibrium and kinetic studies *International Journal of Industrial Chemistry*, 4:19.

[33]: **Hamideh Radnia a et al. (2012).** Najafpour Adsorption of Fe (II) ions from aqueous phase by chitosan adsorbent: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies *Desalination and Water Treatment*50 (2012) 348–359.

[34]: **Serge Moreau. (2003).** L'adsorption et l'environnement.ENS.

[35] : **Munier P. (1973).** Le palmier dattier. Ed. Maison Neuve et La rose, Paris. pp:145-149.

[36] : **Toutain G. (1996).** Rapport de synthèse de l'atelier "Techniques culturelles du palmier dattier". In : Options méditerranéennes, série, N° 28. Le palmier dattier dans l'agriculture d'oasis des pays méditerranéens. Ed. IAM, Zaragoza, Spain. pp 201-205.

[37]: **Abdessalem Mrabet et al .(2014).** Valorization of Tunisian secondary date varieties (*Phoenix dactylifera* L.) by hydrothermal treatments: New fiber concentrates with antioxidant properties. *LWT Food Science and Technology*. 60 :518-524.

[38] : **BOUKHIAR Aissa. (2009).** Analyse du processus traditionnel d'obtention du vinaigre de dattes tel qu'appliqué au sud Algérien : Essai d'optimisation. Thèse Magister.

[39] : **Hannachi S, Khitri D et al. (1998).** Inventaire variétal de la palmeraie algérienne. Ed. Anep. Rouiba, Alger. Pp : 225.

[40] : **Belguedj M. (2001).** Caractéristiques des cultivars de dattes dans les palmeraies du Sud-est Algérien, N° 11, INRAA. El-Harrach, Alger. Pp : 289.

[41] : **FERRY.M et GREINER.D. (1996).** Le palmier dattier dans l'agriculture des pays méditerranéens. Instituto agronomico mediterraneo de zaragoza .pp28.

[42] : **MAKHLouFI Ahmed .Etude des activités antimicrobienne et antioxydante de deux plantes médicinales poussant à l'état spontané dans la région de Bechar (*Matricaria***

pubescens (Desf.) et *Rosmarinus officinalis* L) et leur impact sur la conservation des dattes et du beurre cru. Thèse Doctorat. Université ABOUBAKER Belkaid. Algerie.

[43] : **Ozenda P. (2004)**. Flore et végétation du Sahara. Troisième édition. CNRS édition. 750005 Paris, 92, 438, 662.

[44] : **Adil SBIAL. (2011)**. Matériaux composites a matrice époxyde Chargée par des fibres de palmier Dattier : effet de l'oxydation au tempo Sur les fibres. Thèse Doctorat. INSA de Lyon. France.

[45] : **Frédérique Aberlenc-Bertossi. (2010)**. Biotechnologies du palmier dattier. Ed scientifique. Paris pp : 16

[46] : **ACOURENE S, TAMA M. (1997)**. Caractérisation physico-chimique des principaux cultivars de dattes de la région de Zibans. *Recherche agronomique (INRAA)*, 1, 59-66.

[47] : **ESPIARD, E., (2002)**, Introduction à la transformation industrielle des fruits. Ed. Tech et Doc-Lavoisier, 360 .p

[48] : **MESSAID Habiba. (2008)**. Optimisation du processus d'immersion-réhydratation du système dattes sèches-jus d'oranges. Thèse Magister. Université de Boumerdes. Algerie.

[49] : **Boulal. A et al. (2013)**. Etude comparative de rendement de la production d'éthanol de deux variétés de dattes communes de faible valeur commerciale (Tinaceur et Aghmou) de Sud – Ouest de l'Algérie. *Revue des Energies Renouvelables*. 16 : 539 – 550.

[50] : **Djerbi. M. (1994)**. Précis de phéniculture, F.A.O, Rome. p 191.

[51] : **Benamara. S et al. (2004)**. Essai de formulation d'un yaourt naturel aux dattes. *Revue Industrie Agricole et Alimentaire*. Actualités techniques et scientifiques, N°1. 11-14p.

[52] : **KAIDI F et TOUZI A. (2001)**. Production de Bioalcool à Partir des Déchets de Dattes. *Rev. Energ. Ren. : Production et Valorisation – Biomasse*, p. 75-78.

[53] : **ILBERT HELENE ET COLLABORATEURS .(2005)**. Produits du terroir méditerranéen: Conditions d'émergence, d'efficacité et modes de gouvernance (PTM: CEE et MG) .Rapport final juin 2005.

[54] : **GUATTIERI .M et RAPPACINIS. (1994)**. Date stone in boiler's feeding.in technologie de la date. Ed GRIDAO, pp : 35.

[55] : **Siboukeur O. (1997)**. Qualité nutritionnelle, hygiénique et organoleptique du jus de dattes. Mémoire de Magister, INA. El-Harrach, Alger.

[56] : **Noui, Y. (2007)**. Caractérisation physico-chimique comparative des deux tissus constitutifs de la pulpe de datte Mech-Degla. Mémoire de Magister en génie alimentaire, Université de Boumerdès. Algerie.

[57] : **Hazourli .S et al. (2009)**. Caractérisation de charbon activé préparé à partir de résidu naturel lignocellulosique de date. *Physics procedia*. 2:139-143.

[58]: **Hashim T. Al-Badri And Suad J. Laft .(1989)**. Thermogravimétrie et pyrolyse de dates. *Thermochimica Acta*, 147 : 283-289.

[59]: **Yassine Elmay et al. (2013)**. Récupération d'énergie des résidus de dattes dans une chaudière à pellet. *Fuel Processing Technology*. 112: 12–18.

[60]: **Al-Omari .S.-A.B. (2009)**. Évaluation de la biomasse "dates" comme combustible dans des fours: Comparaison avec la combustion du charbon. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 36 : 956–961.

[61]: **Rahman M.S et al. (2007)**. Composition et transition thermique des poudres de dattes. *Journal of Food Engineering* 80: 1–10.

[62]: **Christelle Robert et al. (2008)**. Effet de la variété et de la date de récolte sur l'extraction du pectine à partir des racines de chicorée (*Cichorium intybus L.*). *Food Chemistry* 108 : 1008–1018.

[63] : **LACHEB Fatma. (2010)**. Extraction physico-chimique et biologique de la matière grasse du noyau des dattes : essai d'incorporation dans une crème cosmétique de soins. Thèse Magister. Université de Boumerdes. Algérie.

[64] : Norme française homologuée NF V 03-921 (1967). Détermination de la teneur en eau.

[65] : Norme française homologuée NF V 03- 924 (1976). Détermination de l'extrait de l'hexane.

[66]: **Ekpete O.A. and Horsfall M. JNR. (2011)**. Préparation et caractérisation de charbon activé dérivé des déchets de tige de courge (*Telfairia occidentalis Hook F*). *Research Journal of Chemical Sciences* 1:3.

[67]: **Elsa Contreras et al. (2012)**. Valorisation des déchets agro-industriels comme biosorbant pour l'élimination des colorants textiles des solutions aqueuses. *International Journal of Chemical Engineering* .Volume 2012, Article ID 679352.

[68] : **Aouidi F. (2012)**. Étude et valorisation des feuilles d'olivier (*Olea europaea*) dans l'industrie agro-alimentaire thèse de doctorat, université du Carthage. Tunisie.

[69] : **Blank page. (2012)**. Méthode de détermination du contenu en fer -1, 10-phenanthroline spectrophotométrique. *Ethiopian Standard*. 310 :2001.

[70] : **Goupy Jacques. (2001)**. Introduction aux Plans d'expériences. Dunod. Paris. Pp : 303.

[71]: **Box George.E. P et al. (2005)**. Statistiques pour expérimentateurs deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. Pp 633.

[72]: **Philippe TRIBOULET. (2008)**. Notions de bases sur les plans d'expériences : 2.

[73]: **Plackett R. L. and Burman J.P. (1946).** The Design of Optimum Multifactorial Experiments. *Biometrika*, 33, 305-325.

[74]: **Rose EP, Rajam S. (2012).** Equilibrium study of the adsorption of iron (II) ions from aqueous solution on carbons from wild jack and jambul. *Adv Appl Sci Res* 3:1889–1894.

[75]: **Tamer M. Alslaibi et al. (2013).** Kinetics and equilibrium adsorption of iron (II), lead (II), and copper (II) onto activated carbon prepared from olive stone waste. *Desalination and Water Treatment*: 1–11.

[76]: **El-Ashtoukhy.E.S.Z. (2008).** Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent, *Desalination* 223:162–173.

[77]: **Oztas. N.A. et al. (2008).** Removal of Fe (III) ion from aqueous solution by adsorption on raw and treated clinoptilolite sample. *Microporous and Mesoporous Materials* 111 : 200–205.

[78]: **Jun Dai et al. (2012).** Adsorption Behavior of Fe (II) and Fe(III) Ions on Thiourea Cross-Linked Chitosan with Fe(III) as Template *Molecules*, 17, 4388-4399.

[79]: **Gassan Hodaifa, et al. (2013).** Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones. *Industrial Crops and Products* 49 526– 534.

[80]: **Prabakaran.R and Arivoli.S. (2011).** Biosorption of Ferrous Ion from Aqueous Solutions by using Activated carbon prepared from *Thespesia Populnea* Bark. *Archives of Applied Science Research*, 3 (6):218-232.

[81] : **Ademiluyi F. T, Ujile A .A. (2013).** Kinetics of Batch Adsorption of Iron II Ions from Aqueous Solution using Activated Carbon from Nigerian Bamboo. *International Journal of Engineering and Technology* Volume 3 No. 6.

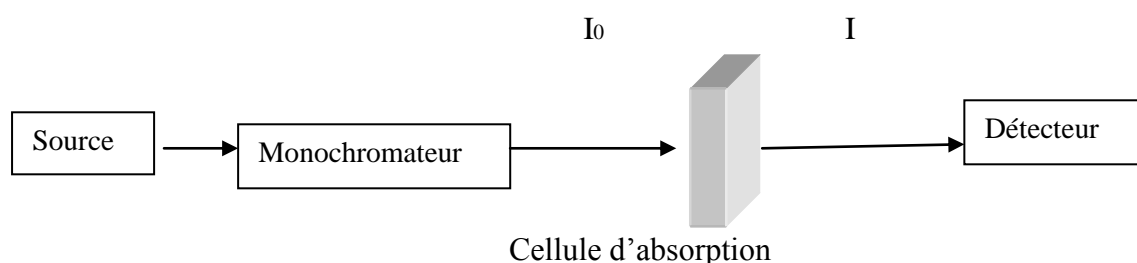
[82]: **Bilal Acemio_glu. (2004).** Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by Calabrian pine bark wastes. *Bioresource Technology* 93: 99–102.

[83]: **M. M. Nassar et al. (2004).** Adsorption of Iron and Manganese Using Low Cost Materials as Adsorbents, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 39:2, 421-434.

Annexes

Annexe 1 : Principe de la technique d'analyse par spectroscopie UV –Visible

Un spectrophotomètre est composé essentiellement d'une source de lumière, d'un monochromateur, d'une cellule d'absorption et d'un détecteur.



La spectrophotométrie UV-visible est basée sur l'absorption de radiations lumineuses dans les domaines de l'ultraviolet (200 - 400 nm) et du visible (400-900 nm) par les molécules d'un échantillon dilué dans une solution donnée. C'est la méthode la plus utilisée pour quantifier les différents éléments organiques et inorganiques.

La spectrophotométrie est basée sur une simple relation entre l'absorption des radiations par la solution et l'intensité de la couleur de celle-là. Cette couleur est due à des transitions électroniques dans les orbitales moléculaires d. Dans le cas de la spectrométrie d'absorption, un rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 atteint l'échantillon qui en absorbe une partie, le détecteur mesurant une intensité I . Le rapport de I à I_0 (en %) exprime la transmission T :

$$T (\%) = \frac{I_0}{I} \cdot 100$$

On utilise aussi la densité optique (ou absorbance) définie par la relation :

$$A = -\log \frac{I_0}{I}$$

L'absorbance A d'un échantillon est reliée à sa concentration par la loi de BEER-LAMBERT:

$$A = \sum \varepsilon_i \cdot l \cdot C_i$$

ε : coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$),

L : longueur du trajet optique dans l'échantillon (cm),

C_i : concentration de l'espèce i ($mol \cdot L^{-1}$).

Annexe 2 : Table de Student

Seuil de risque α (bilatéral)														
DDL	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,001
1	0,1584	0,3249	0,5095	0,7265	1	1,3764	1,9626	3,0777	6,3137	12,706	31,821	63,656	127,32	636,58
2	0,1421	0,2887	0,4447	0,6172	0,8165	1,0607	1,3862	1,8856	2,92	4,3027	6,9645	9,925	14,089	31,6
3	0,1366	0,2767	0,4242	0,5844	0,7649	0,9785	1,2498	1,6377	2,3534	3,1824	4,5407	5,8408	7,4532	12,924
4	0,1338	0,2707	0,4142	0,5686	0,7407	0,941	1,1896	1,5332	2,1318	2,7765	3,7469	4,6041	5,5975	8,6101
5	0,1322	0,2672	0,4082	0,5594	0,7267	0,9195	1,1558	1,4759	2,015	2,5706	3,3649	4,0321	4,7733	6,8685
6	0,1311	0,2648	0,4043	0,5534	0,7176	0,9057	1,1342	1,4398	1,9432	2,4469	3,1427	3,7074	4,3168	5,9587
7	0,1303	0,2632	0,4015	0,5491	0,7111	0,896	1,1192	1,4149	1,8946	2,3646	2,9979	3,4995	4,0294	5,4081
8	0,1297	0,2619	0,3995	0,5459	0,7064	0,8889	1,1081	1,3968	1,8595	2,306	2,8965	3,3554	3,8325	5,0414
9	0,1293	0,261	0,3979	0,5435	0,7027	0,8834	1,0997	1,383	1,8331	2,2622	2,8214	3,2498	3,6896	4,7809
10	0,1289	0,2602	0,3966	0,5415	0,6998	0,8791	1,0931	1,3722	1,8125	2,2281	2,7638	3,1693	3,5814	4,5868
11	0,1286	0,2596	0,3956	0,5399	0,6974	0,8755	1,0877	1,3634	1,7959	2,201	2,7181	3,1058	3,4966	4,4369
12	0,1283	0,259	0,3947	0,5386	0,6955	0,8726	1,0832	1,3562	1,7823	2,1788	2,681	3,0545	3,4284	4,3178
13	0,1281	0,2586	0,394	0,5375	0,6938	0,8702	1,0795	1,3502	1,7709	2,1604	2,6503	3,0123	3,3725	4,2209
14	0,128	0,2582	0,3933	0,5366	0,6924	0,8681	1,0763	1,345	1,7613	2,1448	2,6245	2,9768	3,3257	4,1403
15	0,1278	0,2579	0,3928	0,5357	0,6912	0,8662	1,0735	1,3406	1,7531	2,1315	2,6025	2,9467	3,286	4,0728
16	0,1277	0,2576	0,3923	0,535	0,6901	0,8647	1,0711	1,3368	1,7459	2,1199	2,5835	2,9208	3,252	4,0149
17	0,1276	0,2573	0,3919	0,5344	0,6892	0,8633	1,069	1,3334	1,7396	2,1098	2,5669	2,8982	3,2224	3,9651
18	0,1274	0,2571	0,3915	0,5338	0,6884	0,862	1,0672	1,3304	1,7341	2,1009	2,5524	2,8784	3,1966	3,9217
19	0,1274	0,2569	0,3912	0,5333	0,6876	0,861	1,0655	1,3277	1,7291	2,093	2,5395	2,8609	3,1737	3,8833
20	0,1273	0,2567	0,3909	0,5329	0,687	0,86	1,064	1,3253	1,7247	2,086	2,528	2,8453	3,1534	3,8496
21	0,1272	0,2566	0,3906	0,5325	0,6864	0,8591	1,0627	1,3232	1,7207	2,0796	2,5176	2,8314	3,1352	3,8193
22	0,1271	0,2564	0,3904	0,5321	0,6858	0,8583	1,0614	1,3212	1,7171	2,0739	2,5083	2,8188	3,1188	3,7922
23	0,1271	0,2563	0,3902	0,5317	0,6853	0,8575	1,0603	1,3195	1,7139	2,0687	2,4999	2,8073	3,104	3,7676
24	0,127	0,2562	0,39	0,5314	0,6848	0,8569	1,0593	1,3178	1,7109	2,0639	2,4922	2,797	3,0905	3,7454
25	0,1269	0,2561	0,3898	0,5312	0,6844	0,8562	1,0584	1,3163	1,7081	2,0595	2,4851	2,7874	3,0782	3,7251
26	0,1269	0,256	0,3896	0,5309	0,684	0,8557	1,0575	1,315	1,7056	2,0555	2,4786	2,7787	3,0669	3,7067
27	0,1268	0,2559	0,3894	0,5306	0,6837	0,8551	1,0567	1,3137	1,7033	2,0518	2,4727	2,7707	3,0565	3,6895
28	0,1268	0,2558	0,3893	0,5304	0,6834	0,8546	1,056	1,3125	1,7011	2,0484	2,4671	2,7633	3,047	3,6739
29	0,1268	0,2557	0,3892	0,5302	0,683	0,8542	1,0553	1,3114	1,6991	2,0452	2,462	2,7564	3,038	3,6595
30	0,1267	0,2556	0,389	0,53	0,6828	0,8538	1,0547	1,3104	1,6973	2,0423	2,4573	2,75	3,0298	3,646
31	0,1267	0,2555	0,3889	0,5298	0,6825	0,8534	1,0541	1,3095	1,6955	2,0395	2,4528	2,744	3,0221	3,6335
32	0,1267	0,2555	0,3888	0,5297	0,6822	0,853	1,0535	1,3086	1,6939	2,0369	2,4487	2,7385	3,0149	3,6218
33	0,1266	0,2554	0,3887	0,5295	0,682	0,8526	1,053	1,3077	1,6924	2,0345	2,4448	2,7333	3,0082	3,6109
34	0,1266	0,2553	0,3886	0,5294	0,6818	0,8523	1,0525	1,307	1,6909	2,0322	2,4411	2,7284	3,002	3,6007
35	0,1266	0,2553	0,3885	0,5292	0,6816	0,852	1,052	1,3062	1,6896	2,0301	2,4377	2,7238	2,9961	3,5911
36	0,1266	0,2552	0,3884	0,5291	0,6814	0,8517	1,0516	1,3055	1,6883	2,0281	2,4345	2,7195	2,9905	3,5821
37	0,1265	0,2552	0,3883	0,5289	0,6812	0,8514	1,0512	1,3049	1,6871	2,0262	2,4314	2,7154	2,9853	3,5737
38	0,1265	0,2551	0,3882	0,5288	0,681	0,8512	1,0508	1,3042	1,686	2,0244	2,4286	2,7116	2,9803	3,5657
39	0,1265	0,2551	0,3882	0,5287	0,6808	0,8509	1,0504	1,3036	1,6849	2,0227	2,4258	2,7079	2,9756	3,5581
40	0,1265	0,255	0,3881	0,5286	0,6807	0,8507	1,05	1,3031	1,6839	2,0211	2,4233	2,7045	2,9712	3,551
41	0,1264	0,255	0,388	0,5285	0,6805	0,8505	1,0497	1,3025	1,6829	2,0195	2,4208	2,7012	2,967	3,5443
42	0,1264	0,255	0,388	0,5284	0,6804	0,8503	1,0494	1,302	1,682	2,0181	2,4185	2,6981	2,963	3,5377
43	0,1264	0,2549	0,3879	0,5283	0,6802	0,8501	1,0491	1,3016	1,6811	2,0167	2,4163	2,6951	2,9592	3,5316
44	0,1264	0,2549	0,3878	0,5282	0,6801	0,8499	1,0488	1,3011	1,6802	2,0154	2,4141	2,6923	2,9555	3,5258
45	0,1264	0,2549	0,3878	0,5281	0,68	0,8497	1,0485	1,3007	1,6794	2,0141	2,4121	2,6896	2,9521	3,5203
46	0,1264	0,2548	0,3877	0,5281	0,6799	0,8495	1,0482	1,3002	1,6787	2,0129	2,4102	2,687	2,9488	3,5149
47	0,1263	0,2548	0,3877	0,528	0,6797	0,8493	1,048	1,2998	1,6779	2,0117	2,4083	2,6846	2,9456	3,5099
48	0,1263	0,2548	0,3876	0,5279	0,6796	0,8492	1,0478	1,2994	1,6772	2,0106	2,4066	2,6822	2,9426	3,505
49	0,1263	0,2547	0,3876	0,5278	0,6795	0,849	1,0475	1,2991	1,6766	2,0096	2,4049	2,68	2,9397	3,5005
50	0,1263	0,2547	0,3875	0,5278	0,6794	0,8489	1,0473	1,2987	1,6759	2,0086	2,4033	2,6778	2,937	3,496
60	0,1262	0,2545	0,3872	0,5272	0,6786	0,8477	1,0455	1,2958	1,6706	2,0003	2,3901	2,6603	2,9146	3,4602
70	0,1261	0,2543	0,3869	0,5268	0,678	0,8468	1,0442	1,2938	1,6669	1,9944	2,3808	2,6479	2,8987	3,435
80	0,1261	0,2542	0,3867	0,5265	0,6776	0,8461	1,0432	1,2922	1,6641	1,9901	2,3739	2,6387	2,887	3,4164
90	0,126	0,2541	0,3866	0,5263	0,6772	0,8456	1,0424	1,291	1,662	1,9867	2,3685	2,6316	2,8779	3,4019
100	0,126	0,254	0,3864	0,5261	0,677	0,8452	1,0418	1,2901	1,6602	1,984	2,3642	2,6259	2,8707	3,3905
110	0,126	0,254	0,3863	0,5259	0,6767	0,8449	1,0413	1,2893	1,6588	1,9818	2,3607	2,6213	2,8648	3,3811
120	0,1259	0,2539	0,3862	0,5258	0,6765	0,8446	1,0409	1,2886	1,6576	1,9799	2,3578	2,6174	2,8599	3,3734
130	0,1259	0,2539	0,3862	0,5257	0,6764	0,8444	1,0406	1,2881	1,6567	1,9784	2,3554	2,6142	2,8557	3,367
140	0,1259	0,2538	0,3861	0,5256	0,6762	0,8442	1,0403	1,2876	1,6558	1,9771	2,3533	2,6114	2,8522	3,3613
infini	0,1257	0,2533	0,3853	0,5244	0,6744	0,8416	1,0364	1,2816	1,6449	1,96	2,3264	2,5759	2,8072	3,2908

DDL : degré de liberté

ANNEXE 3 : LISTE DES FIGURES

Figure II.1 : mécanisme d'adsorption (1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface)	13
Figure II.2 : Différents types d'isothermes d'adsorption.....	15
Figure III.1 : Coupe longitudinale d'une datte	26
Figure III.2 : Coupe longitudinale d'un noyau de datte.	30
Figure IV.1 : Schéma du dispositif des expériences d'adsorption.....	37
Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage- Absorbance en fonction de la concentration des ions Fe^{2+} à la longueur d'onde 510 nm.....	39
Figure V.1 : Facteurs d'entrée et réponse	41
Figure V.2 : Niveau bas et niveau haut d'un facteur.....	41
Figure V.3 : Espace expérimental.....	42
Figure V.4 : Surface de réponse	42
Figure VI.1 : Détermination du pH_{pzc}	48
Figure VI.2 : Analyse par MEB de la PND	49
Figure VI.3 : Spectre IRTF de la poudre des noyaux de dattes	49
Figure VII.1 : Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption des ions Fe^{2+} sur la PND.....	51
Figure VII.2 : Effet du pH sur le rendement d'adsorption des ions Fe^{2+} sur la PND	52
Figure VII.3 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du Fe^{2+} par la PND.....	53
Figure VII.4 Effet de la température sur le rendement d'adsorption des ions Fe^{2+} par la PND.....	54
Figure VII.5 : Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption des ions Fe^{2+} par la PND.....	55
Figure VII.6 : Isotherme d'adsorption des ions Fe^{2+} sur la PND	56
Figure VII.7 : Tracé de la transformée linéaire de l'équation de Langmuir	57
Figure VII.8 : Tracé de la transformée linéaire de l'équation de Freundlich	57
Figure VII.9 : Tracé de la transformée linéaire de l'équation de Temkin	58
Figure VII.10 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre	59
Figure VII.11 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.....	60
Figure VII.12 : $\ln K_d = f(1/T)$ de l'adsorption des ions Fe^{2+} sur PND	61

Figure VIII.1 : Plan d'expériences de PB / Etude graphique des effets des facteurs de l'adsorption des ions Fe^{2+} sur la PND.	65
Figure VIII.2 : Représentation graphique des effets obtenus avec CCD des facteurs et interactions des résultats.....	69
Figure VIII.3 : Effet de la concentration initiale en métal et du pH (m =0.6 g).....	71
Figure VIII.4 : Effet de la concentration initiale en métal et de la masse de l'adsorbant (pH= 4).	71
Figure VIII.5 : Effet de la masse de l'adsorbant et du pH ([Mé]=60 mg/L).	71

ANNEXE 4 : LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Effets des métaux sur la santé humaine	4
Tableau I.2 : Effets des métaux sur l'environnement	5
Tableau I.3 : Caractérisation physique et chimique du fer	6
Tableau III.1 : Evolution du patrimoine phoenicole algérien (en millier d'arbres)	24
Tableau III.2 : Inventaire variétal (cultivar) dans les trois régions phoenicoles d'Algérie	25
Tableau III.3 : Répartition géographique du palmier dattier en Algérie.....	26
Tableau III.4 : Production des dattes par pays en 2005 (FAO 2005)	27
Tableau III.6 : Les variétés de date et leur localisation	28
Tableau III.7 : Composition biochimique des noyaux des dattes Irakiennes.....	30
Tableau IV.1 : Absorbance de 2 solutions d'ions Fe^{++} en fonction de λ (nm).....	39
Tableau V.I : Matrice de Plackett et Burman (5 facteurs).....	43
Tableau V.II : Matrice d'un plan composite à trois facteurs	46
Tableau VI.1 : Teneur en eau- Teneur en huile - Indice d'iode dattes	47
Tableau VI.2 : Résultat d'analyse granulométrique de la (PND).....	47
Tableau VI.3 : Pics et bandes caractéristiques du spectre IRTF de la poudre des noyaux de date	50
Tableau VII.1 : Paramètres des modèles étudiés et coefficients de détermination.	58
Tableau VII.2 : Paramètres des modèles cinétiques étudiés.....	60
Tableau VII.3 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions Fe^{2+}	61
Tableau VIII.1 : facteurs étudiés et domaines de variation.....	63
Tableau VIII.2 : Résultats expérimentaux obtenus avec le plan d'expériences de PB de l'adsorption des ions Fe^{2+} par la PND.....	64
Tableau VIII.3 : Analyse statistique des résultats expérimentaux obtenus avec le plan d'expériences de PB de l'adsorption des ions Fe^{2+} par la PND	64
Tableau VIII.4 : Facteurs étudiés et domaines de variation	66
Tableau VIII.5 : Plan d'expérimentation et résultats obtenus avec le CCD.	67
Tableau VIII.6 : Analyse statistique des résultats expérimentaux obtenus avec le CCD.	68
Tableau VIII.7 : Valeurs optimales des variables indépendantes et des rendements d'adsorption.....	70

RESUME

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la recherche d'adsorbants, efficaces et moins coûteux. Nous nous sommes intéressés à un résidu naturel lignocellulosique en l'occurrence les noyaux des dattes (ND) de palmier dattier. L'efficacité de ce matériau est testée en utilisant les ions de fer (Fe^{2+}). Les différents paramètres influençant l'adsorption (temps de contact, masse de l'adsorbant, température, pH et concentration initiale de la solution) ont été étudiés. L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du fer sur les ND. Le processus d'adsorption sur les ND est spontané et endothermique. Dans cette étude, la méthodologie des surfaces de réponses a été utilisée pour étudier l'adsorption en batch du fer sur les ND.

Mots-clés: adsorption, ions fer, Noyaux de dattes, méthodologie des surfaces de réponse, modélisation.

ABSTRACT

This work registered under a research of adsorbent, effective and less expensive. We are interested to lignocellulosic natural residue as it happens at date stones (DS) of palm tree. The effectiveness of this material is tested using the iron ions (Fe^{2+}). The various parameters influencing the adsorption (contact time, mass of the adsorbent, temperature, pH and initial concentration of the solution) were studied. The study of adsorption isotherms showed that the model of Langmuir better describes adsorption of iron ions (Fe) on DS. The adsorption process on DS is spontaneous and endothermic. In this study, the response surface methodology was used to study the adsorption in batch of iron on the DS.

Keywords: adsorption, iron ions, nuclei of dates, response surface methodology, modeling.