

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de recherche : *Sciences des Matériaux*

Structure de Recherche : *Nanostructures, Génie des Procédés et Environnement*

Discipline : *Chimie*

Spécialité : *Chimie physique*

Présentée et soutenue le : (12/10/2019) par :

Fatima Ezzahra ENNOUKH

Valorisation d'Arganier (Huile et feuilles)
Modélisation et optimisation d'adsorption des ions Cr (VI)
sur les feuilles d'Arganier

JURY

<i>Ahmed BOUHAOUSS</i>	<i>PES</i>	Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat.	<i>Président</i>
<i>Abderrahman NOUNAH</i>	<i>PES</i>	Ecole Supérieure de Technologie de Salé, Université Mohammed V-Rabat.	<i>Rapporteur / examinateur</i>
<i>Mohamed. KHADDOR</i>	<i>PES</i>	Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, Université Abdelmalek Essaadi.	<i>Rapporteur / examinateur</i>
<i>Ratiba BOUSSEN</i>	<i>PES</i>	Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat.	<i>Rapporteuse / examinatrice</i>
<i>Rahma. BCHITOU</i>	<i>PES</i>	Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat.	<i>Directrice de thèse</i>

Année Universitaire : 2019/2020

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

DEDICACES

Je dédie ce travail

A toi maman

*En témoignage de mon affection et reconnaissance pour tout
ce que tu as fait pour moi
Sans toi je ne serais jamais arrivée à bon port
Je te remercie du fond de mon coeur pour ton soutien, ton
sacrifice et ton amour inconditionnel*

A l'âme de mon père

A mes frères

A ma famille

A mes professeurs

A mes amis

*A ceux que j'aime et à ceux qui m'ont supportée directement
ou indirectement*

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Nanostructures, Génie des procédés et Environnement à la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction du Professeur **Rahma BCHITOU**.*

*Je tiens à témoigner ma grande reconnaissance à Madame **Rahma BCHITOU** Professeur à la faculté des sciences de Rabat pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant de m'encadrer et de diriger cette thèse tout au long de ces années de recherche. Je la remercie avec grande amitié pour ses encouragements, sa disponibilité et sa confiance qu'elle m'a accordé malgré toutes mes difficultés rencontrées.*

*Mes vifs remerciements s'adressent au Professeur **Ahmed BOUHAOUSS** responsable de l'équipe Nanostructures, Génie des procédés et Environnement à la faculté des sciences de Rabat d'avoir honoré de présider le jury de cette thèse.*

*Mes remerciements vont également au Professeur **Abderrahman NOUNAH** Directeur de l'Ecole Supérieure de Technologie de Salé en acceptant d'être rapporteur et de faire partie des membres du jury de ce travail.*

*Je remercie vivement aussi Monsieur **Mohamed KHADDOR** Professeur à la faculté des Sciences et Techniques de Tanger d'être rapporteur et membre de jury de cette thèse.*

*J'exprime ma gratitude à Madame **Ratiba BOUSSEN**, Professeur à la Faculté des Sciences Rabat, qui me fait l'honneur d'avoir accepté d'être rapporteure et de faire partie du jury de cette thèse de cette thèse. Qu'elle trouve l'expression de ma haute considération.*

*Mes remerciements vont aussi particulièrement à Madame **Hanae OUADDARI** Ingénieur au sein du Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST), pour son accueil et le partage de son expertise au quotidien. Elle fut d'une aide précieuse dans les moments les plus délicats.*

RESUME

L'objectif de cette thèse consiste à proposer une approche modélisée de l'évaluation des produits de l'arganier qui porte plus spécifiquement sur l'huile et les feuilles. La première partie de ce travail est consacrée à la caractérisation des échantillons et à l'étude de l'effet des méthodes d'extraction de deux types d'huiles d'argan, alimentaire et cosmétique, en choisissant comme critère la teneur en métaux. Ainsi, les caractéristiques physico-chimiques et les indices de qualité de l'ensemble des échantillons des différentes régions du Maroc ont enregistré de faibles variations en fonction du mode d'extraction et de l'origine géographique par rapport à la norme marocaine de l'huile d'argan. Ceci a permis de conclure que les teneurs en éléments diététiques de l'huile d'argan sont presque similaires quel que soit la méthode.

Par ailleurs, la détermination expérimentale des courbes de sorption des feuilles à différentes températures a été réalisée par la méthode gravimétrique statique. Les résultats ont montré que les courbes de sorption sont de type II et que le modèle de *Peleg* s'est avéré le meilleur ajustement des données. Ensuite, les feuilles d'arganier ont été utilisées comme adsorbants des ions Cr (VI) et que le processus dépend des paramètres physico-chimiques les plus influents tels que le temps de contact, le pH, la dose de l'adsorbant et la concentration initiale du polluant. La modélisation des données expérimentales a montré que le modèle du second ordre décrit les cinétiques d'adsorption et que les isothermes d'adsorption sont en accord avec le modèle de Freundlich. L'ensemble des résultats a montré que les feuilles d'Arganier peuvent être considérées comme un biomatériau d'élimination des ions Cr (VI) des effluents liquides.

Mots-clés : Huile d'argan, Mode d'extraction, Feuilles d'arganier, Isothermes de sorption, Adsorption, Cr (VI), Modélisation, Optimisation

ABSTRACT

The objective of this thesis is to propose a modeled approach to the evaluation of argan products that focuses more specifically on oil and leaves. The first part of this work is devoted to the characterization of the samples and to the study of the effect of the extraction methods of two types of argan oils, food and cosmetics, by choosing as a criterion the content of metals. Thus, the physicochemical characteristics and the quality indices of all the samples of the different regions of Morocco recorded small variations according to the mode of extraction and the geographical origin compared to the Moroccan norm of the Argan Oil. This led to the conclusion that the dietary content of argan oil is almost similar regardless of the method.

In addition, the experimental determination of the sorption curves of leaves at different temperatures was carried out by the static gravimetric method. The results showed that the sorption curves are of type II and that the *Peleg* model proved to be the best fit of the data. Then, the argan leaves were used as Cr (VI) ion adsorbents and the process depends on the most influential physicochemical parameters such as contact time, pH, adsorbent dose and pollutant initial concentration. Modeling of the experimental data has shown that the second-order model describes the adsorption kinetics and that the adsorption isotherms are in agreement with the Freundlich model. The overall results showed that Argan leaves can be considered as a biomaterial for the removal of Cr (VI) ions from liquid effluents.

Keywords : *Argan oil, Extraction method, Argan leaves, Sorption isotherms, Adsorption, Cr (VI), Modeling, Optimization.*

LISTE DES PUBLICATIONS

- 1- F. Ennoukh, R. Bchitou, D. Chafik, Faez Mohammed et A. Bouhaouss.** Application of Design of Experiments Box-Behnken to improve the growth of the Argan tree in Morocco. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7 (7) (2016), 2534-2540.
- 2- Fatima Ezzahra Ennoukh, Rahma Bchitou, Faez Mohammed, Dominique Guillaume, Hicham Harhar et Ahmed Bouhaouss.** Study of the effects of extraction methods on Argan oil quality through its metal content. *Industrial Crops & Products* 109 (2017),182–184.
- 3- F. Ennoukh, L. Brini, D. Chafik, A. Bouhaouss, R. Bchitou.** Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using *Argania spinosa* leaves, *Desalination and Water Treatment*, 151 (2019), 273-279.
- 4- F. Ennoukh, R. Bchitou et A. Bouhaouss.** Moisture sorption isotherms and net isosteric heat of sorption for argan leaves (*Argania spinosa* (L) Skeels). (En cours)

LISTE DES COMMUNICATIONS

Communication par affiche :

- 1- F. ENNOUKH, R. Bchitou et A. Bouhaouss.** Caractérisation des métaux lourds dans les différentes parties de l'arganier par une étude chimométrique. The 6th International Meeting on Chemometrics, Quality and Molecular Chemistry » (*RICCQCM-6*), du 21 et 23 Avril 2016 à Béni Mellal, Maroc.
- 2- F. ENNOUKH, R. Bchitou et A. Bouhaouss.** Contribution au transfert des métaux lourds dans l'arganier. 10^{ème} Congrès Francophone de Génie des procédés CFGP, du 27 au 29 Avril 2016 à Safi, Maroc.

3- R. BCHITOU, F. ENNOUKH. Influence of micropolluants in soil and different parts of the argan tree. 9th European Conference on Pesticides and Related Organic Micropolluants in the Environnement & 15th Symposium Chemistry and fate of Modern Pesticides, du 4 au 7 October 2016 à Santiago de Compostela, Spain.

4- F. ENNOUKH, R. BCHITOU et A. BOUHAOUSS. Studying the dietary elements content in argan oil extrated by different methods. 4^{ème} Congrès International sur l'Arganier, du 20 au 22 November 2017 à Agadir, Maroc.

5- F. ENNOUKH, R. BCHITOU et A. BOUHAOUSS. Study of some heavy metals content in argan tree. 4^{ème} Congrès International sur l'Arganier, du 20 au 22 November 2017 à Agadir, Maroc.

6- F. ENNOUKH, R. BCHITOU et A. BOUHAOUSS. Application de plan d'expériences Box-Behnken pour l'amélioration de la croissance de l'arganier au Maroc. 19^{ème} congrès annuel de chimométrie, du 29 au 31 janvier 2018 à Paris, France.

Communication orale :

7- F. ENNOUKH, R. BCHITOU et A. BOUHAOUSS. Effet de la méthode d'extraction de l'huile d'argan à travers la détermination de sa composition en métaux. Colloque International des Jeunes Chercheurs, du 28 au 19 Décembre 2017 à Tétouan, Maroc.

LISTE DES TABLEAUX ET DES FIGURES

Chapitre I

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification botanique de l'arganier

Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'argan

Tableau I.3 : Triglycérides de l'huile d'argan.

Tableau I.4 : Pourcentage des acides gras dans l'huile d'argan.

Tableau I.5 : Composition en stérols de l'huile d'argan.

Tableau I.6 : Composés phénoliques quantifiés de l'huile d'argan.

Tableau I.7 : Classification des oligo-éléments et des contaminants stricts chez l'homme et chez les plantes supérieures.

Tableau I.8 : Concentration maximale de certains éléments métalliques dans l'huile d'argan.

Tableau I.9 : Composition des feuilles.

Tableau I.10 : Composition (en g/kg) en éléments minéraux des feuilles.

Tableau I.11 : Composition en acides gras des lipides des feuilles.

Tableau I.12 : Composition chimique de l'huile essentielle des feuilles.

Liste des figures

Figure I.1 : Carte de répartition de l'arganeraie.

Figure I.2 : Répartition de la surface de l'écosystème arganeraie par province.

Figure I.3 : Description botanique d'*Argania spinosa* L. Skeels.

Figure I.4 : Etapes d'extraction artisanale de l'huile d'argan.

Figure I.5 : Machines utilisées pour l'extraction par presse mécanique de l'huile d'argan

Figure I.6 : Structure du squalène.

Figure I.7 : Structure des tocophérols.

Figure I.8 : Composés flavonoïdiques isolés à partir des feuilles de l'arganier.

Figure I.9 : Représentation graphique de l'activité de l'eau.

Figure I.10 : Isothermes d'adsorption - désorption.

Figure I.11 : Forme générale des isothermes.

Figure I.12 : Classification des isothermes d'adsorption liquide-solide selon leur allure.

Chapitre II

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Données physico-chimiques de classification des huiles d'argan selon les normes marocaines.

Tableau II.2 : Paramètres physico-chimiques de l'huile d'argan alimentaire.

Tableau II.3 : Paramètres physico-chimiques de l'huile d'argan cosmétique.

Tableau II.4 : Estimation des concentrations en (mg/L) des métaux et oligoéléments dans les huiles alimentaires.

Tableau II.5 : Estimation des concentrations en (mg/L) des métaux et oligoéléments dans les huiles cosmétiques.

Tableau II.6 : Résultat de l'analyse de variance à un facteur (méthode d'extraction) (F-Test) pour les huiles alimentaires et cosmétique.

Tableau II.7 : Matrice de corrélation des métaux analysés dans l'huile d'argan alimentaire.

Tableau II.8 : Matrice de corrélation des métaux analysés dans l'huile d'argan cosmétique.

Liste des figures

Figure II.1 : Zones du Maroc à partir desquelles des fruits d'argan ont été récoltés.

Figure II.2 : Acidité des huiles d'argan alimentaire en fonction de l'origine géographique et du mode d'extraction

Figure II.3 : Acidité des huiles d'argan cosmétique en fonction de l'origine géographique et du mode d'extraction.

Figure II.4 : Indice de peroxyde des huiles d'argan alimentaire en fonction de l'origine géographique et du mode d'extraction.

Figure II.5 : Indice de peroxyde des huiles d'argan cosmétique en fonction de l'origine géographique et du mode d'extraction

Figure II.6 : Extinction spécifique (E232) des huiles d'argan alimentaire en fonction de l'origine

Figure II.7 : Extinction spécifique (E232) des huiles d'argan alimentaire en fonction de l'origine géographique et du mode d'extraction.

Figure II.8 : Extinction spécifique (E270) des huiles d'argan alimentaire en fonction de l'origine géographique et du mode d'extraction.

Figure II.9 : Extinction spécifique (E270) des huiles d'argan Cosmétique en fonction de l'origine géographique et du mode d'extraction.

Figure II.10 : Représentation des différentes concentrations en (mg/L) des métaux et oligoéléments dans l'huile alimentaire selon la méthode d'extraction et selon la région de provenance.

Figure II.11 : Représentation des différentes concentrations en (mg/L) des métaux et oligoéléments dans l'huile cosmétique selon la méthode d'extraction et selon la région de provenance.

Figure II.12 : Cercle de corrélation de l'ACP montrant les relations entre les éléments analysés dans l'huile alimentaire.

Figure II.13 : Cercle de corrélation de l'ACP montrant les relations entre les éléments analysés dans l'huile cosmétique.

Chapitre III

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Valeurs de l'activité de l'eau des solutions salines en fonction de la température.

Tableau III.2 : Teneur en eau d'équilibre d'adsorption de feuilles d'arganier.

Tableau III.3 : Teneur en eau d'équilibre de désorption de feuilles d'arganier.

Tableau III.4 : Modèles mathématiques pour le lissage des isothermes de sorption.

Tableau III.5 : Modèles mathématiques pour le lissage des isothermes de sorption.

Liste des figures

Figure III.1 : Dispositif expérimental utilisé pour la détermination des isothermes de sorption des feuilles d'arganier.

Figure III.2 : Courbes expérimentales d'adsorption à différentes températures des feuilles d'arganier.

Figure III.3 : Résultats du lissage des isothermes de sorption des feuilles d'arganier.

Figure III.4 : Hystérésis des feuilles d'arganier à 30°C.

Figure III.5 : Hystérésis des feuilles d'arganier à 40°C.

Figure III.6 : Hystérésis des feuilles d'arganier à 50°C.

Figure III.7 : Isothermes de désorption par le modèle de Peleg

Figure III.8 : Isothermes d'adsorption par le modèle de Peleg.

Figure III.9 : Isostères de désorption pour les feuilles d'arganier.

Figure III.10 : Isostères d'adsorption pour feuilles d'arganier.

Figure III.11 : Chaleur isostérique nette de sorption des feuilles d'arganier.

Chapitre IV

Liste des tableaux

Tableau IV.1 : Résultats de l'analyse élémentaire par fluorescence X (RFX).

Tableau IV.2 : Attributions et positions des bandes infrarouges de la poudre des feuilles d'arganier avant et après l'adsorption du Cr (VI).

Tableau IV.3 : Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimums et maximum.

Tableau IV.4: Matrice d'expérience des effets et interaction des paramètres.

Tableau IV.5 : Estimation des coefficients et leurs significations.

Tableau IV.6 : Analyse de la variance de régression pour la réponse.

Tableau IV.7 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées à partir du modèle.

Tableau IV.8 : Paramètres cinétiques du pseudo- premier ordre.

Tableau IV.9 : Paramètres cinétiques du pseudo-second ordre.

Tableau IV.10 : Paramètres de Langmuir.

Tableau IV.11 : Paramètres de Freundlich.

Tableau IV.12: Paramètres de Temkin.

Tableau IV.13 : Capacité d'adsorption maximale du Cr (VI) chez la poudre des feuilles d'argan comparée à d'autres matériaux.

Liste des figures

Figure IV.1 : Spectres infrarouges de la poudre des feuilles d'arganier avant et après l'adsorption du Cr (VI).

Figure IV.2 : Morphologie de la surface de la poudre des feuilles d'arganier.

Figure IV.3 : Variations $\Delta\text{pH} = f(\text{pHi})$ de l'adsorbant.

Figure IV.4 : Variation de la quantité adsorbée du Cr (VI) en fonction du temps.

Figure IV.5 : Variation de la quantité adsorbée du Cr (VI) en fonction du pH.

Figure IV.6 : Spéciation du Cr (VI) dans les solutions aqueuses en fonction du pH.

Figure IV.7 : Variation de la capacité d'adsorption du Cr (VI) en fonction de la concentration initiale de l'adsorbant.

Figure IV.8 : Variation de la capacité d'adsorption du Cr (VI) en fonction de la masse d'adsorbant

Figure IV.9 : Effets des facteurs sur la capacité Q_e .

Figure IV.10 : Effet de chaque paramètres et interactions entre eux.

Figure IV.11 : Cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption du Cr (VI) par la poudre des feuilles d'arganier.

Figure IV.12 : Cinétique du second ordre d'adsorption du Cr (VI) par la poudre des feuilles d'arganier.

Figure IV.13 : Isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur la poudre des feuilles d'arganier selon le modèle de Langmuir.

Figure IV.14 : Isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur la poudre des feuilles d'arganier selon le modèle de Freundlich.

Figure IV.15 : Isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur la poudre des feuilles d'arganier selon le modèle de Temkin.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Généralités sur l'arganier	8
I.1.1 Aspect historique	8
I.1.2 Aspect géographique	8
I.1.3 Description de l'arganier	9
I.2 Huile d'argan	12
I.2.1 Procédés d'extraction d'huile d'argan	12
I.2.1.1 Procédé d'extraction artisanale	12
I.2.1.2 Procédé d'extraction par la presse mécanique	14
I.2.1.3 Procédés d'extraction industrielle	15
I.2.1.3.1 Extraction par solvant organique.....	15
I.2.1.3.2 Huile d'argan enrichie	15
I.2.2 Etude analytique de l'huile d'argan.....	16
I.2.2.1 Caractéristiques physico-chimiques	16
I.2.2.2 Composition chimique.....	16
I.2.2.2.1 Fraction glycérique.....	17
I.2.2.2.2 Insaponifiable	18
I.2.3 Vertus de l'huile d'argan	25
I.2.3.1 Huile alimentaire	26
I.2.3.2 Huile cosmétique	26
I.3 Feuilles d'arganier	27
I.3.1 Composition chimique des feuilles d'arganier.....	27
I.3.2 Extrait des feuilles d'arganier.....	28
I.3.2.1 Extrait lipidique	28
I.3.2.2 Huile essentielle.....	29
I.3.2.3 Composés volatils.....	31

SOMMAIRE

I.3.2.4 Polyphénols	31
I.3.3 Utilisations des feuilles d'arganier	32
I.4 Concepts généraux sur les isothermes de sorption de l'eau	32
I.4.1 Hygroscopicité.....	32
I.4.2 Activité de l'eau dans un produit	32
I.4.3 Teneur en eau.....	33
I.4.4 Isothermes de sorption.....	34
I.4.4.1 Hystérésis.....	35
I.4.4.2 Forme générale des isothermes	35
I.5 Généralités sur l'adsorption des métaux	36
I.5.1 Cas du chrome	37
I.5.1.1 Toxicité du chrome.....	38
I.5.1.2 Procédé d'élimination du chrome.....	38
I.5.2 Adsorption	38
I.5.2.1 Cinétiques d'adsorption.....	39
I.5.2.2 Isothermes d'adsorption.....	40
I.5.2.2.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	40
I.6 Conclusion	42

CHPITRE II : ETUDE D'IMPACT DE LA METHODE D'EXTRACTION DE L'HUILE D'ARGAN A TRAVERS LA DETERMINATION DE SA COMPOSITION EN METAUX

II.1 Introduction	43
II.2 Matériel et méthodes	43
II.2.1 Matériel végétal.....	43
II.2.2 Méthode d'extraction de l'huile d'argan	44
II.2.2.1 Extraction traditionnelle.....	44
II.2.2.2 Extraction par presse.....	45
II.2.2.3 Extraction par solvant	45
II.2.3 Méthodes analytiques.....	45

II.2.3.1 Acidité.....	45
II.2.3.2 Indice de peroxyde (Ip).....	46
II.2.3.3 Etude spectrophotométrique en UV-Visible.....	47
II.2.3.4 Dosage des métaux.....	47
II.2.4 Analyse statistique	49
II.3 Résultats et discussions	49
II.3.1 Détermination des caractéristiques physico-chimiques.....	49
II.3.1.1 Acidité.....	50
II.3.1.2 Indice de peroxyde	52
II.3.1.3 Extinction spécifique en UV	54
II.3.1.3.1 Extinction spécifique E232.....	54
II.3.1.3.2 Extinction spécifique K270	56
II.3.2 Evaluation des teneurs globales en des minéraux et oligoéléments	57
II.3.2.1 Analyse en composantes principales (ACP).....	62
II.3.2.1.1 Analyse de l'huile d'argan alimentaire par ACP	62
II.3.2.1.2 Analyse de l'huile d'argan cosmétique par ACP.....	64
II.4 Conclusion	66

***CHAPITRE III : EUDE EXPERIMENTALE DE SORPTION DES
FEUILLES D'ARGANIER***

III.1 Introduction.....	68
III.2 Matériel et mode opératoire.....	69
III.2.1 Matériel végétal	69
III.2.2 Dispositif expérimental.....	69
III.3 Résultats et discussion	71
III.3.1 Isothermes de sorption des feuilles d'arganier	72
III.3.2 Hystérésis.....	74
III.3.3 Modélisation des courbes de sorption	76
III.3.4 Détermination de la chaleur isostérique de sorption	80
III.4 Conclusion.....	84

**CHAPITRE IV : VALORISATION DES FEUILLES D'ARGANIER POUR
L'ÉLIMINATION DU Cr (VI) PAR ADSORPTION**

IV.1 Introduction	85
IV.2 Matériels et méthodes	85
IV.2.1 Préparation de l'adsorbant.....	85
IV.2.2 Préparation de l'adsorbat.....	86
IV.2.3 Protocole expérimental.....	86
IV.3 Résultats et discussions	86
IV.3.1 Caractérisation d'adsorbant.....	86
IV.3.1.1 Analyse par fluorescence.....	87
IV.3.1.2 Etude par spectroscopie infrarouge	88
IV.3.1.3 Etude par microscope électronique à balayage	90
IV.3.1.4 Détermination du pH de point de charge zero (pHpzc)	91
IV.3.2 Etude de l'élimination du Cr (VI) par adsorption sur les feuilles d'arganier.	92
IV.3.2.1 Temps de contact.....	92
IV.3.2.2 Paramètres affectant l'adsorption.....	94
IV.3.2.2.1 Influence du pH	94
IV.3.2.2.2 Etude de l'effet de la concentration initiale du Cr (VI)	97
IV.3.2.2.3 Etude de l'effet de la masse de l'adsorbant.....	98
IV.3.2.3 Etude de l'effet et des interactions des paramètres par un plan d'expérience.....	99
IV.3.2.3.1 Plan factoriel complet à deux niveaux	100
IV.3.2.3.2 Domaine expérimental	100
IV.3.2.3.3 Matrice d'expérience	101
IV.3.2.3.4 Détermination des effets significatifs et des coefficients du modèle	102
IV.3.2.3.5 Validation statistique du modèle postulé	105
IV.3.2.4 Etude cinétique d'adsorption du Cr (VI).....	106
IV.3.2.4.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	106
IV.3.2.4.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre.....	108

SOMMAIRE

IV.3.2.5 Etudes des isothermes d'adsorption du Cr (VI)	110
IV.3.2.5.1 Modèle de Langmuir	110
IV.3.2.5.2 Modèle de Freundlich.....	112
IV.3.2.5.3 Modèle de Temkin.....	113
IV.3.2.6 Etude Comparative	115
IV.4 Conclusion.....	117
<i>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</i>	119
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</i>	122
<i>ANNEXES.....</i>	144

INTRODUCTION GENERALE

Entre terre désertique et mer atlantique se trouvent des milliers d'arganiers au Maroc. Cet arbre endémique occupe une place importante dans le patrimoine forestier marocain. Cette espèce se caractérise par une adaptation et une tolérance accrue aux stress environnementaux.

En effet, l'arganier présente un intérêt de plus en plus accru surtout de son rôle socio-économique capital dans la vie rurale. Ainsi, ses fruits sont à l'origine de l'huile d'argan qui fait l'objet de transactions commerciales annuelles sur le marché national et international.

La valorisation de l'huile d'argan, comme produit cosmétique diététique confère à cette essence, une notoriété internationale. Devant les multiples vertus de l'arganier, cette essence mérite encore plus de recherches scientifiques pour mieux comprendre les différents aspects diététiques, biologiques et écologiques tout en contrôlant sa caractéristique physico-chimique pour pouvoir mieux la valoriser.

Comme l'arganier produit, en plus de son huile d'argan, des coproduits de l'extraction, des feuilles et des bois, sa valorisation est devenue une nécessité pour améliorer sa rentabilité. C'est dans ce cadre que s'inscrit le présent travail de thèse, qui a pour objectif ultime la contribution à valoriser les produits de l'arganier au profit des communautés rurales pour qu'elles soient encore plus motivées à protéger cette richesse. Notre recherche se décline en deux volets, le premier est consacré à l'huile d'argan qui est le produit principal de l'arganier, tout en étudiant l'effet des méthodes d'extraction ainsi que de la détermination des propriétés physico-chimiques. Le deuxième volet est dédié à la valorisation des feuilles d'arganier qui constituent une source de nourriture équilibrée du bétail et utilisées en cosmétique comme élément de valorisation supplémentaire.

En premier temps, nous nous sommes intéressés à la détermination expérimentale des courbes de sorption des feuilles. Ensuite, à tester leur performance à l'adsorption des métaux lourds en solution aqueuse.

L'organisation de ce manuscrit est scindée en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique est focalisée en décrivant l'arganier, les différents procédés d'extraction de l'huile d'argan, sa composition chimique et ses bienfaits nutritionnels, cosmétiques, médicaux et thérapeutiques. Ainsi la description des feuilles d'arganier et de leur composition est également abordée. Enfin, une généralité sur les isothermes de sorption, les métaux lourds et les phénomènes d'adsorption a été présentés.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude d'impact de la méthode d'extraction de l'huile d'argan à travers la détermination de sa composition en métaux.

Dans le troisième chapitre, la détermination expérimentale des isothermes de sorption des feuilles d'arganier a été faite.

Le quatrième chapitre est destiné à la valorisation des feuilles d'arganier pour l'élimination du Cr (VI).

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale dans laquelle nous soulignons les différents résultats recueillis dans ce travail et les perspectives qu'ils ouvrent.

CHAPITRE I :
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Généralités sur l'arganier

I.1.1 Aspect historique

Les premières données sur l'arganier ont été citées par les géographes et les savants arabes qui étudièrent plus particulièrement la région du Maghreb, tels Al-Bekri (XI ème siècle) et Chérif Al-Idrissi (XII ème siècle). L'une des plus anciennes mentions de l'arganier et du mode d'obtention artisanal de l'huile est celle du médecin andalous Dya Aldin Ibn Al Baytar (XII ème siècle) dans son ouvrage « Traité des simples » [1,2].

I.1.2 Aspect géographique

L'arganier est un arbre endémique du Maroc, représentant la famille des Sapotacées. Il est localisé principalement dans les zones arides et semi-arides du Sud-Ouest marocain, où il s'étend sur une superficie de 828 000 ha [3]. Son aire géographique principale s'étend entre les embouchures de l'oued Tensift au nord, jusqu'à celle de l'oued Drâa au sud au sud (Fig.I.1). Il s'étale ainsi dans une grande partie de la plaine du Souss, sur le versant sud du Haut Atlas et sur le versant nord de l'anti-Atlas jusqu'au massif de Jbel Siroua à l'Est [4].

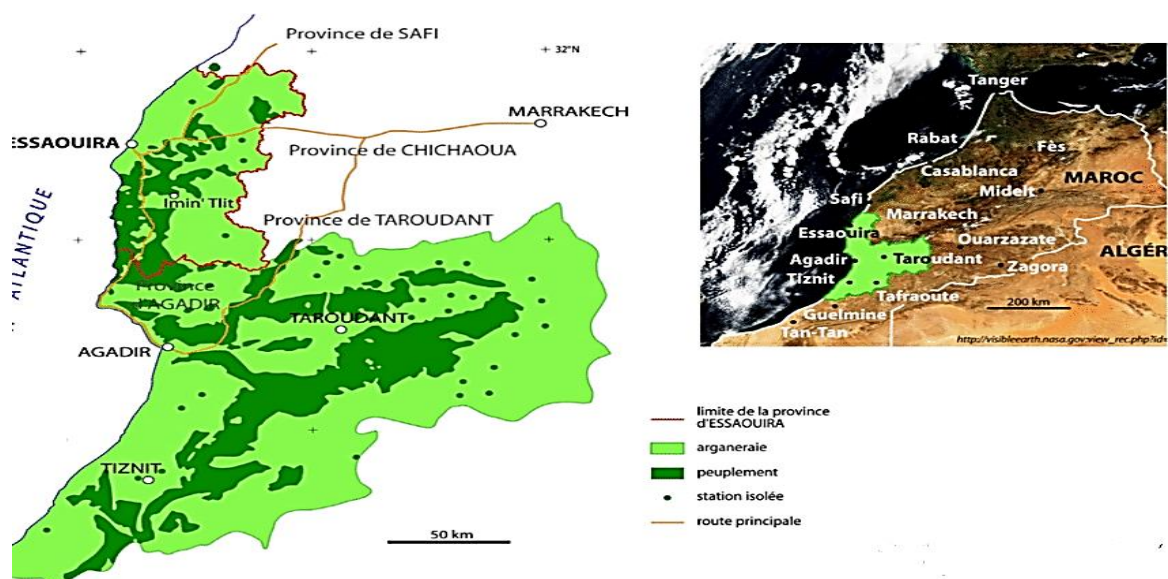


Figure I.1 : Carte de répartition de l'arganeraie [5].

Sur le plan administratif, l'arganeraie englobe les communes rurales et urbaines réparties entre Taroudant, Essaouira, Tiznit, Agadir-Ida outanane, Inezgane-Ait Melloul, Chtouka ait Baha, Safi, Chichaoua et Guelmim. La plus grande proportion des forêts d'arganiers se concentre entre Agadir et Taroudant. En effet, la figure I.2 montre cette zone cumule à elle seule 67 % de la surface de cet écosystème.

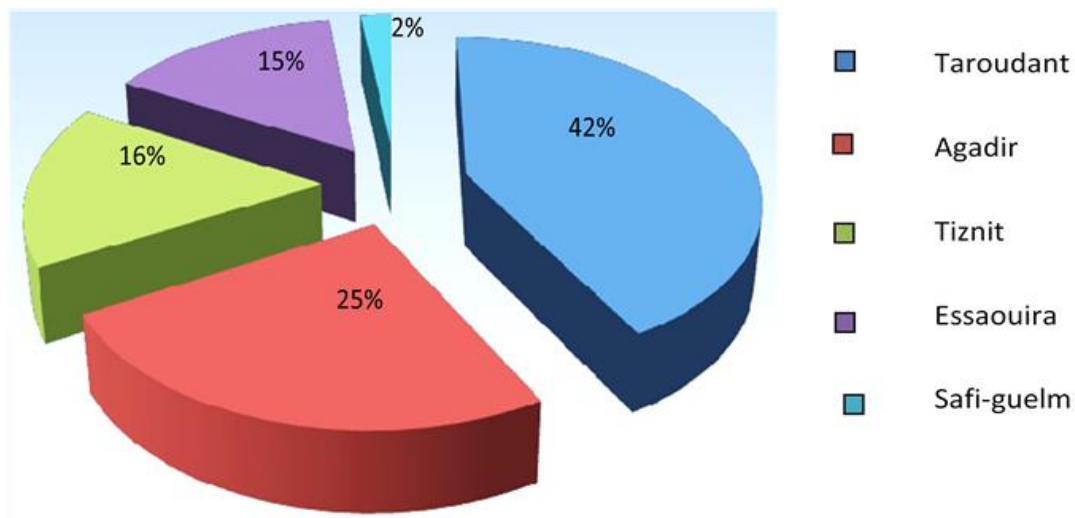


Figure I.2 : Répartition de la surface de l'écosystème arganeraie par province.

I.1.3 Description de l'arganier

L'Arganier (*Argania spinosa* (L.) Skeels), appartient à la famille des Sapotacées composée de 600 espèces et 40 genres. Il est la seule espèce du genre *Argania*. Il est communément connu sous le nom vernaculaire de « targante » pour le singulier, et « argan » et « targanine » pour le pluriel. L'argan désigne l'huile extraite des fruits de l'arbre. Sa classification botanique est donnée sur le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Classification botanique de l'arganier

Nom	<i>Argania spinosa</i> (L). (skeels)
Embranchement	Phanérogames
Sous-embranchement	Angiospermes
Classe	Dicotylédones
Sous-classe	Gamopétales
Ordre	Ebenales
Famille	Sapotacées
Genre	<i>Argania</i>
Espèce	<i>Spinosa</i>

Supposé comme un arbre oléagineux presque unique au Maroc, l'arganier est un arbre épineux d'où le nom « *Spinosa* », et qui a une taille moyenne pouvant atteindre 7 à 10 mètres de haut [6,7]. Sa cime est large, étalée, dense et ronde. Le tronc très vigoureux et court avec une grande couronne, et l'écorce rugueuse craquelée en « peau de serpent », permettent aux chèvres de grimper dans la couronne pour brouter les feuilles et les fruits. Le bois étant dur est utilisée comme combustible. La figure I.3 montre la description de l'arganier.



Figure I.3 : Description botanique d'Argania spinosa (L). Skeels.

Les feuilles alternes, souvent réunies en fascicules, entières lancéolées, généralement longues de 2 à 3 cm, de couleur vert sombre à la face supérieure, plus claire en dessous, glabres, avec une nervure médiane très nette et des nervures latérales très fines et ramifiées. Les feuilles d'arganier sont sub-persistantes même en période de sécheresse.

Les fleurs de l'arganier sont hermaphrodites, constituée en glomérules localisés au niveau des nœuds et à l'aisselle des feuilles et pouvant être composés de 15 fleurs et plus. La floraison a lieu en mai-juin et conduit à des fruits qui deviennent matures vers septembre [8].

Le fruit de l'arganier est une drupe dont la couleur à maturité évolue vers le jaune ou le rouge. Sa forme a des dimensions variables selon les arbres. La maturité des fruits s'étend du début de l'été jusqu'au début de l'automne. Il est formé d'un péricarpe charnu (ou pulpe) qui couvre un noyau très dur (ou noix), représentant environ un quart du poids du fruit frais [2]. C'est à partir de cette amande que l'huile d'argan est extraite, ce qui donne une huile comestible et un tourteau.

Les racine de l'arganier peut descendre à des grandes profondeurs (30 m de profondeur), il peut être même traçant dans les substrats rocheux, ce qui lui permet de profiter de faibles quantités d'eau de pluie [9].

L'arganier est probablement l'espèce la plus authentique avec la meilleure adaptabilité à son habitat. Elle pousse bien, sur des schistes, des quartzites, des roches calcaires, que sur des alluvions et des sols salés [10]. Il s'agit d'un arbre à longue durée de vie, vivant normalement d'environ 125 à 150 ans, mais peut même atteindre 250 à 400 ans. L'arganier supporte des températures allant de 3 à 50°C, et se contente d'une pluviométrie très faible. De plus, en cas de sécheresse, l'arbre peut ralentir son taux métabolique et déposer ses feuilles en tout ou en partie, pour réduire la transpiration. Lorsque l'eau est à nouveau

disponible, elle peut rapidement récupérer le feuillage, en retrouvant son métabolisme normal [11].

I.2 Huile d'argan

L'huile d'argan est le produit principal de l'arganier, elle est préparée à partir des amandons de son fruit par des procédés d'extractions spécifiques [12]. Cette huile représente un produit international, et elle est exportée uniquement par le Maroc. La demande croissante pour cette huile a eu pour conséquence une augmentation très importante de son prix sur le marché européen (100€/litre). Ce qui la classerait dans la gamme d'aliment de luxe [13].

I.2.1 Procédés d'extraction d'huile d'argan

L'huile d'argan est extraite suivant plusieurs procédés à partir de l'amande du fruit soit selon la méthode traditionnelle, ou par presse ou en utilisant des solvants d'extraction.

Le procédé d'extraction de l'huile d'argan peut conduire à deux types d'huile : la première à usage alimentaire, et la seconde à usage cosmétique [14,15]. L'huile alimentaire est produite à partir des amandons préalablement torréfiés pendant quelques minutes tandis que l'huile d'argan à usage cosmétique est produite à partir d'amandons non torréfiés.

I.2.1.1 Procédé d'extraction artisanale

Traditionnellement, l'huile d'argan a été préparée exclusivement par des femmes berbères [16], qui ont transmis le processus de génération en génération. Une fois les fruits mûrs collectés, la pulpe est mise au rebut, offrant les noix d'argan de la taille d'une grosse olive (dépulpage). Les noix d'argan sont ensuite brisées manuellement par les femmes, en les tenant entre le pouce et l'index le long de la plus longue diagonale de semences et en les frappant violemment avec une pierre (concassage). Les amandons sont ensuite torréfiés quelques minutes dans des

plaques d'argile. Après les amandons torréfiés sont broyées à l'aide d'une meule manuelle (trituration), offrant ainsi une pâte brunâtre qui est ensuite mélangé avec de l'eau chaude pendant plusieurs minutes. La pâte est ensuite pressée à la main pour libérer une émulsion brune qui est décantée après plusieurs minutes à fournir à l'huile d'argan (malaxage). Le résidu d'extraction (tourteau) est très amer, riche en huile, il est utilisé pour nourrir le bétail (Fig.I.4).



Figure I.4 : *Etapes d'extraction artisanale de l'huile d'argan.*

Cette méthode d'extraction est lente car un litre d'huile d'argan demande 8 à 10 heures de travail et le rendement dépasse rarement les 30 %. De plus l'extraction se manifeste par des pertes de 20 à 25 % d'huile dans les tourteaux, et une perte d'ordre sanitaire et hygiénique. En milieu rural, les femmes utilisent l'eau pluviale stockée dans les puits pour l'extraction de l'huile. Cette eau contient des germes suite à une analyse bactériologique [17]. Cela pourrait induire des risques d'intoxications du fait qu'elle ne subit aucun traitement de raffinage.

Traditionnellement on ajoute du sel pour mieux la conserver au fur et à mesure qu'on en consomme [18].

À l'heure actuelle, l'extraction artisanale est utilisée uniquement pour la consommation domestique locale. Cependant, l'adaptation récente d'une méthode d'extraction semi-industrialisée ou semi-automatique dans les coopératives a permis de commercialiser une huile d'argane vierge de qualité certifiée [19].

I.2.1.2 Procédé d'extraction par la presse mécanique

Afin d'assurer un revenu aux populations locales, d'augmenter la performance et de produire une huile de qualité et de valeur commerciale, une approche moderne a été appliquée pour la préparation de l'huile argan. Le processus de l'extraction par une presse mécanique a été introduit dans les coopératives produisant l'huile d'argan. Dans ce processus, le dépulpage des fruits est réalisé en utilisant des machines « dépulpeuse-gratteuse », la torréfaction est faite par des torréfacteurs à gaz et la pression de la pâte pour l'obtention de l'huile est réalisée par des machines de presse (Fig. I.5).



Figure I.5 : Machines utilisées pour l'extraction par presse mécanique de l'huile d'argan.

Une seule personne peut obtenir 4-6 L de l'huile après 13 heures de travail [20,21]. Ce processus est impliqué dans les coopératives féminines avec la mise en œuvre des normes hygiéniques strictes [16]. En outre, l'huile d'argan est extraite à l'aide de presse mécanique ce qui rend le malaxage avec de l'eau inutile. Simultanément, l'utilisation de la presse a augmenté considérablement le rendement en huile par la récupération de 10% de l'huile qui reste dans le tourteau.

I.2.1.3 Procédés d'extraction industrielle

I.2.1.3.1 Extraction par solvant organique

Pour un usage industriel ou de laboratoire, l'huile d'argan est extraite à l'aide d'un solvant. La méthode est basée sur des grains pulvérisés par des solvants lipophiles (ex : hexane, cyclohexane, l'éther pétrole...). Après évaporation du solvant, l'huile est obtenue avec un rendement allant jusqu'à 50%. Cependant, ce type d'extraction fournit une huile avec des propriétés organoleptiques insatisfaisantes par rapport à l'extraction traditionnelle ou à la presse. Cette technique est exclusivement réservée à la préparation de l'huile d'argan à des fins cosmétiques, car l'huile extraite est dépourvue de goût et d'arôme et par conséquent elle ne serait pas appréciée par le consommateur [22].

I.2.1.3.2 Huile d'argan enrichie

L'huile d'argan enrichie est obtenue par distillation moléculaire à partir de l'huile d'argan vierge. Il en résulte une huile dont la teneur en insaponifiable est trois fois plus élevée que celle de l'huile vierge. Cette huile est essentiellement utilisée en cosmétologie. La distillation moléculaire de l'huile d'argan s'est effectuée sous une pression très réduite, une température de 270 °C et un temps de séjour très court de l'ordre d'une seconde. Le rendement de distillation est de 12 à 15 % par rapport à l'huile engagée [23]. L'huile d'argan enrichie ainsi obtenue, subit

une étape de désodorisation par entraînement à la vapeur à 180°C, sous vide et sous flux d'azote de façon à éliminer les acides gras libres préconcentrés. Le rendement de purification est de l'ordre 85 %.

I.2.2 Etude analytique de l'huile d'argan

I.2.2.1 Caractéristiques physico-chimiques

Comme toutes les huiles végétales, l'huile d'argan possède des propriétés physico-chimiques qui sont légèrement différentes en fonction des procédés d'extraction, de l'origine de l'amandons et du mode de conservation (Tab I.2).

Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'argan [24].

Constants	Norme marocaine
Acidité (%)	≤ 0.8
Indice de peroxydemeq /Kg	≤ 20
Densité de l'huile à +15°C	0.917
Densité de l'huile à +20°C	0.9149
Indice de saponification	189-199.1
Indice d'acide	0.8-2.5
Indice d'iode	0.906-0.919
Indice de réfraction	1.463-1.472

I.2.2.2 Composition chimique

La composition chimique de l'huile d'argan, est représentée par une fraction saponifiable (99 %) et une autre insaponifiable (1 %) [25].

La fraction insaponifiable présente, même en très faible concentration par rapport à la précédente, une grande importance car elle ajoute de la valeur biologique à l'huile et influence sa conservation. Elle est composée principalement de vitamines liposolubles, d'hydrocarbures, de stérols, d'alcools triterpéniques, de

pigments et de composés volatils ayant un impact important sur l'arôme de l'huile [26-28].

La fraction saponifiable (glycérique) représente presque tout le poids de l'huile (99% de son poids total), constituée de triglycérides et d'acides gras libres.

I.2.2.2.1 Fraction glycérique

La fraction glycérique représente 99% de l'huile d'argan, constituée de triglycérides et d'acides gras libres, dont les triglycérides sont largement majoritaires avec 95 % [29]. Les principaux triglycérides trouvés dans l'huile d'argan sont décrits dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Triglycérides de l'huile d'argan (*P* = acide palmitique, *S* = acide stéarique ; *O* = acide oléique, *L* = acide linoléique) [29].

Triglycérides	%	Triglycérides	%	Triglycérides	%
LLL	5,8-8,1	LOO	13,7-16,3	OOO	9-14,9
LLO	11,5-16,7	LOP	12,6-14,6	SOO	4,1-6
LLP	5,8-6,6	POO	14,9-17,4	OPP	3,6-5,2

L'huile d'argan est riche avec des acides gras mono et polyinsaturés dont les plus abondants sont : l'acide oléique (*C* 18: 1) qui représente 45 % des acides gras et l'acide linoléique (*C* 18: 2 *n* – 6) qui représente 35 %. Cela confère à l'huile de très bonnes qualités diététiques.

L'acide linoléique est un acide gras essentiel. Il ne peut pas être synthétisé par l'organisme et il doit donc être absorbé sous forme d'huile végétale dans l'alimentation ou dans les produits cosmétiques. L'huile d'argan contient comme acides gras minoritaires ; 12 % d'acide palmitique (*C* 16 :0) et 5 % d'acide stéarique (*C* 18 :0) [30,31]. Les autres acides gras sont trouvés à l'état de traces (Tab.I.4).

Tableau I.4 : Pourcentage des acides gras dans l'huile d'argan [32].

Acide	%	Acide	%	Acide	%
Oléique	43-49	Linoléique	29-36	Palmitique	11-15
Stéarique	4-7	Palmitoléique	0,3-3	Arachidique	<0,5
Linoléinique	<0,2	Béhénique	<0,2	Myristique	<0,1

I.2.2.2.2 Insaponifiable

La fraction insaponifiable représente 1% de l'huile d'argan, et elle est riche en carotènes (37.5 %), de tocophérols (7.5 %), d'alcools triterpéniques (20 %), des méthyl-stérols et stérols (20 %) et de xanthophylles (6.5 %) [33]. Ces substances sont d'un grand intérêt nutritionnel en raison de leur caractère antioxydant et sont largement responsables de la stabilité de l'huile et de ses caractéristiques organoleptiques [34]. De plus cette fraction, est influencée par l'origine géographique et le processus d'extraction de l'huile [35].

- Caroténoïdes et hydrocarbures

Les caroténoïdes appartiennent à la classe des pigments naturels de couleur verte, orange, jaune ou rouge. Parmi les caroténoïdes dans l'huile d'argan, on trouve des xanthophylles [16]. Les hydrocarbures en plus des carotènes représentent 37.5% de l'insaponifiable, le taux du squalène est à raison de 320 mg/100 g [28]. Les hydrocarbures dans les huiles sont présents en quantité généralement inférieure à 0.2 %. L'exception est faite sur l'huile d'olive qui en contient 0.5 %, constitué principalement du squalène (Fig. I.6).

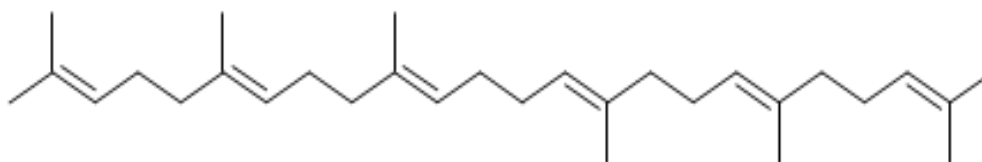
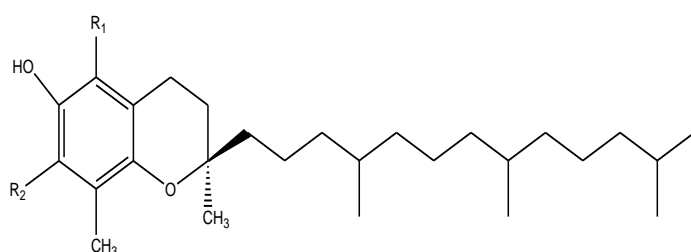


Figure I.6 : Structure du squalène.

- **Tocophérols**

Les tocophérols sont reconnus pour leur double action bénéfique. Ils sont des antioxydants naturels, rencontrés dans les huiles végétales sous quatre formes, l' α -tocophérol, le β -tocophérol, le γ -tocophérol et le δ -tocophérol [36]. L' α -tocophérol (7%) et le γ -tocophérol (85 %) sont responsables de la principale activité de la vitamine E. Le β et le δ - tocophérols sont en quantité faibles [28].



α -Tocophérol $R_1 = R_2 = CH_3$

β -Tocophérol $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$

γ - Tocophérol $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$

δ -Tocophérol $R_1 = H$; $R_2 = H$

Figure I.7 : Structure des tocophérols.

- **Alcools terpéniques**

Les alcools triterpéniques sont des constituants de la fraction insaponifiable dont la molécule d'origine est le squalène. Les alcools triterpéniques peuvent être utilisés pour caractériser les huiles et graisses végétales. Leur analyse est toutefois plus délicate en raison de la présence possible de nombreux isomères et de l'absence d'étalons [37].

L'huile d'argan renferme cinq alcools triterpéniques : le lupéol (7 %), le butyrospermol (18%), le tirucallol (28%), la β - amyryne (27%), le 24 - méthylène

cycloartanol (5%), ainsi que deux méthylstérols (le citrostadiénol (4%) et le cycloeucalénol (< 5%) [38].

- **Stérols**

L'une des particularités des huiles d'argan est la présence des stérols spécifiques (le Spinastérol et le Schotténol) qui ne sont pas présents dans les huiles d'oliveNet de tournesol [39,40]. L'huile d'argan contient 5 stérols le (Tab.I.5), dont les deux principaux sont le Spinastérol et le Schotténol les trois autres le stigma-8,22-dien-3-ol, et le stigma-7,24-dien-3-ol ainsi que le Campestérol sont présents en faible quantité [41,42].

Tableau I.5 : Composition en stérols de l'huile d'argan.

Stérols	Valeur en (%)
Schotténol	44.0 – 49.0 %
Spinastérol	34.0 – 44.0 %
Delta-7-avenastérol	4.0 - 7.0 %
Stigmasta-8-22-diène-3b-ol	3.2 – 5.7 %
Campestérol	≥ 0.4 %

- **Polyphénols**

Les polyphénols sont particulièrement réputés pour leurs vertus sur la santé. Ils sont principalement responsables de la prévention contre l'autooxydation des acides gras insaturés, ce qui augmente la durée de vie de ces huiles. L'huile d'argan contient quatre polyphénols : l'acide vanillique, acide férulique, acide syringique, et le tyrosol (Tab. I.6). Avec une prédominance de l'acide férulique qui représente plus que 94% de la fraction des polyphénols. Les propriétés pharmacologiques de l'huile d'argan sont généralement attribuées à ses composés phénoliques.

Tableau I.6 : Composés phénoliques quantifiés de l'huile d'argan [28].

Composés phénoliques (µg/kg)	Huile d'argan
Acide Vanillique	67
Acide Syringique	37
Acide Férulique	3147
Tyrosol	12
Total	3263

- **Minéraux et éléments en trace**

Pour se développer, les plantes ont besoin de macroéléments tels que l'azote(N), le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le potassium (K) et le phosphore (P), mais également d'oligoéléments comme le fer (Fe), le manganèse (Mn), le zinc (Zn), et le cuivre (Cu) également pour le nickel (Ni) et cobalt (Co). Ce qui explique la présence de ces éléments dans les huiles végétales.

Les métaux, s'avèrent cependant toxiques, voire mortel lorsqu'ils sont présents en forte concentration [43]. De plus, tous les ions métalliques ne sont pas indispensables aux plantes. En effet, des métaux comme le cadmium (Cd), le nickel (Ni) ou le plomb (Pb), ne jouent aucun rôle dans la croissance et le développement des plantes. Ils sont dits non essentiels et présentent une toxicité même en état de traces. Tous les métaux lourds sont par ailleurs toxiques à forte concentration pour la plupart des plantes [44 - 46].

Dans le domaine de la santé publique, les éléments en trace absorbés par les végétaux entrent dans la chaîne alimentaire et entraînent un phénomène de bioconcentration à chaque passage dans le maillon trophique supérieur [47,48]. Cette accumulation de métaux s'avère dangereuse pour la santé. Par exemple, une forte teneur en plomb ou en mercure dans le corps humain affecte le système nerveux central (saturnisme), les cellules sanguines et les reins [49].

Le tableau I.7 donne une classification des oligoéléments et les contaminants chez l'homme et les plantes. Les éléments dont le caractère essentiel pour les êtres vivants n'a pas été démontré sont appelés contaminants stricts.

Tableau 1.7 : Classification des oligo-éléments et des contaminants stricts chez l'homme et chez les plantes supérieures [50].

Pour l'homme	
Oligo-éléments à risque élevé de carence	Cu, Zn, Se, Cr, Mo
Oligo-éléments à faible risque de carence	Ni, Co, As
Contaminants stricts	Pb, Cd, Hg, Tl
Pour les plantes supérieures	
Éléments essentiels	B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn
Éléments bénéfiques	Cl, Cr, F, I, Li, Na, Ni, Rb, Se, Si, Sr, Ti, V
Contaminants stricts	Br, Cd, Pb, Hg

En effet, les huiles végétales sont largement utilisées dans les industries alimentaires, chimiques, cosmétiques et pharmaceutiques. Il est donc nécessaire d'évaluer les niveaux de présence des métaux dans ces huiles en raison de leur rôle métabolique, de la possibilité de détection de l'altération, et pour la caractérisation de l'huile ou pour signaler une éventuelle contamination qui présenterait un risque pour la santé.

Dans cet aperçu bibliographie, nous nous sommes intéressées plus particulièrement aux calcium (Ca), magnésium (Mg), potassium (K), phosphore (P), fer (Fe), manganèse (Mn), zinc (Zn), cuivre (Cu), chrome (Cr), cadmium (Cd) et l'étain (Sn) que nous allons utiliser dans la présente étude.

Le calcium, le magnésium, le potassium et le phosphore sont des éléments nutritifs jouent un rôle important dans le développement de la plante ; une

carence de l'un d'entre eux est en mesure de freiner ou stopper la croissance de la plante.

Dans l'organisme ces éléments sont nécessaires en quantité importante. En effet, ils permettent une bonne utilisation des nutriments énergétiques et jouent un rôle de protection et de régulation du bon fonctionnement de l'organisme.

La présence de ces éléments dans l'huile provienne principalement du sol, de la croissance des plantes et des engrais. Il est à noter que la présence du calcium et du magnésium dans les huiles brutes réduit l'efficacité des opérations de dégommage et de raffinage [51].

Le fer, le zinc, le cuivre et le manganèse sont des oligoéléments existent dans l'huile végétales, ils agissent comme métabolite et micronutriment pour la plante. Ce sont des éléments indispensables à la vie mais présents en proportion très faibles dans les tissus biologiques. Le rôle des oligo-éléments est important dans de nombreuses réactions chimiques de l'organisme, leur intervention est toujours liée à une protéine.

Les sources de ces éléments dans les huiles végétales sont dues à la fois à des facteurs endogènes liés au métabolisme de la plante et à des facteurs exogènes dus à la contamination au cours des techniques agronomiques de production et à la collecte des olives et des graines au cours des processus d'extraction et de traitement de l'huile, ainsi que les engrais et les matières d'emballage et de stockage [52, 53].

Ces métaux, en particulier le Fe, le Cu et le Mn ont des rôles divers sur les corps gras, notamment sur leurs stabilités. En effet ils interviennent comme catalyseur efficace d'oxydation lipidique lorsque leurs concentrations dépasse un certain seuil, entraînant des modifications sur la saveur, la couleur et l'odeur. [54]. Ces ions métalliques peuvent amorcer l'oxydation par réaction directe avec le

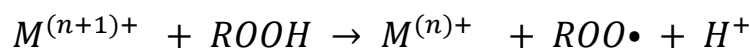
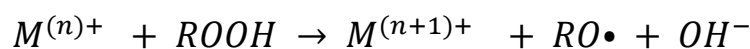
substrat lipidique ou en décomposant des hydro peroxydes préformés, comme le montre la réaction ci-dessous [55, 56] :

L'attaque directe des acides gras insaturés :



Cette réaction conduit à la formation d'un radical alkyle (R).

- La décomposition des hydroperoxydes :



De plus ces métaux peuvent avoir des effets pathologiques sur le système digestif [57]. Ils augmentent également l'effet cancérigène en faisant réagir avec d'autres composants alimentaires tels que les protéines et les pigments.

Le chrome est actif biologiquement sous forme de chrome trivalent. Nécessaire à l'utilisation et au métabolisme cellulaire du glucose via un effet potentialisateur de l'insuline, le chrome trivalent apparaît comme un micronutriment essentiel dans la prévention des états développant une insulino-résistance, tels que syndrome métabolique, obésité, diabète et maladies cardiovasculaires [58,59]. Tandis qu'il ne joue aucun rôle dans la croissance et le développement des plantes.

La source de cet élément dans l'huile provient principalement du sol et de l'eau. Le processus du traitement peut également incorporer du Cr dans les aliments, l'acier inoxydable contenant entre 11 et 30% de Cr, qui peut être transféré dans les aliments, en particulier lorsque le milieu est acide. Le chrome exerce un effet catalyseur oxydant important dans les huiles ainsi que le fer, le cuivre et le manganèse [60].

Le Cadmium et l'étain sont des éléments non essentiels, notamment le cadmium qui est hautement toxique, classé 7ème parmi les 20 principaux toxiques, en raison de son influence négative sur les systèmes enzymatiques cellulaires [61]. La toxicité du cadmium est considérée de 2 à 20 fois plus élevée que celle des autres métaux lourds [62].

La contamination par le cadmium et l'étain dans les huiles n'est guère associée au traitement, mais elle est principalement due à l'exposition environnementale plutôt qu'à un processus.

A l'image des autres huiles végétales, la norme marocaine a défini les concentrations maximales admissibles de certains contaminants métalliques dans l'huile d'argan tels que le fer, le cuivre, le plomb et l'arsenic, dont les valeurs sont données dans le tableau I.8.

Tableau I.8 : Concentrations maximales de certains éléments métalliques dans l'huile d'argan [24].

Métaux	Valeur (mg/Kg)
Fer	≤ 3.0
Cuivre	≤ 0.1
Plomb	≤ 0.1
Arsenic	≤ 0.1

I.2.3 Vertus de l'huile d'argan

La grande valeur ajoutée caractérisant actuellement l'huile d'argan revient en fait aux innombrables vertus prodigieuses et sensationnelles qu'elles recèlent (nutritionnelles, biologiques, diététiques et cosmétiques) [63].

I.2.3.1 Huile alimentaire

L'huile d'argan est reconnue depuis des siècles comme ingrédient de base, et de source exclusive de matières grasses végétales dans l'alimentation [64]. L'intérêt alimentaire de l'huile d'argan repose en partie sur sa très forte teneur en acides gras insaturés dont l'impact positif sur la santé humaine est bien connu. Les acides gras rencontrés dans l'huile d'argan appartiennent à la série dite des oméga-6, dont la distribution, comparée aux oméga-3, est primordiale pour de nombreux processus physiologiques.

La consommation régulière d'huile d'argan constitue donc une source privilégiée en acides gras essentiels (acide linoléique en particulier) et produit des effets particulièrement bénéfiques au niveau cardiovasculaire en diminuant le taux de cholestérol circulant [65].

La consommation d'huile d'argan prévient donc l'athérosclérose. En plus des bénéfices observés dans le domaine cosmétologique, la forte teneur en agents anti-oxydants (tocophérols, polyphénols) et phytostérols de l'huile d'argan alimentaire est aussi une source de bienfaits. La faible teneur observée pour certains de ces composés explique que l'implication de chacune de ces familles dans l'amélioration de l'état de santé général des consommateurs soit encore à l'étude. Cependant, l'idée de leur participation générale est largement acceptée. C'est la raison pour laquelle l'huile d'argan est fréquemment classée parmi les nutraceutiques (ou aliments fonctionnels), familles de composés alimentaires dont la consommation régulière procure une amélioration générale de l'état de santé des consommateurs [66].

I.2.3.2 Huile cosmétique

L'huile d'argan destinée à la cosmétologie est préparée à partir des amandons non torréfiés. L'activité cosmétologique de l'huile d'argan est probablement liée à sa forte teneur en acides gras insaturés et en agents antioxydants. Ces derniers

sont connus pour s'opposer à l'activité des radicaux libres dont l'effet est néfaste pour la peau. L'application régulière sur la peau d'huile d'argan de qualité cosmétologique est conseillée pour le traitement des gerçures, des peaux sèches ou déshydratées et de l'acné. A long terme, l'application d'huile d'argan conduit à une réduction de la vitesse d'apparition des rides et à la disparition des cicatrices provoquées par la rougeole ou la varicelle.

L'application d'huile d'argan est aussi préconisée pour le traitement des brûlures superficielles. Des massages à l'huile d'argan au niveau des articulations permettent aussi une réduction des douleurs rhumatismales. Finalement, appliquée sur la chevelure, l'huile d'argan permet de redonner aux cheveux éclat et brillance [67].

I.3 Feuilles d'arganier

I.3.1 Composition chimique des feuilles d'arganier

La composition chimique des feuilles d'arganier varie en fonction de nombreux facteurs : variété, conditions climatiques et âge des plantations [68]. Les feuilles sont particulièrement riches en hydrocarbures. La matière organique est constituée par des protéines, des lipides, des monomères et polymères phénoliques (tel que les tannins) et principalement par des polysaccharides (tel que cellulose et hémicelluloses) [69]. Le tableau I.9 regroupe la composition chimique globale des feuilles d'arganier.

Tableau I.9 : Composition des feuilles (% pondéral / matière sèche) [70].

Matière Organique	Fibres ADF	Protéines brutes	Extrait éthéré	Extractible non azoté
92.2	19.1	17.4	5.5	50.3

La composition minérale des feuilles d’arganier est présentée dans le tableau I.10. Ce tableau montre la richesse des feuilles d’arganier en calcium (23.9 g/kg) et potassium (11.9 g/kg).

Tableau I.10 : Composition (en g/kg) en éléments minéraux des feuilles [70].

Ca	P	Na	K	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe
23.9	2	3.2	11.9	7.6×10^{-3}	7.6×10^{-3}	19×10^{-3}	19×10^{-3}	173.7×10^{-3}

I.3.2 Extrait des feuilles d’arganier

Les travaux phytochimiques antérieurs sur les feuilles relatent la présence de stérols et triterpènes, de polyphénols, de saponosides et des huiles essentielles [71].

I.3.2.1 Extrait lipidique

L'extrait lipidique représente 4.4% des feuilles (Tab I.11). Avec plus de 25% d’acide linoléique, ces lipides sont beaucoup plus insaturés que l’huile d’argan elle-même. L'extrait lipidique des feuilles renferme 27% d'insaponifiable [72]. Les triterpènes constituent la fraction majoritaire de ce dernier. Les autres fractions sont constituées de stérols (5%), des méthylstérols (1%), des hydrocarbures et des tocophérols (16%) [72].

Tableau I.11 : Composition en acides gras des lipides des feuilles (%) [72].

Acide	%	Acide	%
Myristique	2 – 3	Oléique	17 - 19
Palmetique	16 -17	Linoléique	22 - 25
Palmitoleique	5 - 7	Linoléique	26 -27
Stéarique	4 - 5	Arachidonique	0.7 – 1.4

I.3.2.2 Huile essentielle

L'huile essentielle représente 0.03 à 0.05 % des feuilles sèches [73,74]. Parmi les 33 constituants trouvés, 26 composés ont été détectés. Le tableau I.12 montre que les sesquiterpènes oxygénés représentent une fraction importante de l'huile essentielle des feuilles de l'arganier et le 1,10-di-épi-cubénole (20.5%) est le composé majoritaire. D'autres alcools sesquiterpéniques ont été également identifiés, le viridiflorol (6.0%), t-cadinol (1.7%), α -cadinol (1.5%), 1-épi-cubénole (1.2%) et le camphre (1.3%). Les hydrocarbures sesquiterpènes constituent une fraction appréciable, le sélina-3,7(11)-diène (5.1%), le δ -cadinène (2.3%) et germacrène B (1.1%) sont particulièrement abondants. Des trois monoterpènes existants, deux d'entre eux ont été identifiés comme le camphre (2.6%) et l'acétate de bornyle (1.8%).

Tableau I.12 : Composition chimique de l'huile essentielle des feuilles [73].

Composés	Indices de Rétention DB-5	Indices de Rétention Supelcowax 10	%
Camphre	1149	1486	2.6
Acétate de bornyle	1293	1554	1.8
N.I 1	1332	1662	1.9
Cis-murola-4(14),5- diène	1466	1643	0.7
Germacreme D	1485	1682	1.0
β-selinène	1491	1691	1.0
Epi-cubélol	1500	1863	0.5
α-muuroméne	1509	1700	0.3
δ- cadinéne	1529	1733	2.3
Cis-calamènène	1529	1793	1.1
N. I 2	1539	-	1.0
N. I 3	1542	-	1.3
Sélina-3 ,7(11)-diène	1545	1750	5.1
α- calacoréne	1545	1915	0.6
Germacrème B	1559	1791	1.1
N. I 4	1565	2055	1.1
Oxyde de caryphyllène	1581	1980	0.7
Globulol	1581	2044	0.3
Viridiflorol	1595	2049	6.0
N. I 5	1602	-	2.4
1,10-di-épi-cubénol	1615	2022	20.5
1-épi-cubénol	1629	2028	1.2
t-cadinol	1644	2139	1.7
t-muurolol	1644	2154	1.0
Cubénol	1644	2142	0.6
α -muurolol	1649	-	0.6
β –eudesmol	1653	2188	0.7
α -cadinol	1658	2194	1.5
Cadaléne	1680	2188	1.2
Cis-14 muurol-5- éne-4-one	1689	2234	1.7
Juniper camphre	1700	-	1.3
N. I 6	1715	-	1.1
N. I 7	1850	2466	10.1

I.3.2.3 Composés volatils

Les feuilles de l'arganier renferment aussi des substances volatiles. La concentration de ces dernières a été évaluée à 98 mg/g de feuilles sèches [74]. Parmi les 25 composés qui ont été détectés, 19 ont pu être identifiés sans ambiguïté [74]. Le composé majoritaire (51.2 %) est le 14- méthylidène-2, 6,10-triméthylhexadécène. L'acide palmitique est présent en concentration variable [74].

I.3.2.4 Polyphénols

Les principaux flavonoids rencontrés dans les feuilles de l'arganier sont la Quercétine, la Myricitine (Fig.I.8) et leurs glycosides (Quercétrine, la Myricitrine, l'Hyperoside, et la Myricitine-3-Ogalactoside). Les glycosides de la Myricitine sont majoritaires et représentent 20 mg/g de matière sèche [75]. Ceux de la quercétine font 8mg/g de matière sèche. Les dérivés de ces aglycones représentent 16.5 % des flavonoids totaux et donc 2.8% de la matière sèche. L'analyse du profil flavonoidiques d'une centaine d'échantillons de l'Arganeraie a montré que tous ses échantillons renferment des glycosides de la myricitine et de la quercétine a des teneurs variables [75].

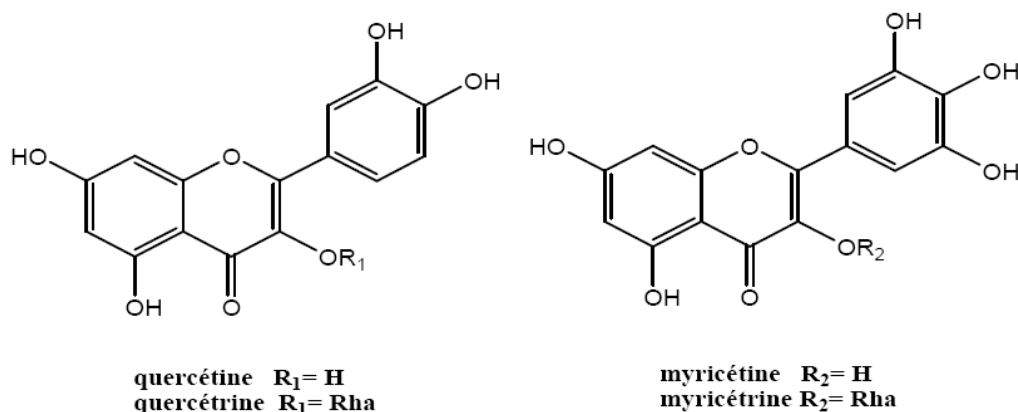


Figure I.8 : Composés flavonoïdiques isolés à partir des feuilles de l'arganier.

I.3.3 Utilisations des feuilles d'arganier

Les feuilles d'arganier sont utilisées comme fourrage suspendu. En médecine traditionnellement, l'infusion des feuilles d'arganier a été utilisée comme un remède populaire pour plusieurs maladies telles que la gastrite, la diarrhée, la fièvre et les maux de tête [68]. Ainsi la poudre, obtenue des feuilles chauffées et moulues, est appliquée en cataplasme sur les pustules.

Actuellement l'utilisation d'extraits de feuilles d'arganier en cosmétique constituent une nouvelle possibilité de valorisation de l'arganier, *Argania spinosa(L)*. En effet l'extrait flavonoïdique des feuilles présente une activité anti-radicalaire et anti-oxydante très intéressante. Il est actuellement commercialisé comme actif cosmétique protecteur des macromolécules extra cellulaire de la peau comme le collagène, les glycoprotéines etc. De plus l'activité d'inhibition des protéases de cet extrait permet de proposer un actif à protection globale intéressante contre les effets de vieillissement cutané induits par l'irradiation UV [76,77].

I.4 Concepts généraux sur les isothermes de sorption de l'eau

I.4.1 Hygroscopicité

Un produit est dit hygroscopique lorsqu'il absorbe et retient facilement l'humidité de l'air, et non hygroscopique lorsqu'il ne fixe pas naturellement les molécules d'eau présentes sous forme de vapeur dans l'air [78].

I.4.2 Activité de l'eau dans un produit

Si le produit est en équilibre hygroscopique avec l'air qui l'entoure l'activité de l'eau a_w est identique à l'Humidité Relative d'Equilibre ($a_w = HRE$).

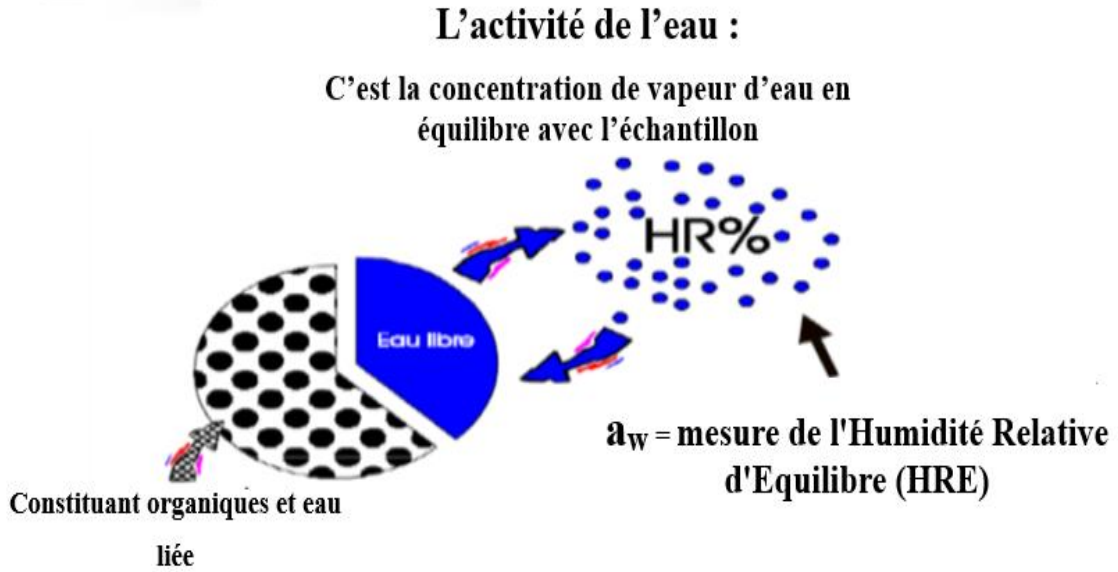


Figure I.9 : Représentation graphique de l'activité de l'eau [79].

L'activité de l'eau a_w est définie comme suit :

$$a_w = \frac{P_{VP}}{P_{VS}} = \frac{HR(\%)}{100} \quad (I.1)$$

Avec :

P_{VP} : pression partielle de vapeur d'eau dans l'air (Pa) ;

P_{VS} : pression partielle de vapeur saturante (Pa) ;

HR : humidité relative de l'air (%).

L'activité de l'eau (a_w) est la mesure du degré de liberté de l'eau retenue dans diverses façons dans un produit hygroscopique. Elle détermine directement les propriétés physiques, mécaniques, chimiques et microbiologiques d'un matériau hygroscopique.

I.4.3 Teneur en eau

La teneur en eau d'un matériau hygroscopique ou l'humidité absolue est définie par la masse de la quantité d'eau contenue dans un produit exprimé en

pourcentage de la masse sèche de ce produit. Cette valeur est importante pour tous les produits vendus au poids.

$$X_{\text{éq}} = \frac{m_h - m_s}{m_s} \quad (\text{I.2})$$

Avec :

$X_{\text{éq}}$: teneur en eau d'équilibre (% ms) ;

m_s : masse sèche (kg) ;

m_h : masse humide (kg).

I.4.4 Isothermes de sorption

L'activité de l'eau a_w dans un produit dépend principalement de sa teneur en eau $X_{\text{éq}}$ et de sa température. La courbe représentant pour une température donnée la teneur en eau $X_{\text{éq}}$ d'un produit en fonction de la valeur de l'activité de l'eau a_w ou de l'humidité relative de l'air en équilibre (HRE) est appelée :

Isothermes d'adsorption si elle a été déterminée expérimentalement en partant d'un produit sec ;

Isothermes de désorption si elle a été déterminée expérimentalement en partant d'un produit saturé en eau.

La figure I.10 montre que les deux courbes sont en général différentes puisque le séchage d'un produit (passage de $a_w = 1$ à $a_w = 0.6$) entraîne des modifications de structure et de porosité en créant un phénomène d'hystérésis [80].

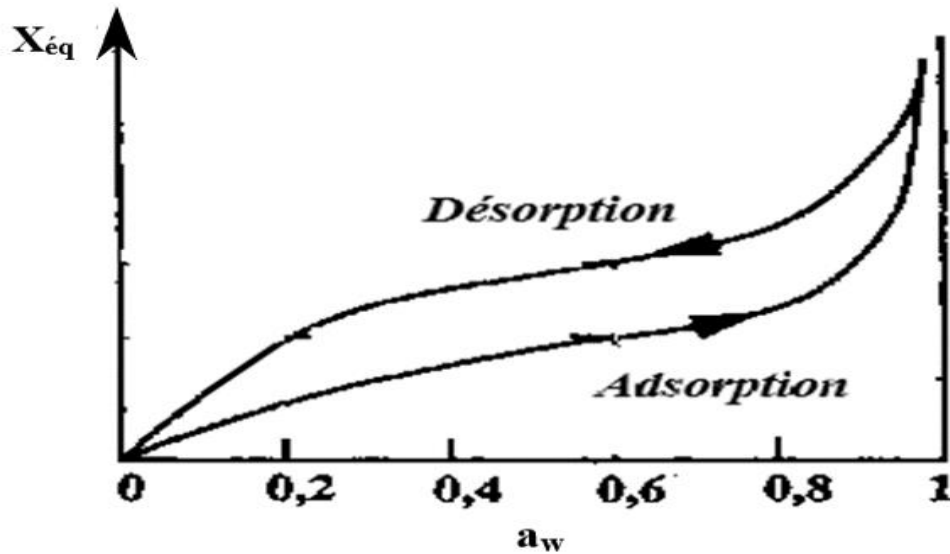


Figure I.10 : Isothermes d'adsorption - désorption.

I.4.4.1 Hystérésis

Le phénomène par lequel à une température et une activité de l'eau données, un absorbant contient plus d'eau pendant la désorption que pendant l'adsorption est appelé 'hystérésis' [81].

De manière générale, les isothermes d'adsorption-désorption présentent la propriété dynamique d'hystérésis. La courbe d'adsorption est décalée par rapport à celle de désorption (Fig. I.10).

I.4.4.2 Forme générale des isothermes

Les isothermes d'adsorption/désorption présentent en général trois zones (Fig. I.11). Chaque zone correspond à un mode de fixation particulier de l'eau sur le produit :

Zone 1 : Constitution d'une monocouche moléculaire à la surface du produit. Elle est caractéristique de l'action des forces de Van Der Waals entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau. L'adsorption des molécules d'eau se fait progressivement jusqu'à constituer une monocouche recouvrant toute la surface

externe et les surfaces des pores du produit. L'eau est dans un état rigide en raison de l'importance des forces de liaisons entre les molécules d'eau et la surface. Le passage à la zone suivante s'effectue quand toute la surface est saturée.

Zone 2 : Adsorption des molécules sur la monocouche initiale. L'isotherme est linéaire dans cette zone et l'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide.

Zone 3 : L'eau présent à l'état liquide dans les pores du matériau. L'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que l'eau soit présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'eau micro capillaire constitue une phase continue.

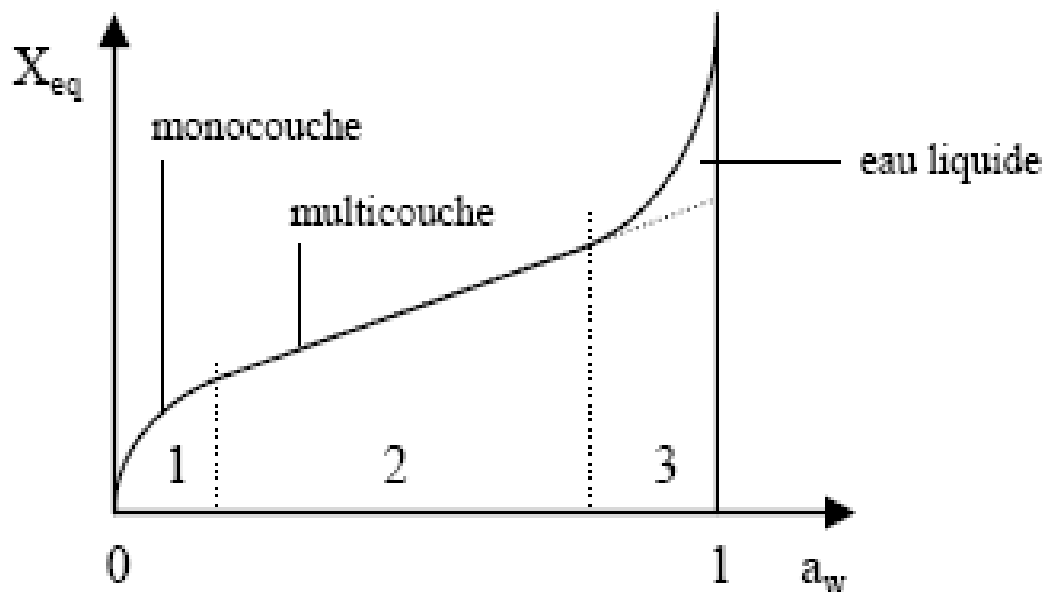


Figure I.11 : Forme générale des isothermes.

I.5 Généralités sur l'adsorption des métaux

Les métaux sont omniprésents dans les eaux de surface, toutefois leurs concentrations sont en général très faibles ce qui explique leur dénomination de « métaux traces » ou « éléments traces métalliques ». Dans les sciences environnementales, On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 . Ils englobent l'ensemble des métaux et

métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement [82]. Les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn) [83-85]. Ces éléments sont continuellement rajoutés dans les eaux par diverses activités humaines : en agriculture par l'application de boues d'épuration ou dans l'industrie métallurgique. L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux. A l'échelle microscopique, les métaux lourds ont aussi des effets néfastes sur les populations bactériennes, ce qui n'est pas sans conséquence sur le fonctionnement de l'écosystème.

I.5.1 Cas du chrome

Le chrome est l'un des métaux lourds les plus largement utilisés dans l'industrie puisqu'il possède assez d'avantages pour les tanneries, le textile, le traitement du bois, l'agro-alimentaire. Il peut exister sous plusieurs formes de valence pouvant aller de -2 à $+6$. Les formes les plus couramment rencontrées avec les valeurs de pH et de potentiel redox trouvées dans l'environnement sont les formes Cr (III) et Cr (VI) [86]. Le chrome à l'état d'oxydation $+6$, Cr (VI), est présent dans les applications industrielles les plus nombreuses, par suite de ses propriétés acides et oxydantes et de son aptitude à former des sels fortement colorés et insolubles. Les plus importants composés contenant du chrome hexavalent sont le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le trioxyde de chrome. La plupart des autres chromates sont produits industriellement à partir de dichromates en tant que sources de Cr (VI). Le chromate (CrO_4^{2-}) et le bichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) sont les espèces prédominantes du Cr (VI) dans les environnements aqueux naturels.

I.5.1.1 Toxicité du chrome

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le Cr (VI) est beaucoup plus toxique que le Cr (III). Le Cr (VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le chrome hexavalent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogénies sur l'être humain. Il est devenu un grave problème de santé.

I.5.1.2 Procédé d'élimination du chrome

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome. Les procédés de la précipitation chimique, l'oxydation ou la réduction chimique, les traitements électrochimiques, les techniques de séparation membranaire comme l'osmose inverse, l'échange d'ions et l'adsorption [87-90]. Parmi toutes ces techniques l'adsorption, présente de nombreux avantages : elle est viable économiquement car on peut exploiter des supports poreux, naturel ou synthétiques, et récupérer les métaux à haute valeur ajoutée, et elle est compatible avec les politiques de préservation de l'environnement. Dans cet aperçu bibliographie, nous nous sommes intéressées plus particulièrement à l'adsorption que nous allons utiliser dans la présente étude.

I.5.2 Adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'atteinte d'un équilibre auquel correspond une concentration du soluté dite d'équilibre. La quantité du soluté adsorbée est donc liée à la concentration résiduelle du soluté d'où la notion d'efficacité d'un traitement par adsorption [91].

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption) [92] :

- **La physisorption** est une adsorption de type physique, où la fixation des molécules d'adsorbant sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible.

- **La chimisorption** est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons ; Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique.

I.5.2.1 Cinétiques d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [93].

La vitesse d'adsorption des molécules à la surface d'un adsorbant est généralement si élevée que la cinétique globale d'adsorption sur un grain est

contrôlée par la résistance au transfert de matière plutôt que par la cinétique d'adsorption intrinsèque.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a eu lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes [94,95] :

- Le transfert de matière externe : les molécules traversent la couche limite de fluide autour des grains d'adsorbant afin d'accéder à la surface de ceux-ci.
- Le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain.
- Le transfert de matière interne microporeux : les molécules diffusent dans les micropores.

I.5.2.2 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non, et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [96].

I.5.2.2.1 Classification des isothermes d'adsorption

La performance d'un adsorbant dépend dans une très large mesure de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires [97].

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en solution dans la phase fluide. Le plus souvent la courbe d'équilibre correspond à une température spécifique, appelée isotherme d'adsorption [98].

L'isotherme d'adsorption est obtenu en traçant la quantité de produit adsorbé Q_e en fonction de la concentration d'adsorbat à l'équilibre. Généralement on observe l'un des quatre grands types d'isothermes C, L, H et S, suivant la classification de Giles qui sont représentés sur la figure I.12.

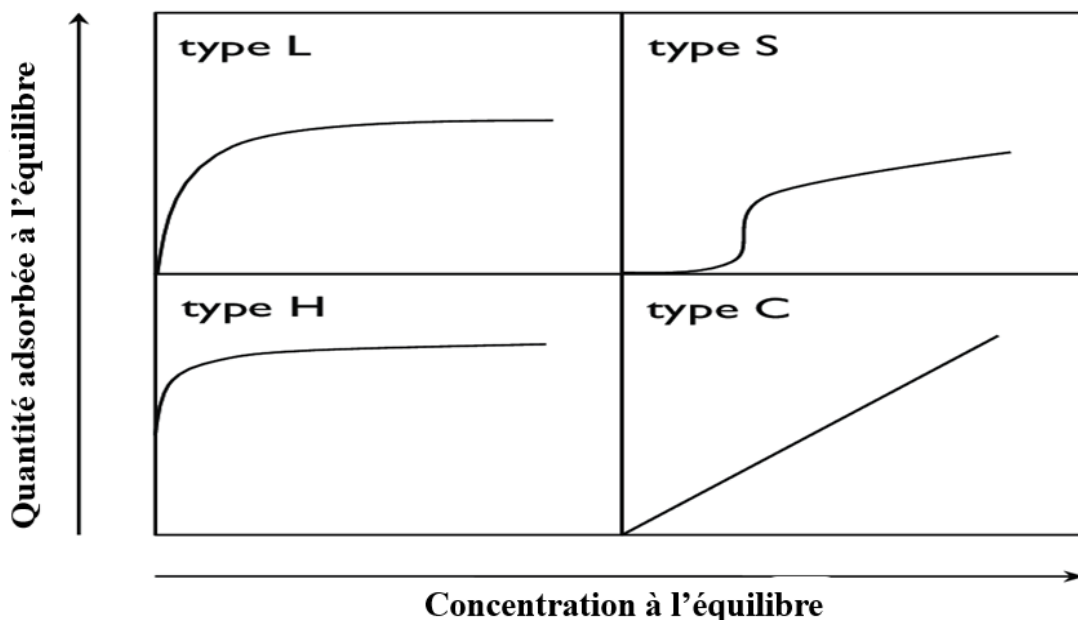


Figure I.12 : Classification des isothermes d'adsorption liquide-solide selon leur allure [99].

Le type L apparaît si l'adsorbant présente une grande affinité pour le soluté ou que les molécules s'adsorbent à plat. Le type S traduit une grande affinité du solide pour le solvant et une orientation verticale de la molécule adsorbée. Le type H correspond au type L, où le solide présente une affinité exacerbée pour le soluté. Ce type d'isotherme est généralement caractéristique de l'adsorption des

molécules de poids moléculaires élevés. Enfin le type C est commun lorsque la fixation du soluté provoque l'apparition de nouveaux sites d'adsorption [98].

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin.

L'isotherme de Langmuir repose sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais qui reste la plus utilisée. L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir. Il permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. Enfin l'isotherme de Temkin suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison.

Les équations des trois modèles seront données dans le paragraphe IV.3.2.5 du chapitre IV.

I.6 Conclusion

Le long de ce chapitre introductif, quelques informations sur l'arganier sont données, notamment, sur son huile d'argan en décrivant ses vertus, son intérêt socio-économique, ses caractéristiques physico-chimiques et ses procédés d'extraction. La composition et l'utilisation des feuilles d'arganiers suivie de quelques généralités sur les isothermes de sorption de l'eau et sur l'adsorption des métaux sur ont été également décrites.

CHAPITRE II :

**ETUDE D'IMPACT DE LA METHODE
D'EXTRACTION DE L'HUILE D'ARGAN A
TRAVERS LA DETERMINATION DE SA
COMPOSITION EN METAUX**

II.1 Introduction

Comme il a été mentionné dans le premier chapitre, l'extraction de l'huile d'argan est réalisée par plusieurs procédés à partir de l'amandons du fruit, soit traditionnellement, ou par presse ou en utilisant des solvants d'extraction. L'utilisation de ces différentes huiles est destinée à la nutrition ou la cosmétique. Cependant, plusieurs auteurs ont montré que la composition chimique de l'huile d'argan peut être influencée par le mode d'extraction [100-103]. Des modifications de la composition chimique des éléments mineurs, tels que les tocophérols, les stérols, les phénols et les métaux, peuvent avoir des effets importants sur la qualité nutritionnelle, les propriétés pharmaceutiques, cosmétiques et la stabilité de l'huile pendant le stockage.

Dans ce chapitre, l'impact de la méthode d'extraction de l'huile d'argan à travers la détermination de sa composition en métaux a été étudié afin de déterminer la méthode d'extraction optimale. En effet, la détermination des teneurs en calcium (Ca), magnésium (Mg), potassium (K), phosphore (P), fer (Fe), manganèse (Mn), zinc (Zn), cuivre (Cu), chrome (Cr), cadmium (Cd) et en étain (Sn), s'est avérée nécessaire. Avant l'analyse de ces métaux quelques paramètres physico-chimiques tels que l'acidité, l'indice de peroxyde et le coefficient de l'extinction spécifique K232 et K270 de l'ensemble des échantillons ont été déterminés.

II.2 Matériel et méthodes

II.2.1 Matériel végétal

Le matériel végétal utilisé pour la réalisation de ce travail, provient de quatre régions du Maroc (Essaouira, Aït Baha, Agadir et Taroudant), dont la répartition est donnée sur la figure II.1. Les fruits d'arganier ont été recueillis durant le mois de juillet 2016.



Figure II.1 : Zones du Maroc à partir desquelles des fruits d'arganier ont été récoltés.

II.2.2 Méthode d'extraction de l'huile d'argan

Avant que l'opération d'extraction des huiles soit entamée, les fruits subissent d'abord une série de traitement tel que : le séchage, le dépulpage et le concassage comme il a été mentionné en chapitre précédent. Une fois ces étapes franchies, l'extraction d'huile peut être entamée pour obtenir deux types d'huile d'argan : alimentaire et cosmétique. La première est obtenue d'une manière traditionnelle et mécanique à partir des amandons torréfiés à 110 °C pendant 30 min. Tandis que l'huile d'argan cosmétique est obtenue à partir des amandons non torréfiés par trois méthodes : traditionnels, mécaniques et par solvant. Pour chaque récolte, l'extraction est faite en utilisant des méthodes similaires.

II.2.2.1 Extraction traditionnelle

L'extraction traditionnelle de l'huile d'argan se fait selon le processus traditionnel pratiqué manuellement par les femmes rurales. Les amandons d'argan ont été broyées dans une meule à bras rotatif et la pâte obtenue a été mélangée à la main en ajoutant de petites quantités d'eau tiède. L'huile, non

miscible à l'eau, se sépare de la pâte et flotte à la surface. Il a été récupéré puis filtré.

II.2.2.2 Extraction par presse

Les amandons sont pressées pour produire de l'huile d'argan sans mélanger la pâte avec de l'eau. Le pressage est réalisé par une presse à vis sans fin de type KOMET D85. L'huile obtenue par pressage mécanique est fortement chargée en matière solide. Elle nécessite une décantation de 4 à 10 jours avant la filtration sur un filtre presse.

II.2.2.3 Extraction par solvant

L'extraction par solvant (hexane) est réalisée par un extracteur type Soxhlet [104]. Une prise d'essai de 20 g des amandons broyés (broyat) est extraite avec 250 mL d'hexane pendant 8 heures en continu à une température maximale de 70 °C dans un appareil Soxhlet. Après l'extraction, le solvant est éliminé sous un évaporateur rotatif sous vide.

II.2.3 Méthodes analytiques

II.2.3.1 Acidité

L'acidité est largement utilisée à la fois comme critère classique de classification des huiles d'olive et d'argan, mais également comme critère d'évaluation de l'altération de l'huile par hydrolyse. Dans les huiles végétales, les acides gras naturels sont essentiellement présents sous forme de triglycérides 98-99%. L'hydrolyse de ces derniers permet de libérer les acides gras et leur dosage permet donc d'illustrer l'état d'avancement de la dégradation de l'huile [42]. Les acides gras libres non oxydés présentent un intérêt nutritionnel quasiment équivalent aux mêmes acides gras sous forme glycéridique.

La mesure de l'acidité permet de déterminer le pourcentage d'acides gras libres exprimé conventionnellement selon la nature du corps gras, en acide oléique de poids moléculaire (282) ou en acide palmitique (256) ou érucique (338) ou laurique (200). Dans notre cas, ce paramètre est mesuré en % d'acide oléique [105]. L'acidité est mesurée par simple dosage acido-basique. Une quantité de 5g d'huile d'argan, a été ajoutée sur une quantité de 25 ml du mélange (éthanol/oxyde diéthylique) (v/v). L'huile d'argan est ensuite neutralisée par une solution d'hydroxyde de potassium (KOH éthanolique) de titre connu (0.1N). La phénophtaléine est utilisée comme indicateur coloré. Le résultat de l'acidité est exprimé en % d'acide oléique par la formule suivante :

$$\text{Acidité \%} = (V \times N \times 282) / 10 \times P$$

V : Volume de la tombée de burette (en cm³).

N : Normalité de la solution de KOH.

P : Prise d'essai en g.

282 : Poids moléculaire de l'acide oléique.

II.2.3.2 Indice de peroxyde (Ip)

L'indice de peroxyde (Ip) d'un corps gras est une mesure permettant d'estimer le nombre de microgrammes du peroxyde actif contenu dans un gramme de produit. La méthode utilisée est celle décrite par la norme ISO 3960. [106].

Une quantité de 2 g de l'huile d'argan est ajoutée à 10 ml d'isooctane, 15 ml d'acide acétique et 1 ml de solution aqueuse d'iodure de potassium saturée (15g d'iodure de potassium dans 10 ml d'eau distillée). La solution est agitée pendant 1 min, puis laissée 5 min à l'abri de la lumière. Ensuite 50 ml d'eau distillée a été ajouté tout en agitant vigoureusement en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré. L'iode libéré est dosé avec la solution de thiosulfate de sodium 0.01 N.

L'indice de peroxyde (Ip) est exprimé en milliéquivalent d'oxygène par Kg d'huile par la formule suivante :

$$Ip = (m\acute{e}q\ d'O_2 / Kg) = (V \times 1000 \times N) / P$$

V : Volume versé de thiosulfate de sodium (en cm³).

P : Prise d'essai de l'échantillon d'huile à analyser en g.

N : Normalité de la solution de thiosulfate de sodium.

II.2.3.3 Etude spectrophotométrique en UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements de la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon.

La détermination de l'absorbance au voisinage de 232 nm ou au voisinage de 270 nm permet la détection et l'évaluation des produits d'oxydation conjuguée et dans certains cas, le dosage des acides gras polyéniques.

L'huile d'argan (0.25g) est introduite dans une fiole jaugée de 25ml, le cyclohexane et ajouté jusqu'au trait de jauge. La détermination de l'absorbance dans l'ultra-violet est analysée selon la méthode NM ISO 3656 [107] à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (CARY) VARIAN. La solution de référence est le cyclohexane.

II.2.3.4 Dosage des métaux

L'analyse des métaux dans les huiles végétales nécessite l'utilisation des techniques analytiques de haute sensibilité et d'exactitude. La technique spectrométrique telle que la spectrométrie d'émission atomique couplée inductive (ICP-AES) a été largement utilisée pour l'analyse d'huile [108]. Cette technique analytique exige que l'échantillon soit sous forme de solution qui ne doit pas contenir de particules insolubles et non visqueux ; mais une solution homogène où les analytes de la matrice organique sont libres ou presque libres

[109]. Par conséquent, l'étape de prétraitement des échantillons avant leur introduction dans ces appareils est une étape importante, surtout dans le cas des échantillons des huiles en raison de sa complexité et haute teneur en matière organique [110-113], d'où la nécessité d'une extraction, dont l'objectif est d'extraire les analytes de la matrice de départ. Le problème majeur de la sélection d'une procédure de prétraitements est lié aux pertes d'échantillon par volatilisation. Les méthodes les plus utilisées dans le prétraitement des échantillons solides sont : la calcination à haute température et la digestion humide assistée par micro-ondes [114,115]. La dernière méthode est souvent utilisée pour la détermination de nombreux éléments [116]. Elle présente plusieurs avantages par rapport à la digestion humide traditionnelle en utilisant des systèmes de chauffage par convection en termes de recouvrement, de précision, de temps et de perte de certains éléments par volatilité. Il réduit la possibilité de contamination et la consommation de réactifs. Aujourd'hui, la digestion assistée par micro-ondes est la méthode la plus répandue dans le traitement des échantillons. La minéralisation est l'étape principale pour le dosage des métaux.

L'analyse de Cd, Sn, Cr, Cu, Zn, Pb, Fe, K, P, Mg et Pb dans l'huile d'argan a été effectuée au CNRST (Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique) à Rabat à l'aide de l'appareil Ultima 2 Jobin Yvon avec une limite de détection de 0.1917 µg/L. Une prise d'essai d'environ 0.25 g d'huile d'argan est minéralisée par micro-ondes en système fermé après addition de 10 ml de HNO₃ concentré (69.5%) et 8 ml de H₂O₂ (35%) d'eau oxygéné dans le but de détruire toute matière organique [117]. Ensuite, l'échantillon est chauffé à 140 °C pendant 4 h. Après un volume d'eau ultra pure a été ajouté. Au total 20 échantillons ont été minéralisés et la détection a été réalisée par spectrophotométrie d'absorption atomique (ICP-AES) [118-120].

II.2.4 Analyse statistique

Le traitement de l'ensemble des données par l'analyse en composantes principales (ACP) et l'analyse de variance (ANOVA) a été réalisé avec Excel 2016. Ainsi l'analyse de variance a été appliquée pour tester l'influence des méthodes d'extraction et l'analyse en composantes principales a été utilisée pour déterminer la corrélation entre les métaux étudiés.

II.3 Résultats et discussions

II.3.1 Détermination des caractéristiques physico-chimiques

Pour assurer la qualité d'une huile vierge et de classer les différentes catégories, une combinaison d'analyses physico-chimiques et sensorielles est indispensable. La norme marocaine a défini les critères physico-chimiques d'huile d'argan, basée sur les paramètres qui incluent le pourcentage d'acide gras libre, la teneur en indice de peroxyde et le coefficient de l'extinction spécifique K232 et K270. Le tableau II.1 regroupe les données physico-chimiques de classification des huiles d'argan selon les normes marocaines [121].

Tableau II.1 : Données physico-chimiques de classification des huiles d'argan [121].

Huile d'argan	Vierge extra	Vierge fine	Vierge courante	Vierge lampante
Acidité libre %	≤ 0.8	≤ 1.5	≤ 2.5	≥ 2.5
Ip (méq (O ₂) /kg)	≤ 15	≤ 20	≤ 20	Non limité
UV à 270 nm	≤ 0.35	≤ 0.35	≤ 0.45	Non limité

Les résultats des analyses physico-chimiques de deux types d'huile d'argan alimentaire et cosmétique sont présentés dans les tableaux II.2 et II.3.

Tableau II.2 : Paramètres physico-chimiques de l'huile d'argan alimentaire
[197].

Région	Agadir		Ait Baha		Essaouira		Taroudant	
Méthode	T	P	T	P	T	P	T	P
Acidité%	0.6	0.3	0.6	0.26	0.46	0.28	0.32	0.27
Ip (méq (O ₂) /kg)	1.5	1.2	0.67	1.08	1.2	1.03	0.98	0.77
K 232	1.35	1.1	1.38	1.17	1.22	1.19	1.32	1.33
K 270	0.29	0.25	0.25	0.19	0.18	0.18	0.25	0.29

T : extraction Traditionnelle, P : extraction par Presse.

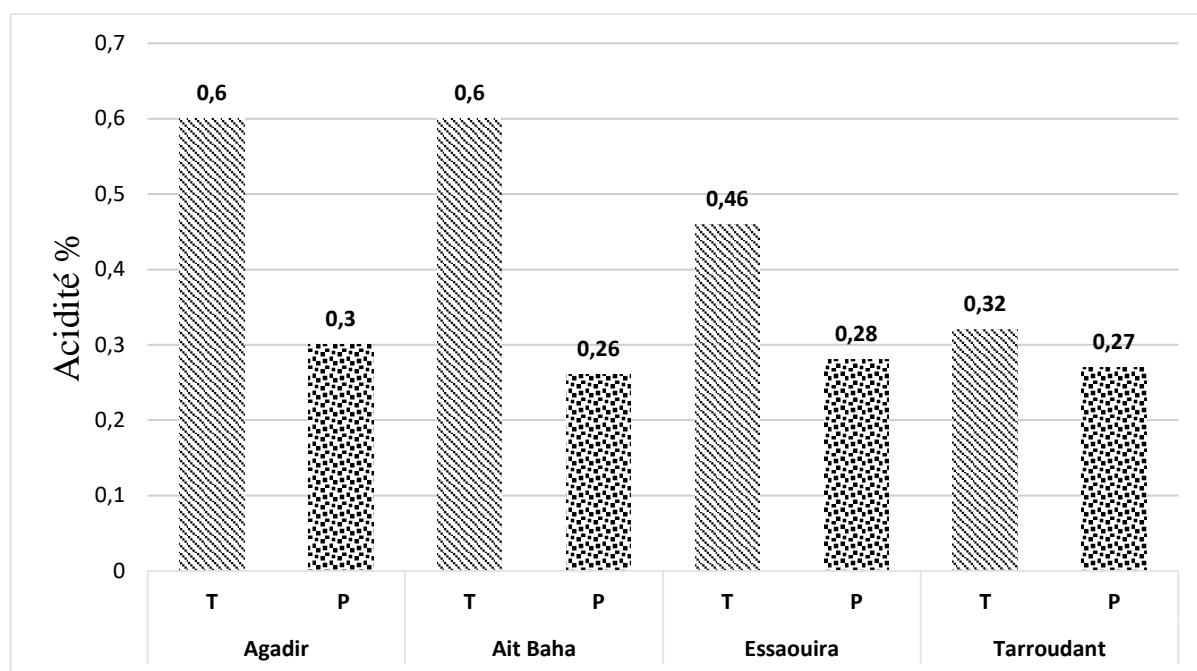
Tableau II.3 : Paramètres physico-chimiques de l'huile d'argan cosmétique
[197].

Région	Agadir			Ait Baha			Essaouira			Tarroudant		
Méthode	T	P	S	T	P	S	T	P	S	T	P	S
Acidité%	1,70	0,30	0,25	1,52	0,35	0,27	1,48	0,21	0,28	0,98	0,34	0,19
Ip (méq (O ₂) /kg)	2.30	1.19	1.23	2.12	1.09	0.74	2.11	1.1	1.46	1.27	1.1	1.69
K 232	1,24	1,20	1,32	1,35	1,25	1,27	1,18	1,25	1,33	1,14	1,26	1,34
K 270	0,40	0,21	0,30	0,36	0,22	0,29	0,34	0,24	0,32	0,33	0,29	0,30

T : extraction Traditionnelle, P : extraction par Presse, S : extraction par Solvant.

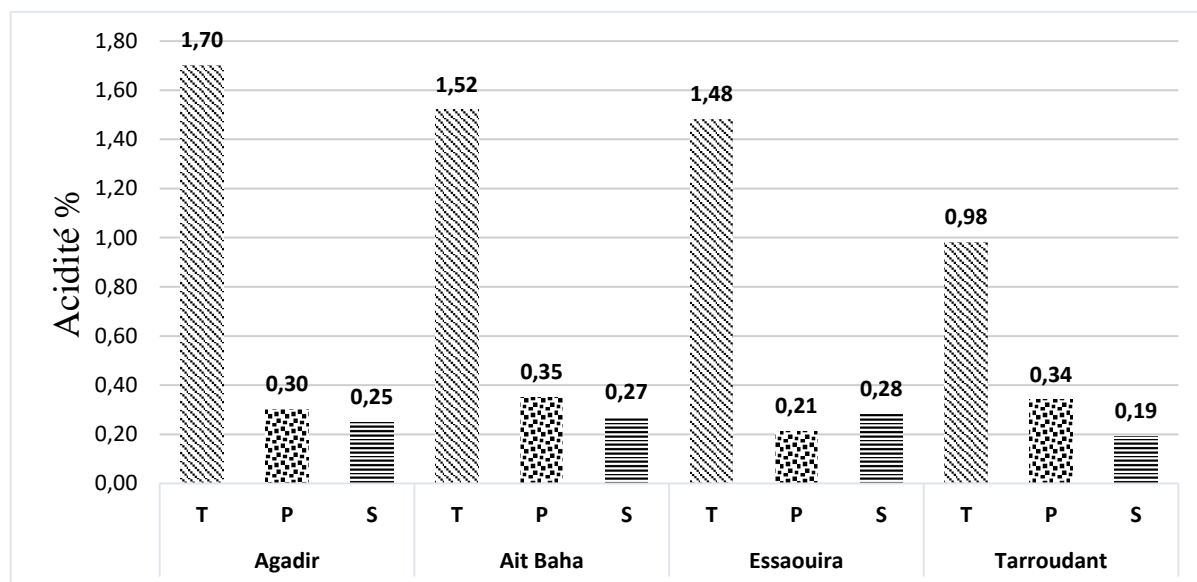
II.3.1.1 Acidité

L'huile d'argan renferme naturellement très peu d'acides gras libres. La détermination de l'acidité permet de renseigner sur le degré éventuel d'altération des huiles par hydrolyse des triglycérides en acides gras. Les résultats de l'analyse de ce paramètre sont présentés sur les figures II.2 et II.3.



T : extraction Traditionnelle, P : extraction par Presse.

Figure II.2 : Acidité des huiles d'argan alimentaire en fonction de l'origine géographique et du mode d'extraction.



T : extraction Traditionnelle, P : extraction par Presse, S : extraction par Solvant

Figure II.3 : Acidité des huiles d'argan cosmétique en fonction de l'origine géographique et du mode d'extraction.

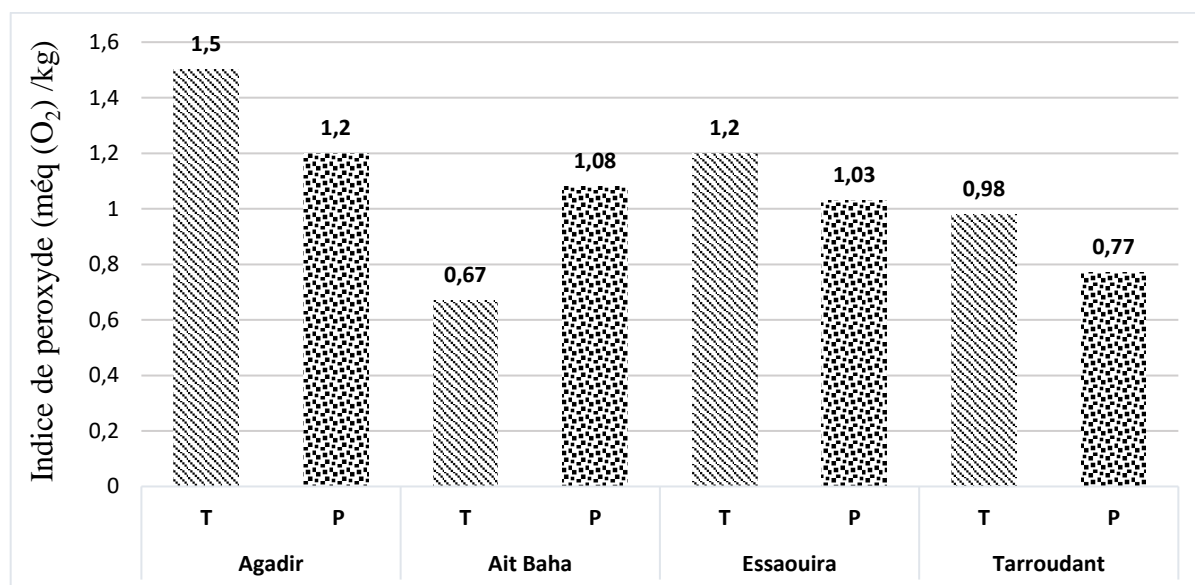
L'examen de la figure II.2 montre bien que, quelles que soient leurs origines ou leurs modes d'extraction, toutes les huiles d'argan alimentaires étudiées sont classées dans la catégorie « Huile d'argan extra vierge » puisque la teneur en acides gras libres des échantillons analysés reste en dessous de 0.8%. Tandis que les huiles d'argan cosmétique (Fig. II.3) obtenues par extraction artisanale, un taux maximal d'acidité 1.70 % a été enregistré pour la région d'Agadir et 1.52% pour la région Ait Baha. Ces valeurs dépassent largement la valeur limite supérieure, au-dessus de laquelle ces huiles deviennent « Huile d'argan vierge courante ». Ainsi pour la zone d'Essaouira et Taroudant, les valeurs de l'acidité sont respectivement de l'ordre 1.48 et 0.98 % ce qui les classe comme « Huile d'argan vierge fine ».

Ces résultats prouvent que la torréfaction et la méthode d'extraction apparaîtraient également comme des paramètres influençant la valeur d'acidité d'huile d'argan. En effet, la valeur d'acidité des échantillons des huiles préparées à partir des amandes torréfiées est inférieure à celles des huiles préparées à partir des amandes non torréfiées [122]. De plus, l'utilisation de la méthode traditionnelle qui exige l'ajout de l'eau au cours de l'extraction augmente le pourcentage d'acidité. Ceci pourrait être expliqué par le fait que l'eau catalyse l'hydrolyse des triglycérides et donc entraîne une augmentation de l'acidité [29,123].

II.3.1.2 Indice de peroxyde

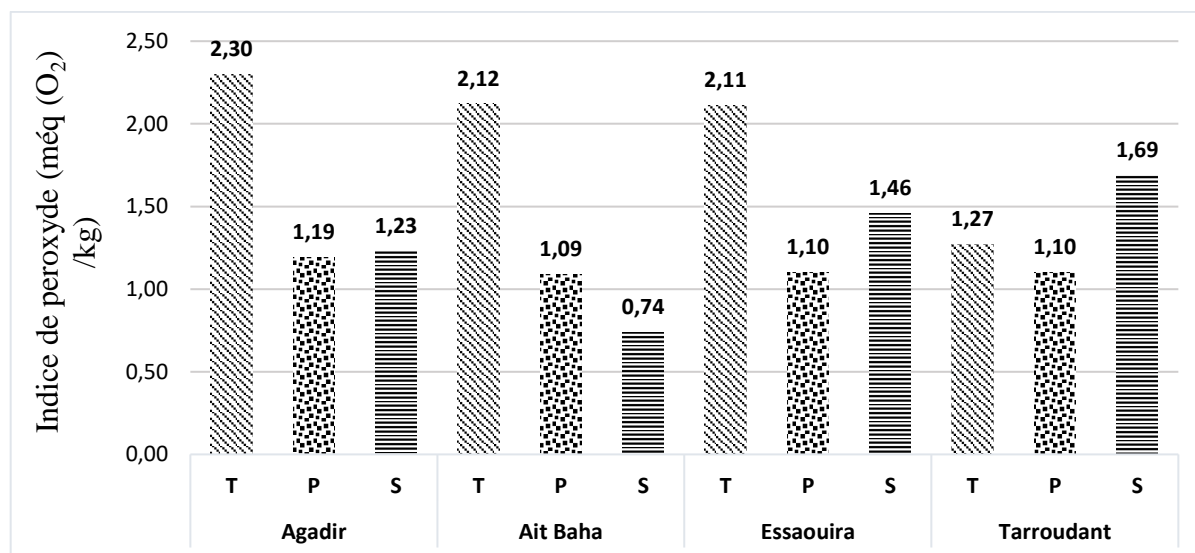
L'indice de peroxyde (Ip) révèle les premiers degrés d'oxydation de l'huile, il augmente progressivement avec l'oxydation primaire de l'huile jusqu'à ce que le taux de dégradation des hydroperoxydes formés dépasse la formation de nouveaux hydroperoxydes [124]. Cet indice est très utile, il permet de donner les informations des conditions de conservation, des méthodes d'extraction, et préciser les premières étapes d'une détérioration oxydative du produit [125,126].

Les résultats relatifs à l'analyse d'Indice de peroxyde de l'huile d'argan alimentaire et cosmétique sont représentés dans les figures II.4 et II.5.



T : extraction Traditionnelle, P : extraction par Presse.

Figure II.4 : Indice de peroxyde des huiles d'argan alimentaire en fonction de l'origine géographique et du mode d'extraction.



T : extraction Traditionnelle, P : extraction par Presse, S : extraction par Solvant.

Figure II.5 : Indice de peroxyde des huiles d'argan cosmétique en fonction de l'origine géographique et du mode d'extraction.

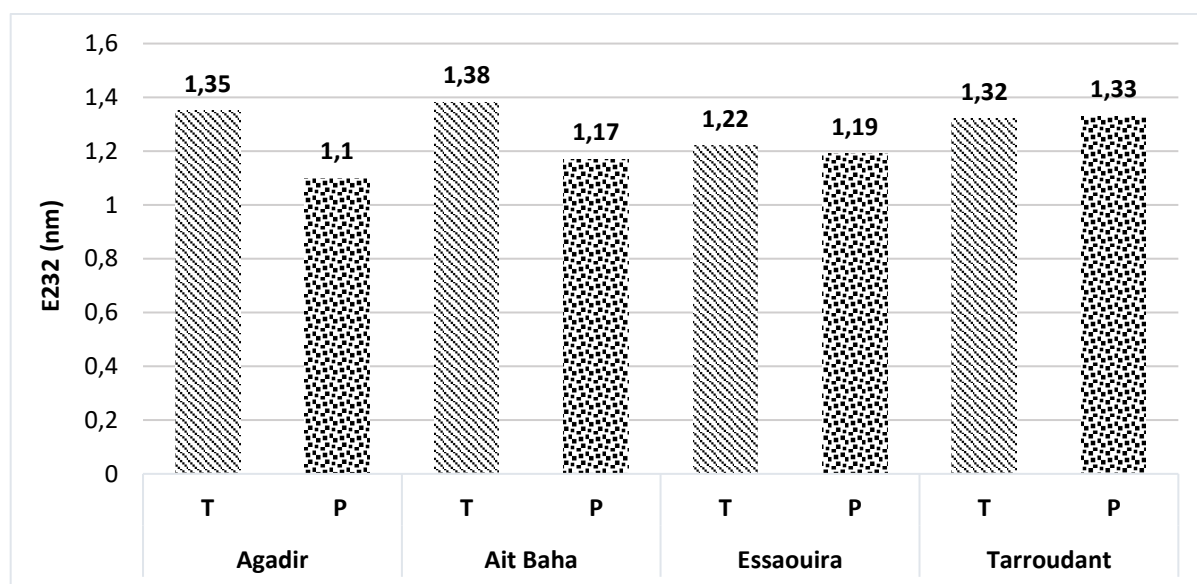
Les résultats de cet indice sont assez bas, ceci permet de conclure que les huiles étudiées quelles que soient leurs origines, leurs modes d'extraction et leurs types n'ont pas encore subi d'altération. Cela s'explique par la présence d'antioxydants que renferment les fruits d'arganier et qui passe dans l'huile après extraction [71].

II.3.1.3 Extinction spécifique en UV

La détermination de l'extinction spécifique de l'huile d'argan, nous a permis de mettre en évidence la qualité de l'huile qui est sujette directement aux phénomènes de lipopéroxydation. L'extinction spécifique à 232 nm et à 270 nm d'un corps gras peut donc être considérée comme une image de son état d'oxydation. Plus son extinction à 232 nm est forte, plus il est peroxydé. De même, plus l'extinction à 270 nm est forte, plus il est riche en produits secondaires d'oxydation ce qui traduit une faible aptitude à la conservation [17].

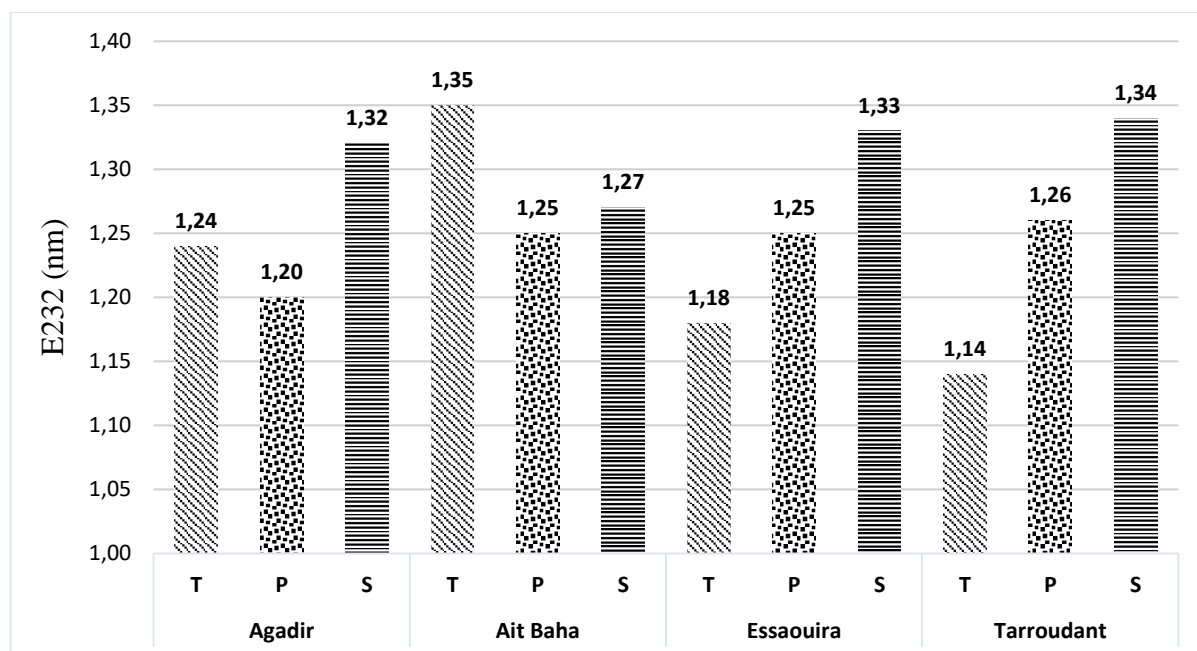
II.3.1.3.1 Extinction spécifique E232

Suite aux analyses des adsorptions à l'extinction spécifique (E232) des huiles alimentaires et cosmétiques, dont les résultats sont portés sur les figures II.6 et II.7, nous constatons que toutes les huiles d'argan étudiées ont des valeurs d'absorbance sensiblement faibles et se situent entre 1.1- 1.38, sachant que la valeur de l'extinction à 232 nm n'existe pas dans la normalisation marocaine [42,121,126].



T : extraction Traditionnelle, P : extraction par Presse.

Figure II.6 : Extinction spécifique (E232) des huiles d'argan alimentaire en fonction de l'origine géographique et du mode d'extraction.

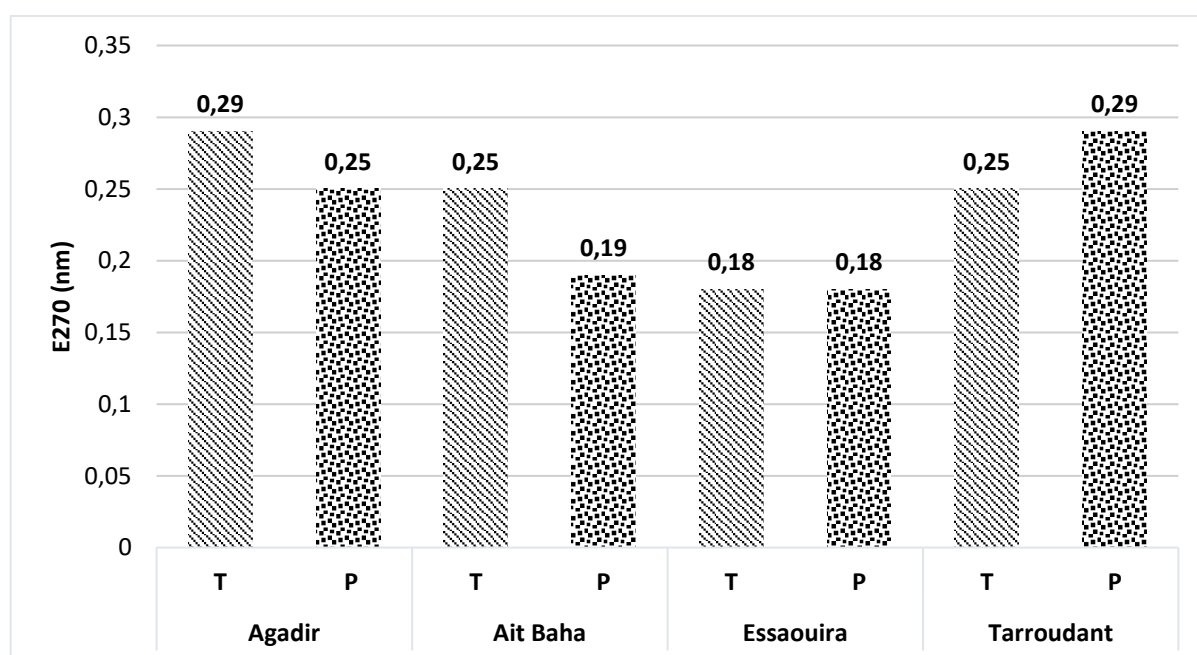


T : extraction Traditionnelle, P : extraction par Presse, S : extraction par Solvant

Figure II.7 : Extinction spécifique (E232) des huiles d'argan alimentaire en fonction de l'origine géographique et du mode d'extraction.

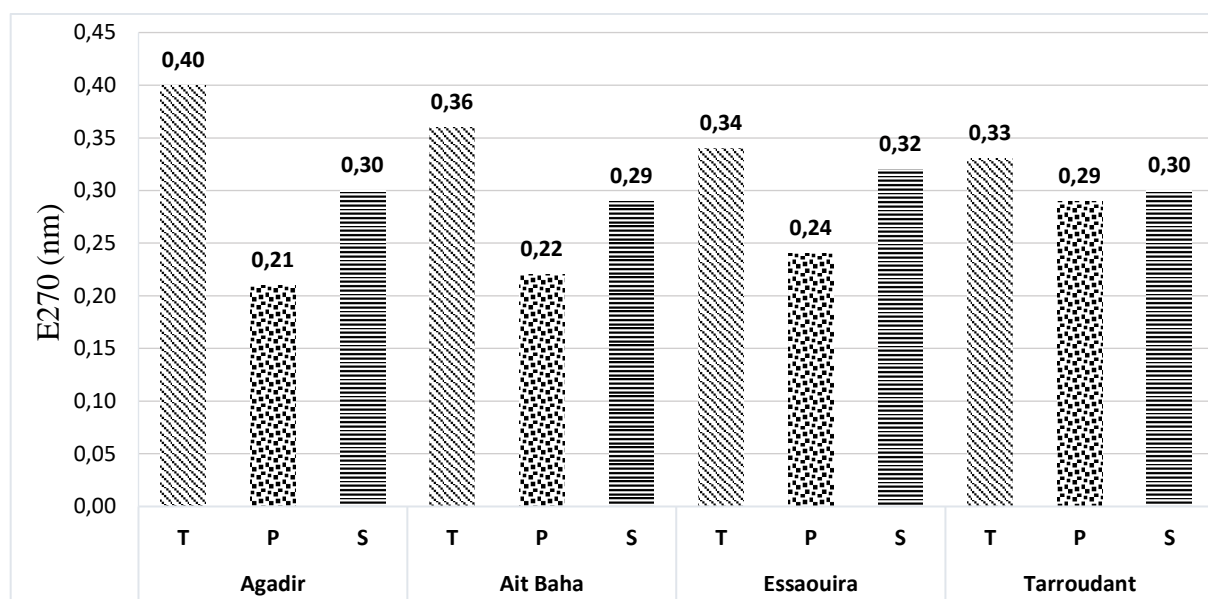
II.3.1.3.2 Extinction spécifique K270

Les résultats dégagés à travers cette étude pour les deux types de l'huile d'argan qui sont présentés sur les figures II.8 et II.9, répondent à la norme marocaine dont la valeur est fixée à 0.35 pour l'absorbance à 270 nm à l'exception de l'huile cosmétique extrait traditionnelle des régions d'Agadir et Ait Baha, qui sont dépassé cette valeur, ce qui permet de les classées à la catégorie « Huile d'argan vierge courante ».



T : extraction Traditionnelle, P : extraction par Presse.

Figure II.8 : Extinction spécifique (E270) des huiles d'argan alimentaire en fonction de l'origine géographique et du mode d'extraction.



T : extraction Traditionnelle, P : extraction par Presse, S : extraction par Solvant.

Figure II.9 : Extinction spécifique (E270) des huiles d'argan cosmétique en fonction de l'origine géographique et du mode d'extraction.

II.3.2 Evaluation des teneurs globales des métaux et oligoéléments

Les résultats d'analyse des concentrations en métaux et en oligoéléments dans l'huile d'argan alimentaire et cosmétique extraits par différentes méthodes, sont présentés dans les tableaux II.4 et II.5.

Tableau II. 4 : Estimation des concentrations en (mg/L) des métaux et oligoéléments dans les huiles alimentaires [197].

Région	Méthode	Ca	P	Mg	K	Fe	Sn	Zn	Cu	Mn	Cd	Cr
Agadir	T	6.7	2.39	1.92	1.12	0.43	0.19	0.03	0.01	0.01	0.01	LD
	P	7.37	2.50	2.28	1.11	0.47	0.62	0.03	0.02	0.01	0.01	LD
Ait Baha	T	7.17	2.68	2.20	1.23	0.51	0.18	0.03	0.03	0.01	0.01	LD
	P	8.17	2.43	2.45	1.17	0.46	0.66	0.03	0.02	0.01	0.01	LD
Essaouira	T	6.27	2.14	1.86	1.78	0.35	0.11	0.04	0.02	0.01	0.01	LD
	P	8.45	2.32	2.64	1.02	0.47	0.64	0.02	0.02	0.01	0.01	LD
Taroudant	T	6.12	2.07	2.07	0.91	0.64	0.27	0.03	0.02	0.01	0.01	LD
	P	8.65	2.25	2.63	1.02	0.45	0.62	0.04	0.02	0.01	0.01	LD

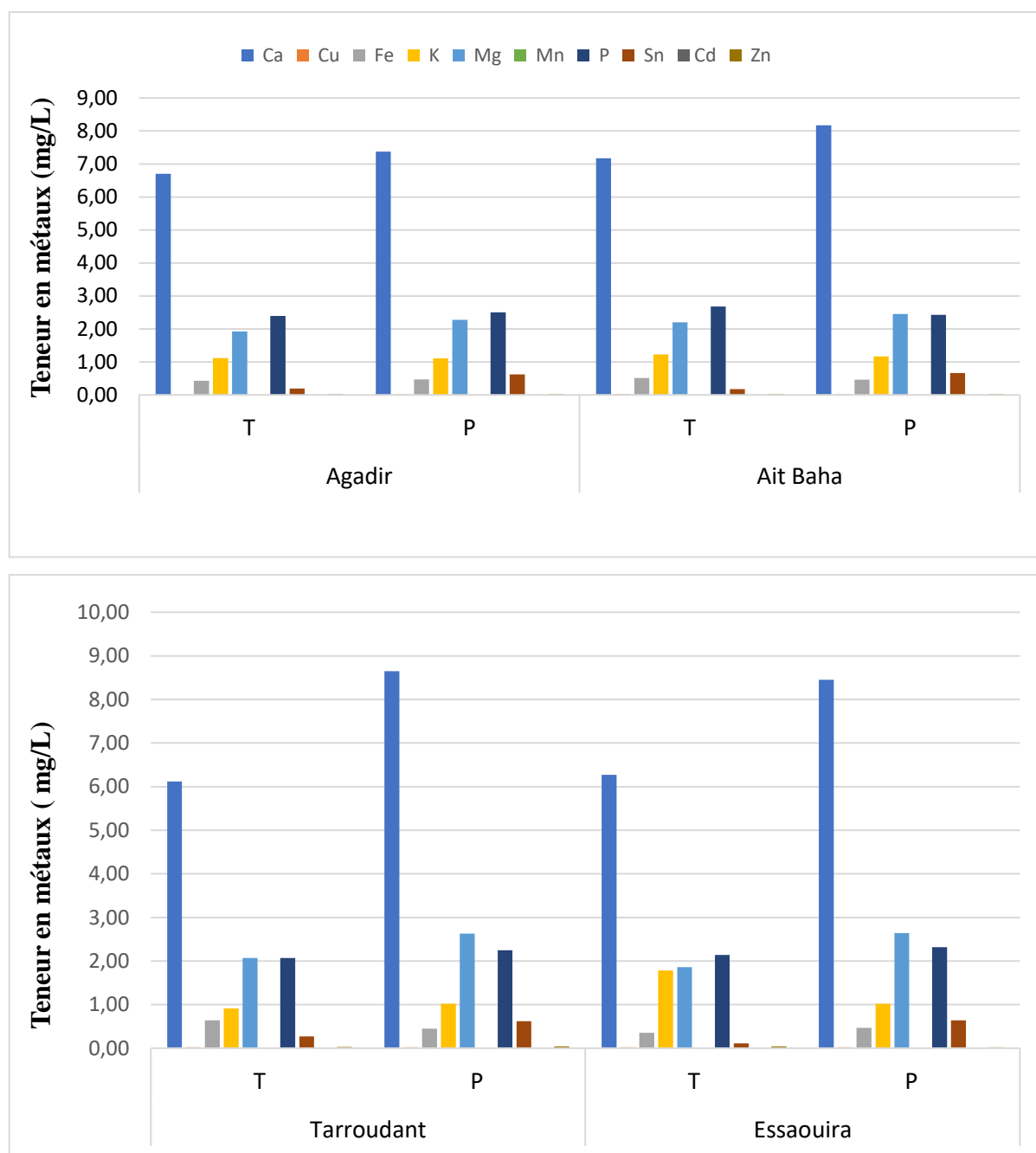
T : extraction traditionnelle, P : extraction par presse, LD : limite de détection

Tableau II.5 : Estimation des concentrations en (mg/L) des métaux et oligoéléments dans les huiles cosmétiques [197].

Région	Méthode	Ca	P	Mg	K	Fe	Sn	Cu	Zn	Mn	Cd	Cr
Agadir	T	8.39	2.42	2.44	0.98	0.21	0.71	0.02	0.04	0.01	0.01	LD
	P	8.56	2.46	2.46	1.18	0.31	0.23	0.02	0.03	0.01	0.01	LD
	S	6.8	2.28	1.81	1.31	0.19	1.30	0.03	0.06	0.02	0.01	LD
Ait Baha	T	6.93	2.61	2.11	1.13	0.93	0.40	0.02	0.03	0.02	0.01	LD
	P	7.69	2.18	1.99	0.66	0.37	0.12	0.02	0.03	0.01	0.01	LD
	S	9.07	2.92	2.43	2.10	0.28	0.77	0.02	0.03	0.01	0.01	LD
Essaouira	T	10.31	2.60	2.79	1.57	0.03	1.13	0.02	0.02	0.02	0.01	LD
	P	8.42	2.06	2.44	1.07	0.29	0.20	0.02	0.04	0.01	0.01	LD
	S	6.77	2.15	1.74	0.62	0.81	0.33	0.03	0.03	0.01	0.01	LD
Taroudant	T	9.17	2.51	2.59	1.84	0.01	0.75	0.02	0.03	0.02	0.01	LD
	P	9.96	1.89	2.64	0.94	0.17	0.09	0.03	0.03	0.01	0.01	LD
	S	10.58	1.87	3.17	3.56	0.03	0.84	0.03	0.01	0.02	0.01	LD

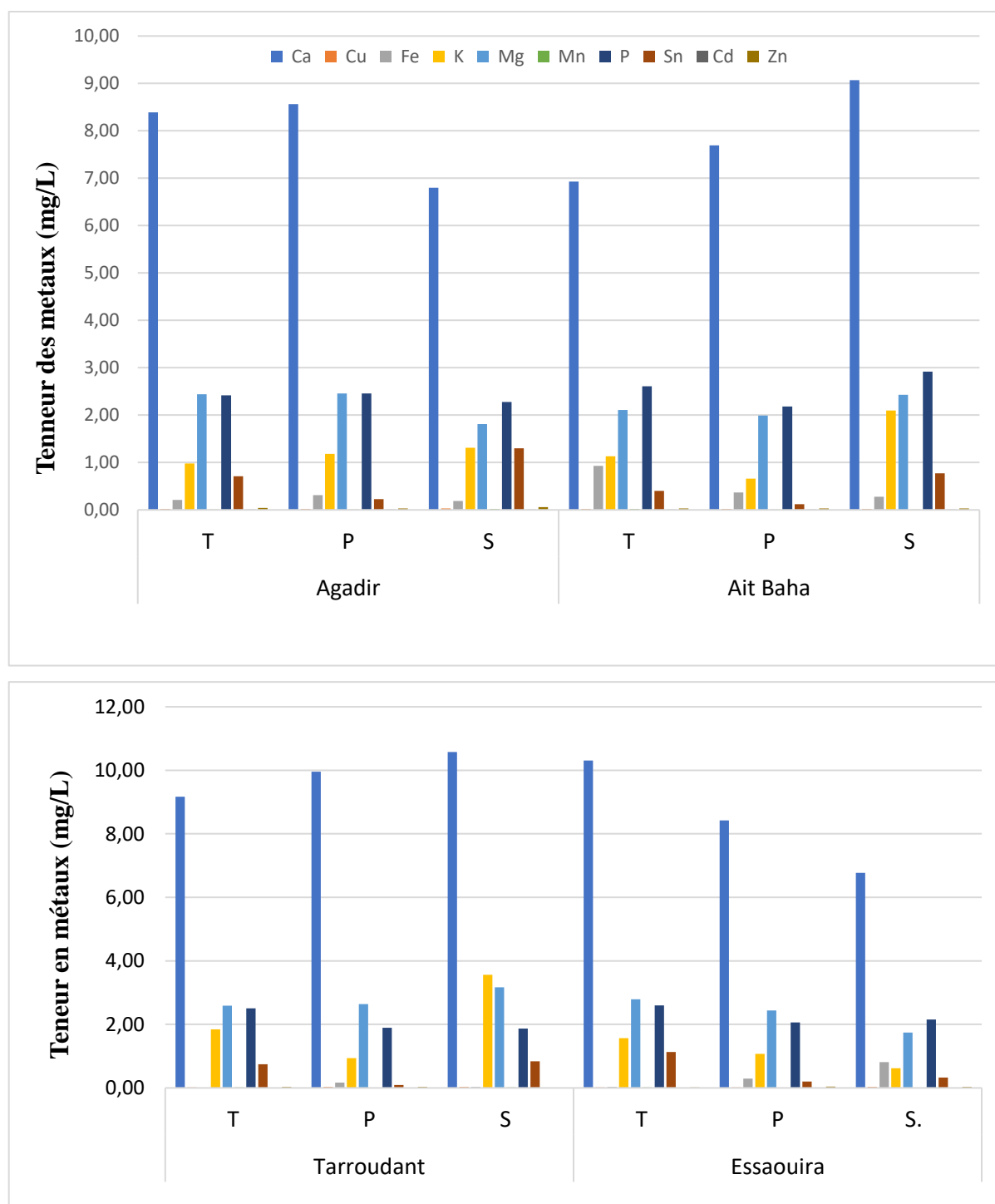
T : extraction Traditionnelle, P : extraction par Presse, S : extraction par Solvant., LD : limite de détection.

Les figures II. 10 et II. 11 donnent les variations des concentrations en (mg/L) des différents minéraux et oligoéléments dans les huiles alimentaire et cosmétique selon la méthode d'extraction et selon la région de provenance. Ces figures montrent que les deux types d'huile sont riches en Ca, P, Mg et K, dont le calcium est le plus abondant. Par ailleurs les concentrations des autres métaux analysés : Fe, Sn, Cu, Zn et Mn se présentent en quantités faibles. A noter finalement que pour toutes les huiles étudiées, la teneur en Cd est fixée à la valeur 0.01mg/L et la teneur en Cr n'a été pas détecté.



T : extraction Traditionnelle, P : extraction par Presse.

Figure II. 10 : Représentation des différentes concentrations en (mg/L) des métaux et oligoéléments dans l'huile alimentaire selon la méthode d'extraction et selon la région de provenance.



T : extraction Traditionnelle, P : extraction par Presse, S : extraction par Solvant.

Figure II. 11 : Représentation des différentes concentrations en (mg/L) des métaux et oligoéléments dans l'huile cosmétique selon la méthode d'extraction et selon la région de provenance.

Afin de déterminer l'impact du mode d'extraction sur la composition en métaux des échantillons, nous avons opté une analyse statistique de la variance (ANOVA) à un seul facteur, même si le nombre des échantillons à étudier est statistiquement faible. L'objectif est simplement de tester la présence de différences significatives (ou non) entre les moyennes des concentrations dans les échantillons en notre possession. Dans ce contexte, lors des études spatio-temporelles présentés précédentes [122, 127] ont montré que la période et la région de la récolte n'influent pas sur les concentrations en métaux et en oligoéléments dans l'huile d'argan, mais seul l'effet de méthodes d'extraction qui a une influence.

Les résultats pour chaque élément ont été reportés séparément sur le tableau II.6. La significativité entre les méthodes d'extraction est calculée par le test (F-test de Fisher, probabilité $p \leq 0.05$).

Tableau II.6 : Résultat de l'analyse de variance à un facteur (méthode d'extraction) (F-Test) pour les huiles alimentaires et cosmétique.

Elément	Huile	F	F Critique	p (Probabilité)
Ca	Alimentaire	18.870	5.980	0.004
	Cosmétique	0.080	4.250	0.910
Cu	Alimentaire	0000	5.980	1.000
	Cosmétique	3.500	4.250	0.070
Fe	Alimentaire	0.100	5.980	0.750
	Cosmétique	0.019	4.250	0.980
K	Alimentaire	0.900	5.980	0.370
	Cosmétique	1.460	4.250	0.280
Mg	Alimentaire	18.080	5.980	0.005
	Cosmétique	0.189	4.250	0.830
Mn	Alimentaire	-	-	-
	Cosmétique	3	4.250	0.100
P	Alimentaire	0.136	5.980	0.720
	Cosmétique	1.730	4.250	0.230
Sn	Alimentaire	171.950	5.980	0.001
	Cosmétique	6.130	4.250	0.02
Zn	Alimentaire	0.270	5.980	0.620
	Cosmétique	0.048	4.250	0.950

Les résultats de l'ANOVA à un seul facteur (mode d'extraction) montrent qu'il existe un effet sensiblement significatif du mode d'extraction sur les teneurs du Ca, Mg et Sn dans l'huile alimentaire ($p \leq 0.05$). Alors que pour l'huile cosmétique seul le Sn est affecté par la méthode. Par ailleurs, aucun effet significatif des méthodes d'extraction sur les concentrations de K, P, Fe, Mn, Zn, Cu et Cd n'a été relevé, et ce pour les deux huiles ($p > 0.05$).

En conséquence, les résultats obtenus montrent que globalement, l'effet du mode d'extraction n'est pas significatif pour la plupart des éléments analysés dans les deux types d'huile d'argan alimentaire (amandons torréfiés) et cosmétique (amandons non torréfiés) à l'exception du calcium, magnésium et l'étain qui sont visiblement influencés.

II.3.2.1 Analyse en composantes principales (ACP)

Afin de définir la corrélation existante entre les métaux étudiés, une analyse multidimensionnelle en composantes principale (ACP) a été réalisée. L'Analyse en composante principale (ACP) est une méthode qui permet la simplification des données par l'étude des relations entre toutes les variables afin de déterminer la possibilité de la singularisation et les ressemblances entre les individus et les variables [128]. Les résultats de l'ACP sont partiellement reportés pour les deux huiles d'argan alimentaire et cosmétique.

II.3.2.1.1 Analyse de l'huile d'argan alimentaire par ACP

L'étude des corrélations linéaires bi-variées entre les métaux étudiés nous renseigne sur la force des associations éventuelles entre eux [128]. La matrice de corrélation des paramètres mesurés dans l'huile d'argan alimentaire sont regroupés dans le tableau II.7. D'après les résultats de cette matrice, nous pouvons tirer les conclusions suivantes : Une forte association significative et positive est observée entre le calcium et le magnésium avec un coefficient de

corrélation ($r^2 = 0.920$) d'une part et entre le calcium et l'étain avec un coefficient de corrélation ($r^2 = 0.856$). Une forte association significative et positive est aussi observée entre le magnésium et l'étain ($r^2 = 0.893$). Enfin, une corrélation significative et positive entre le potassium et le zinc ($r^2 = 0,740$).

Tableau II.7 : Matrice de corrélation des métaux analysés dans l'huile d'argan alimentaire

Variables	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	P	Sn	Zn
Ca	1									
Cd	0,000	1								
Cu	0,487	0,000	1							
Fe	0,512	0,000	0,691	1						
K	-0,229	0,000	0,111	-0,347	1					
Mg	0,920	0,000	0,249	0,383	-0,527	1				
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1			
P	0,164	0,000	0,393	-0,110	-0,074	0,177	0,000	1		
Sn	0,856	0,000	0,093	0,383	-0,464	0,893	0,000	0,103	1	
Zn	-0,177	0,000	0,000	-0,208	0,740	-0,430	0,000	-0,396	-0,373	1

Les chiffres en gras indiquent les corrélations significatives

La projection des variables sur le plan factoriel F1 et F2 exhibe deux pôles (Figure II.12) : Le plan F1 affichant 42.79 % de la variance, Il est déterminé par deux principaux groupes : le groupe constitué par K et Zn et le second groupe formé par l'ensemble (Ca, Mg et Sn). Le plan factoriel F2 représentant uniquement 21.66 % de l'information est considéré comme un axe caractérisant le fer. Cependant les autres métaux tels que le P, le Cu, le Cd et le Mn sont faiblement corrélés.

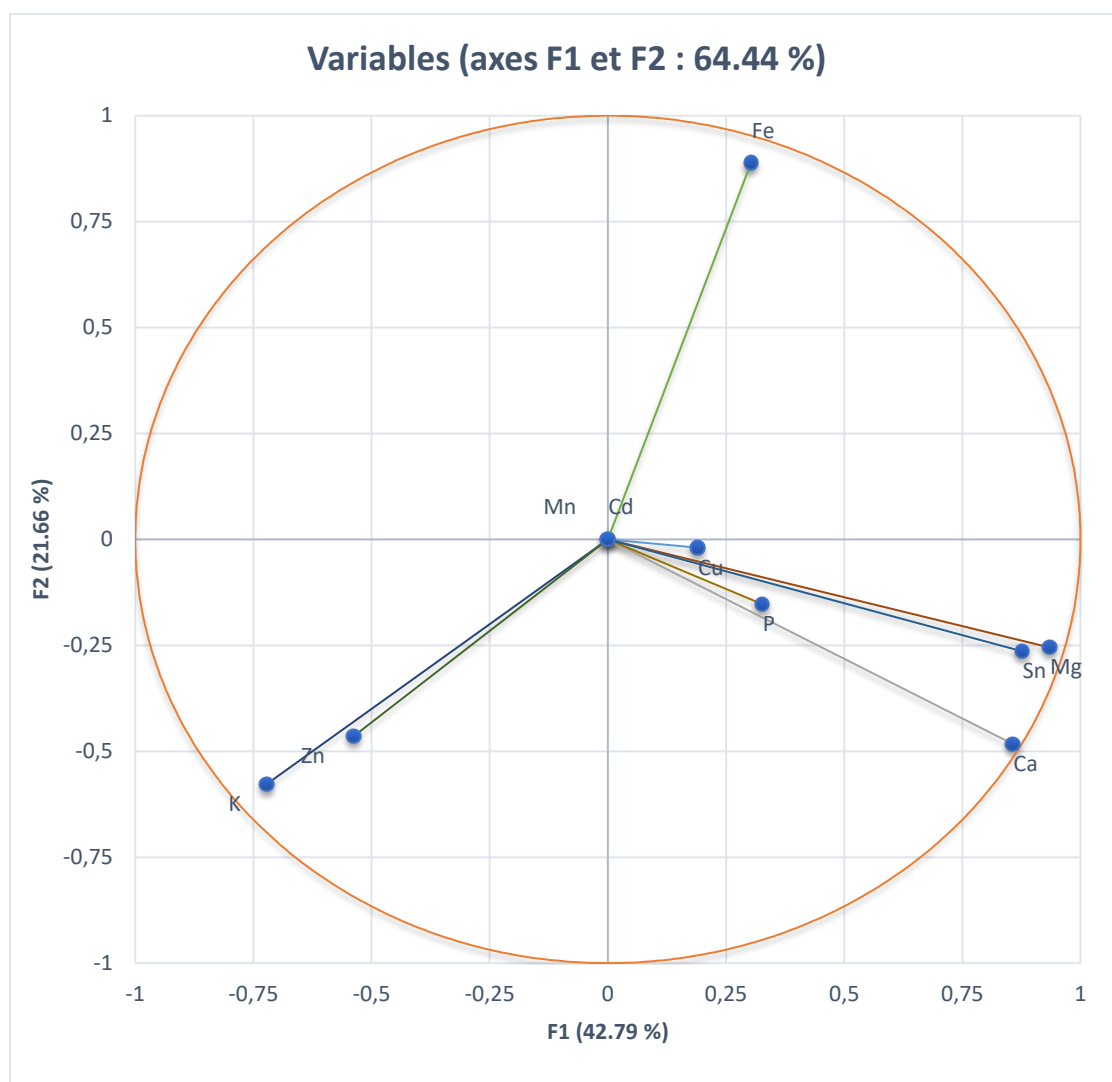


Figure II.12 : Cercle de corrélation de l'ACP montrant les relations entre les éléments analysés dans l'huile alimentaire.

II.3.2.1.2 Analyse de l'huile d'argan cosmétique par ACP

La matrice de corrélation des paramètres mesurés dans l'huile d'argan cosmétique sont indiqués dans le tableau II.8. Il ressort de cette matrice que, le calcium est corrélé significativement et positive avec le potassium et le magnésium dont les coefficients de corrélation sont respectivement ($r^2 = 0.627$) et ($r^2 = 0.848$), tandis qu'il est corrélé significativement et négative avec le fer et le zinc dont les coefficients de corrélation sont respectivement ($r^2 = -0,640$) et (r^2

= -0,648). Le cuivre présente aussi une corrélation significative et négative avec le phosphore ($r^2 = -0,660$). Il est à noter qu'une association significative et négative est constatée entre le magnésium et le zinc avec un coefficient de corrélation ($r^2 = -0,661$). Une association significative et positive est observée entre le magnésium et le potassium avec un coefficient de corrélation ($r^2 = 0,718$) d'une part et entre le manganèse et l'étain avec un coefficient de corrélation ($r^2 = 0,683$).

Tableau II.8 : Matrice de corrélation des métaux analysés dans l'huile d'argan cosmétique

Variables	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	P	Sn	Zn
Ca	1									
Cd	0,000	1								
Cu	-0,013	0,000	1							
Fe	-0,640	0,000	0,025	1						
K	0,627	0,000	0,178	-0,477	1					
Mg	0,948	0,000	-0,079	-0,557	0,718	1				
Mn	0,137	0,000	0,120	-0,131	0,513	0,235	1			
P	-0,121	0,000	-0,660	-0,057	-0,018	-0,121	0,126	1		
Sn	0,157	0,000	0,124	-0,560	0,492	0,155	0,683	0,346	1	
Zn	-0,648	0,000	0,052	-0,054	-0,523	-0,661	-0,123	0,078	0,162	1

Les chiffres en gras indiquent les corrélations significatives

Les deux premiers axes de l'ACP présentés sur la figure II.13 expliquent une variance totale d'environ 62.85 %. Le plan F1 affichant 42.01 % de la variance, il est déterminé par deux principaux groupes : le groupe du (Zn et Fe) et le second groupe formé par l'ensemble (Ca, Mg et K). Le plan factoriel F2 représentant 20.84 % de l'inertie totale. Il est constitué par le groupe qui comporte le P, le Mn et Sn. Cependant le Cu, le Cd et le Mn sont faiblement corrélés.

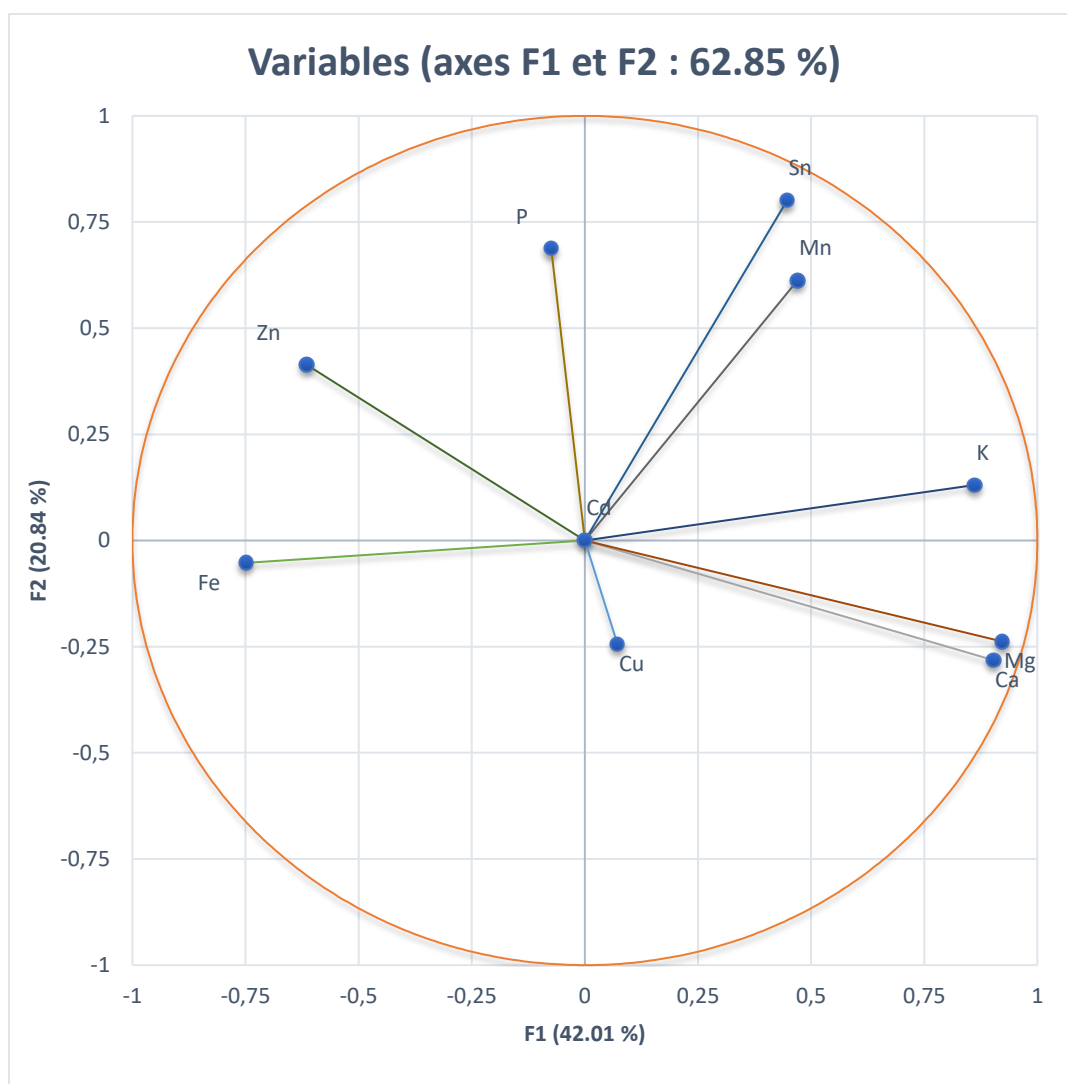


Figure II.13 : Cercle de corrélation de l'ACP montrant les relations entre les éléments analysés dans l'huile cosmétique.

II.4 Conclusion

Les résultats de la présente étude permettent de conclure, en se référant à la norme marocaine, que les caractéristiques physico-chimiques (acidité, indice de peroxyde et l'extinction spécifique) de l'huile d'argan alimentaire et cosmétique provenant de différentes régions et obtenues par différentes méthodes d'extraction, ressemblent bien aux caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'argan extra vierge. Une exception est à noter pour l'huile cosmétique extrait traditionnellement, pour laquelle nous avons observé des valeurs d'acidité libre

et de l'extinction spécifique K270 plus élevées par rapport aux autres huiles. Nous avons également démontré que l'acidité libre et l'extinction spécifique K270 de l'huile cosmétique sont fortement influencées par la méthode d'extraction. Par conséquent il n'est pas recommandé d'extraire l'huile cosmétique par la méthode traditionnelle, puisqu'elle s'oxyde facilement ce qui le rend inutile à l'utilisation.

Par ailleurs, la technique ICP-AES est largement considérée analytiquement la plus importante pour l'évaluation de la teneur en métaux dans l'huile d'argan. Les résultats de ce chapitre montrent que le procédé d'extraction n'a aucune influence sur la teneur en éléments diététique dans l'huile d'argan.

Vue les propriétés bénéfiques de l'huile d'argan et sa quantité engendrée comme produit alimentaire et cosmétique dont les pays méditerranéens et en particulier au Maroc, nous nous sommes intéressés dans le chapitre suivant aux autres voies de valorisation concernant les feuilles d'arganier.

CHAPITRE III :
EUDE EXPERIMENTALE DE SORPTION
DES FEUILLES D'ARGANIER

III.1 Introduction

Les feuilles d'arganier représentent une source inépuisable de remèdes traditionnels grâce aux principes actifs qu'elles contiennent : huiles essentielles, composés phénoliques, flavonoïdes, tanins, etc. Ce qui constitue une nouvelle possibilité de les valoriser dans les secteurs pharmaceutique et cosmétique [129].

Mais, pour que la plante soit utile et exploitée dans certains domaines, elle doit être conservée sèche afin de prolonger sa durée de stockage tout en préservant ses constituants actifs. En effet, le séchage est une opération importante dans le domaine agro-alimentaire et industriel qui consiste à éliminer totalement ou partiellement l'eau d'un produit humide [130].

Ainsi, la détermination des isothermes de sorption s'avère un passage incontournable pour la compréhension des mécanismes de déshydratation de la feuille d'arganier par exemple. En effet, le domaine de stabilité d'un produit après séchage ne peut être bien compris qu'à partir de ces courbes d'humidité, dont la détermination expérimentale exige un grand nombre de mesures. Ces derniers caractérisent l'équilibre et permettent de renseigner sur les types d'eaux présentes dans le produit à sécher et aussi de déterminer la teneur en eau finale [131].

Les objectifs de ce chapitre sont, d'une part la détermination des isothermes d'équilibre de désorption et d'adsorption des feuilles d'arganier à des températures allant de 30 à 50 ° C, d'autres part, la vérification des différentes équations isothermes de sorption d'humidité à prédire les données d'équilibre des feuilles d'argan et de sélectionner le modèle qui correspond le mieux aux données expérimentales correspondant à la plage des températures étudiées.

Enfin, le calcul de la chaleur isostérique nette de désorption et d'adsorption à différentes teneurs en humidité.

III.2 Matériel et mode opératoire

III.2.1 Matériel végétal

Les échantillons utilisés dans ce travail sont des feuilles *d'Argania spinosa (L) Skeels*, collectées de Taroudant du sud-ouest du Maroc.

III.2.2 Dispositif expérimental

La détermination des isothermes d'adsorption-désorption des feuilles d'arganier a été effectuée avec la méthode gravimétrique statique. Cette méthode assure la régularisation de l'humidité par contact avec des solutions salines aqueuses au-dessus desquelles la pression de vapeur d'eau, à température donnée, est parfaitement connue. Les solutions salines saturées utilisées : KOH, MgCl₂, K₂CO₃, KI, NaCl et BaCl₂. Ces solutions permettent d'obtenir des humidités relatives variant de 0,05 à 0,9 [80]. Les valeurs de l'activité de l'eau, pour différentes solutions salines saturées, à chaque température de travail sont données dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Valeurs de l'activité de l'eau des solutions salines en fonction de la température [80].

Solutions salines	a _w (30°C)	a _w (40°C)	a _w (50°C)
KOH	0.0738	0.0626	0.0572
MgCl ₂	0.3238	0.3159	0.3054
K ₂ CO ₃	0.4317	0.4230	0.4091
KI	0.6789	0.6609	0.6449
NaCl	0.7510	0.7470	0.7440
BaCl ₂	0.8980	0.8910	0.8823

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail (Fig.III.1) se compose d'une étuve remplie de six bocal d'un litre, chacun contenant un quart de solution saline différente. Les expériences d'adsorption et de désorption menées ont été

réalisées à trois températures différentes : 30, 40 et 50°C et a six valeurs d'humidité relative.

Les échantillons frais destinés au processus de désorption des feuilles d'arganier sont découpés en petits morceaux environ de même masse. Pour obtenir l'isotherme d'adsorption, les échantillons sont préalablement secs dans une étuve réglée à une température de 105°C pendant 24h. Puis les échantillons sont introduits dans des bocaux, chaque bocal comporte un porte-échantillon sur lequel est placé un flacon contenant une masse fraîche de 0.2 g (± 0.0001 g) de feuilles d'arganier pour la désorption et une masse sèche de 0.5 g (± 0.0001 g) de ces mêmes feuilles pour l'adsorption.

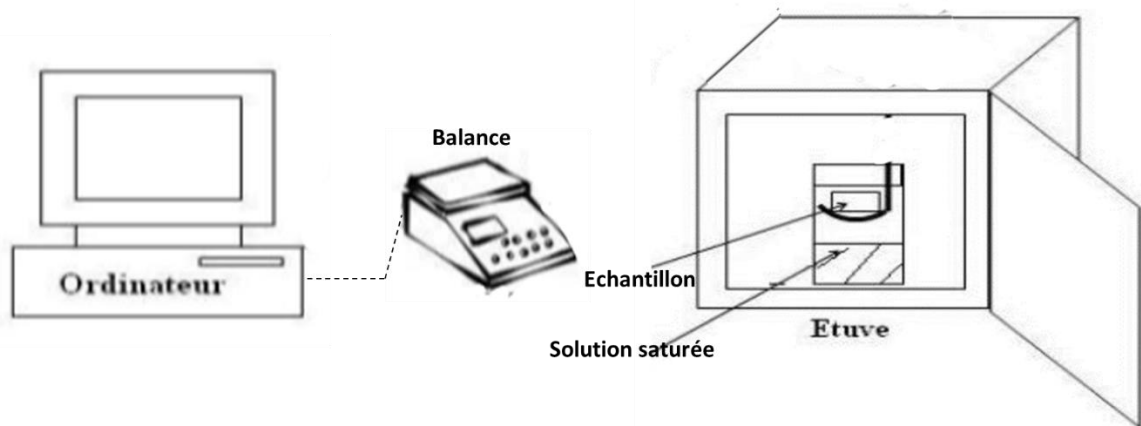


Figure III.1 : Dispositif expérimental utilisé pour la détermination des isothermes de sorption des feuilles d'arganier.

Les échantillons sont maintenus à température et humidité constantes et pesés tous les deux jours à l'aide d'une balance électronique de précision. Jusqu'à ce que la variation de masse entre deux mesures successives soit inférieure à 1%. L'équilibre thermodynamique est alors considéré comme atteint dès que les masses humides (m_H) d'équilibre sont déterminées. Les échantillons sont introduits dans une étuve à 105°C pendant 24h afin de déterminer leurs masses sèches (m_S). La teneur en eau d'équilibre ($X_{\text{éq}}$) est donnée par :

$$X_{\text{éq}} = \frac{m_h - m_s}{m_s}$$

III.3 Résultats et discussion

Les résultats de mesures de la teneur en eau d'équilibre ($X_{\text{éq}}$) d'adsorption et de désorption en fonction d'activité de l'eau (a_w) des solutions salines à trois températures (30 °C, 40 °C et 50 °C) sont présentés dans les tableaux (III.2 et III.3). L'équilibre hygroscopique a été atteint après 12 jours pour la désorption et 10 jours pour l'adsorption.

Tableau III.2 : Teneur en eau d'équilibre d'adsorption de feuilles d'arganier [198].

Solutions salines	30°C		40°C		50°C	
	a_w	$X_{\text{éq}}$ (Kg d'eau/kg.ms)	a_w	$X_{\text{éq}}$ (Kg d'eau/kg.ms)	a_w	$X_{\text{éq}}$ (Kg d'eau/kg.ms)
KOH	0.0738	0.0013	0.0626	0.0011	0.0572	0.0009
MgCl₂	0.3238	0.0023	0.3159	0.0021	0.3054	0.0012
K₂CO₃	0.4317	0.0035	0.4230	0.0030	0.4091	0.0022
KI	0.6789	0.0040	0.6609	0.0030	0.6449	0.0030
NaCl	0.7510	0.0054	0.7470	0.0041	0.7440	0.0035
BaCl₂	0.8980	0.0124	0.8910	0.0120	0.8823	0.0099

Tableau III.3 : Teneur en eau d'équilibre de désorption de feuilles d'arganier [198].

Solutions salines	30°C		40°C		50°C	
	a_w	$X_{\text{éq}}$ (Kg d'eau/kg.ms)	a_w	$X_{\text{éq}}$ (Kg d'eau/kg.ms)	a_w	$X_{\text{éq}}$ (Kg d'eau/kg.ms)
KOH	0.0738	0.0014	0.0626	0.0013	0.0572	0.001
MgCl₂	0.3238	0.0027	0.3159	0.0025	0.3054	0.0015
K₂CO₃	0.4317	0.0038	0.4230	0.0033	0.4091	0.0028
KI	0.6789	0.0043	0.6609	0.0034	0.6449	0.0031
NaCl	0.7510	0.0060	0.7470	0.0046	0.7440	0.0038
BaCl₂	0.898	0.0130	0.8910	0.0122	0.8823	0.0102

III.3.1 Isothermes de sorption des feuilles d'arganier

Les figure III.2 et III.3 représentent la variation de la teneur en eau d'équilibre $X_{\text{éq}}$ en fonction de l'activité de l'eau des solutions salines pour les trois températures étudiées 30. 40 et 50°C.

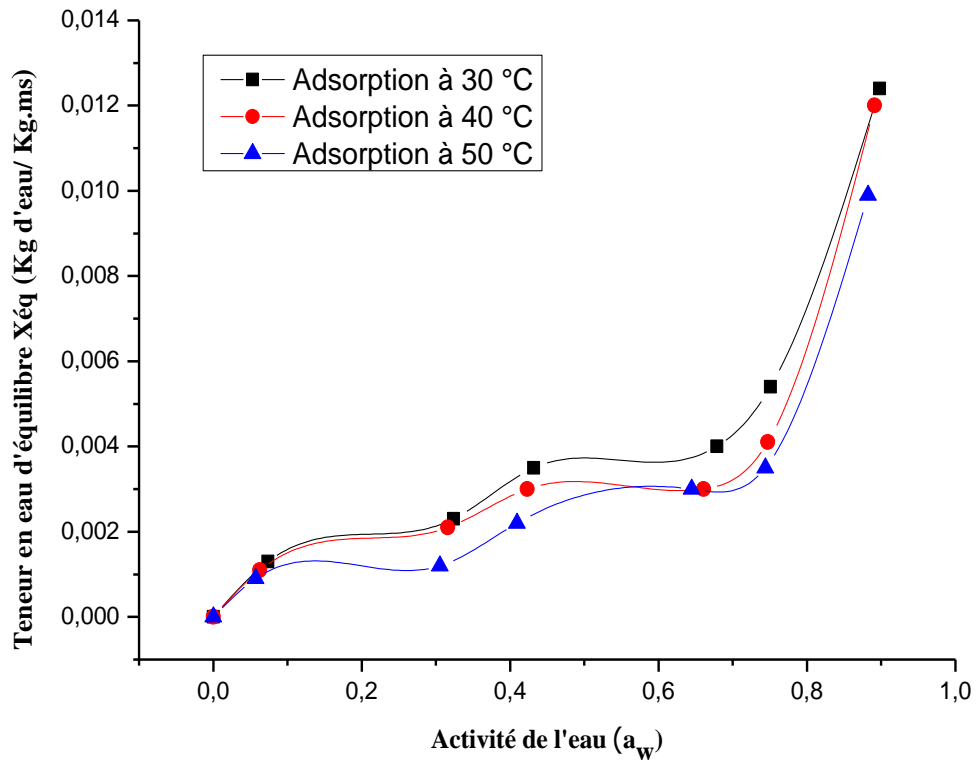


Figure III.2 : Courbes expérimentales d'adsorption à différentes températures des feuilles d'arganier.

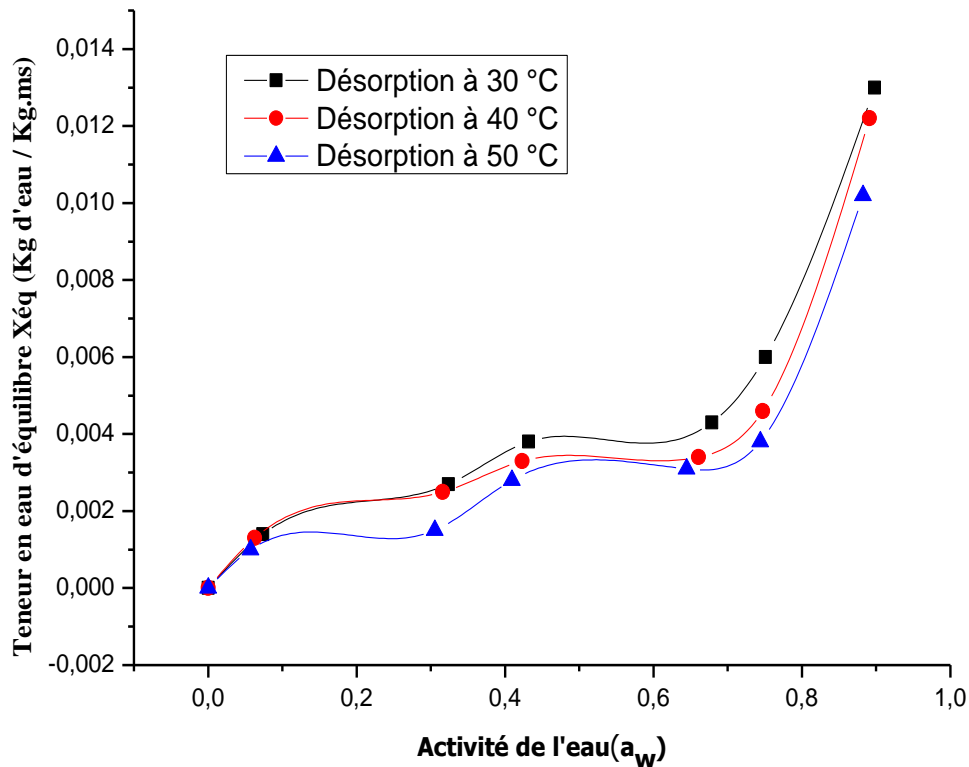


Figure III.3 : Courbes expérimentales de désorption à différentes températures des feuilles d'arganier.

D'après ces figures on remarque que les isothermes de sorption obtenus à des températures élevées sont en dessous de celles obtenus à faibles températures [132]. De manière générale, ces résultats confirment que pour une même activité de l'eau, la teneur en eau d'équilibre ($X_{\text{éq}}$) diminue avec l'augmentation de la température. Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'à des températures élevées l'état d'excitation des molécules est plus élevé entraînant une diminution des forces d'attraction des molécules d'eau entre elles [133].

Ces figures montrent aussi que les courbes des isothermes de sorption présentent une allure sigmoïdale de type II [134] ceci est en concordance avec le comportement des autres produits agroalimentaires et plantes médicinales et aromatiques [135-137]. Ce type d'isotherme se caractérise par l'épaississement

progressif de la couche adsorbée dans le domaine de hautes valeurs d'activité de l'eau. Des résultats similaires ont été obtenus pour les feuilles de Mélisse à une température de 25°C et dans la plage d'humidité relative allant de 0 à 95% [138] et pour les feuilles d'olive à 40, 50 et 60°C dans la plage d'activité d'eau allant de 0.0572 à 0.898 [139].

III.3.2 Hystérésis

Les figures III.4, III.5 et III.6 montrent respectivement les résultats expérimentaux obtenus pour les isothermes d'adsorption-désorption des feuilles d'arganier pour les températures 30, 40 et 50°C. Pour chaque température, on remarque que la courbe d'adsorption est décalée par rapport à celle de désorption mettant en jeu le phénomène d'hystérésis plus marqué à 50°C est négligeable à 30° C et 40°C.

Ce phénomène peut être expliqué par le bouchage par assemblage des pores lors de l'adsorption [81]. Ainsi les pores internes restent vides ou semi vides ce qui explique les faibles taux d'humidité. Alors que lors de désorption, l'eau se trouve retenue dans les capillaires du produit ce qui explique les plus grandes valeurs des taux d'humidité.

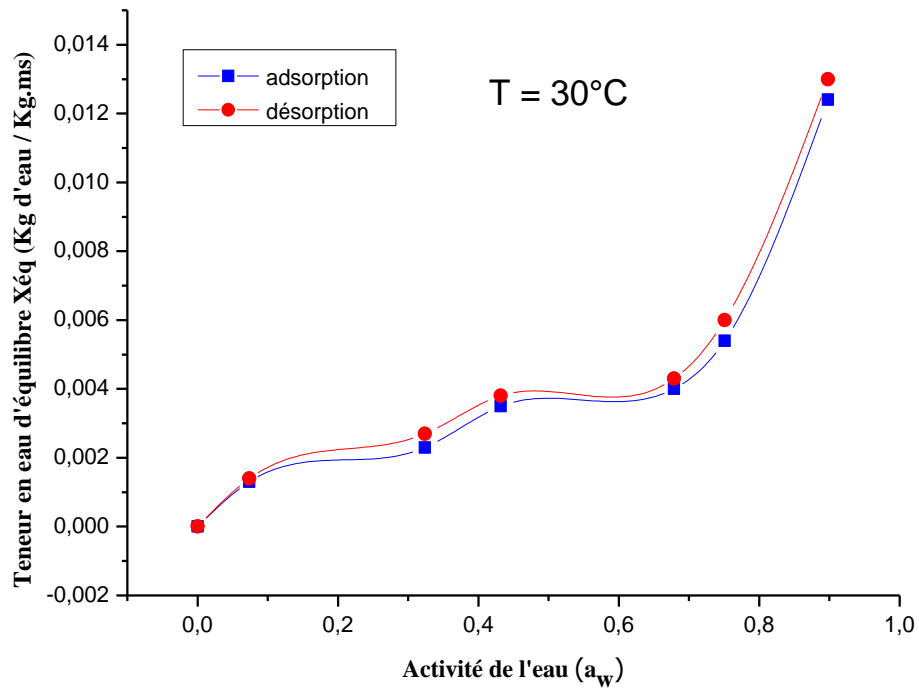


Figure III.4 : Hystérésis des feuilles d'arganier à 30°C

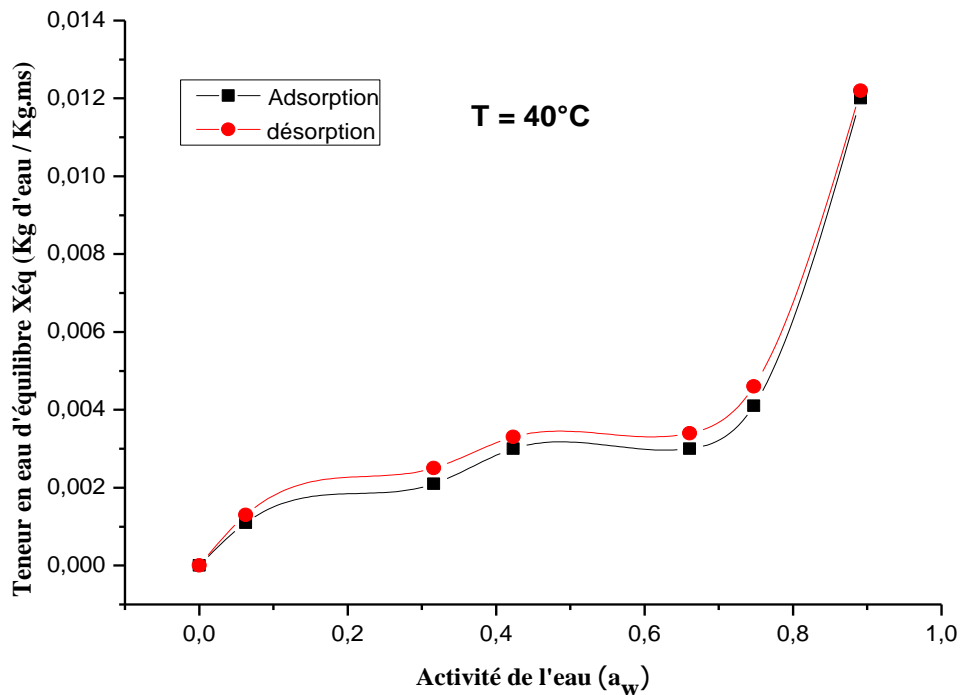


Figure III.5 : Hystérésis des feuilles d'arganier à 40°C.

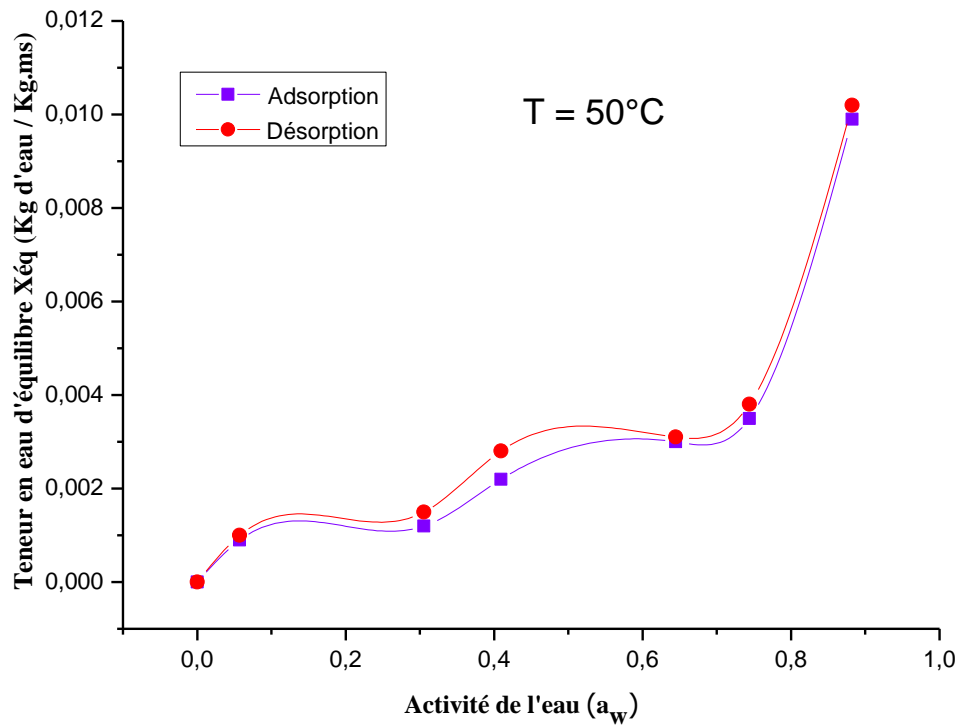


Figure III.6 : Hystérésis des feuilles d'arganier à 50°C.

III.3.3 Modélisation des courbes de sorption

Dans la littérature, ils existent de nombreux modèles pour le lissage des isothermes de sorption. Certaines se basent sur un modèle théorique d'adsorption, alors que d'autres sont de nature empirique. Un inconvénient de ces relations est qu'elles ne sont pas applicables sur toute la gamme des humidités relatives. Dans ce travail, nous avons sélectionné huit modèles utilisés par plusieurs auteurs [140] pour l'ajustement et la modélisation des isothermes de sorption. Le Tableau III.4 regroupe les modèles utilisés et leurs équations. Le but est de déterminer le ou les modèles les plus adéquats pour la description des isothermes de sorption de notre produit.

Tableau III.4 : Modèles mathématiques pour le lissage des isothermes de sorption.

Modèles	Equations	Références
GAB	$X_{\acute{e}q} = \frac{M_m K C_{GAB} a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C_{GAB} K a_w)}$	[141]
Henderson	$X_{\acute{e}q} = \left(-\frac{\ln(1 - a_w)}{A} \right)^{\frac{1}{B}}$	[142]
Halsey	$X_{\acute{e}q} = \left(-\frac{A}{\ln(a_w)} \right)^{\frac{1}{B}}$	[143]
Chung-Pfost	$X_{\acute{e}q} = -\frac{1}{B} \ln \left[\frac{\ln(a_w) (T \times R)}{-A} \right]$	[144]
Oswin	$X_{\acute{e}q} = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B$	[145]
Smith	$X_{\acute{e}q} = A - B \ln(1 - a_w)$	[146]
BET	$X_{\acute{e}q} = \frac{A M_m a_w}{(1 - a_w)(1 + (A - 1)a_w)}$	[147]
Peleg	$X_{\acute{e}q} = A a_w^B + C a_w^D$	[148]

Les paramètres M_m , A, B et C, des différents modèles ont été déterminés par identification aux courbes expérimentales d'adsorption, en minimisant la somme des Ecarts Quadratique Moyenne (EQM).

Le choix du modèle adéquat est basé sur la comparaison des paramètres statistiques des différents modèles. En effet, le modèle qui a la valeur la plus élevée de R^2 (coefficient de corrélation) et la valeur la plus faible de EQM est considéré comme le modèle le plus adéquat pour décrire les données expérimentales.

Les constantes et les paramètres statistiques des modèles utilisés pour le lissage des isothermes de sorption des feuilles d'arganier sont regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Résultats du lissage des isothermes de sorption des feuilles d'arganier [198].

Modèle	Paramètres	Désorption			Adsorption		
		30°C	40°C	50°C	30°C	40°C	50°C
GAB	M_m	0.00155	1.29610 ⁻³	1.06810 ⁻³	9.9810 ⁻⁴	1.110 ⁻³	9.35110 ⁻⁴
	C_{GAB}	1.88510 ⁴	1.03610 ⁴	5.16610 ²	4.0410 ⁴	9.43410 ³	3.35810 ²
	K	1.011	1.002	1.014	1.021	1.0188	1.0260
	R²	0.94	0.978	0.98	0.94	0.98	0.9900
	EQM	6.43610 ⁻⁶	1.9810 ⁻⁶	1.2710 ⁻⁶	5.8410 ⁻⁶	1.76610 ⁻⁶	6.3910 ⁻⁷
Henderson	A	1.0610 ²	58.5	57.79	64.98	36.24	40.390
	B	0.851	0.733	0.7101	0.7372	0.6256	0.630
	R²	0.83	0.9	0.916	0.834	0.908	0.938
	EQM	1.7410 ⁻⁵	9.3810 ⁻⁶	5.6710 ⁻⁶	1.63810 ⁻⁵	8.4810 ⁻⁶	3.9910 ⁻⁶
Halsey	A	3.7610 ⁻⁴	5.15710 ⁻⁴	6.2510 ⁻⁴	5.10610 ⁻⁴	8.69310 ⁻⁴	9.33610 ⁻⁴
	B	1.27	1.22	1.149	1.193	1.099	1.0570
	R²	0.92	0.965	0.969	0.914	0.964	0.98
	EQM	8.6410 ⁻⁶	3.310 ⁻⁶	2.0810 ⁻⁶	8.4210 ⁻⁶	3.2810 ⁻⁶	1.39710 ⁻⁶
Chung-Pfost	A	6.5310 ²	8.66910 ²	1.03510 ³	4.09810 ²	7.82210 ³	6.57410 ²
	B	2.9810 ²	3.30110 ²	3.78910 ²	1.60110 ²	3.31810 ²	1.78310 ²
	R²	0.7988	0.6936	0.7089	0.666	0.732	0.6072
	EQM	0.0018	0.0022	0.0018	0.0056	0.0023	0.0056
Oswin	A	2.7810 ⁻³	2.67610 ⁻³	2.20310 ⁻³	2.3510 ⁻³	2.19110 ⁻³	1.85610 ⁻³
	B	0.6551	0.7021	0.7414	0.7128	0.7931	0.8168
	R²	0.89	0.94	0.95	0.89	0.946	0.966
	EQM	1.13210 ⁻⁵	5.3	3.2510 ⁻⁶	1.08610 ⁻⁵	5.0299	2.210 ⁻⁶
Smith	A	4.3310 ⁻⁴	1.4510 ⁻⁴	8.8310 ⁻⁶	3.20810 ⁻⁴	-8.2910 ⁻⁵	-1.79310 ⁻⁴
	B	4.37310 ⁻³	4.6410 ⁻³	4.0710 ⁻³	4.1490 ⁻³	4.56710 ⁻³	4.00110 ⁻³
	R²	0.84	0.87	0.888	0.935	0.86	0.889
	EQM	1.7110 ⁻⁵	1.14	7.525	1.69910 ⁻⁵	1.29910 ⁻⁵	7.210 ⁻⁶
BET	A	1.8210 ⁴	1.16410 ⁴	88.7	1.57610 ⁴	1.07410 ²	31.7
	M_m	0.00125	1.31510 ⁻³	1.17310 ⁻³	1.17510 ⁻³	1.26410 ⁻³	1.12410 ⁻³
	R²	0.94	0.978	0.97	0.935	0.975	0.982
	EQM	6.5810 ⁻⁶	1.9910 ⁻⁶	1.42	6.38610 ⁻⁶	2.2410 ⁻⁶	1.1310 ⁻⁶
Peleg	A	5.1510 ⁻³	4.1610 ⁻³	4.46610 ⁻²	4.78910 ⁻³	4.24510 ⁻²	4.59210 ⁻²
	B	0.49	0.4	15.32	0.5174	14.97	15.69
	C	1.32710 ⁻¹	3.7610 ⁻²	3.89710 ⁻³	0.1694	3.7410 ⁻³	3.7710 ⁻³
	D	25.97	13.18	0.5478	28.52	0.427	0.6779
	R²	0.99	0.99	0.99	0.996	0.997	0.993
	EQM	2.410 ⁻⁷	2.334	4.910 ⁻⁷	3.076610 ⁻⁷	2.810 ⁻⁷	4.110 ⁻⁷

D'après les résultats de ce tableau, on constate que le modèle de Peleg a donné le meilleur ajustement pour décrire l'ensemble des isothermes de désorption et d'adsorption des feuilles d'arganier avec des valeurs de R^2 égal à 0.99 pour la désorption et l'adsorption respectivement pour des humidités relatives comprises entre 0.07 et 0.9.

Les isothermes de désorption et d'adsorption des feuilles d'arganier mesurées et calculées pour le modèle Peleg pour les températures de 30, 40 et 50 °C sont présentées respectivement dans les figures III.7 et III. 8. Ces isothermes sont en accord avec l'analyse des valeurs R^2 et EQM.

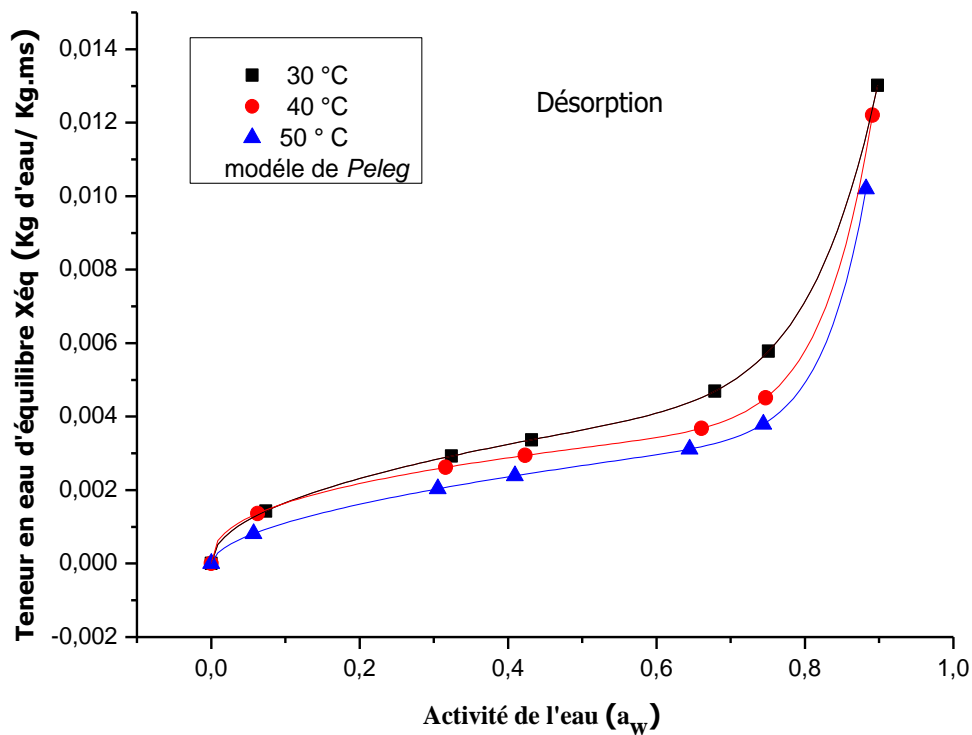


Figure III.7 : Isothermes de désorption par le modèle de Peleg.

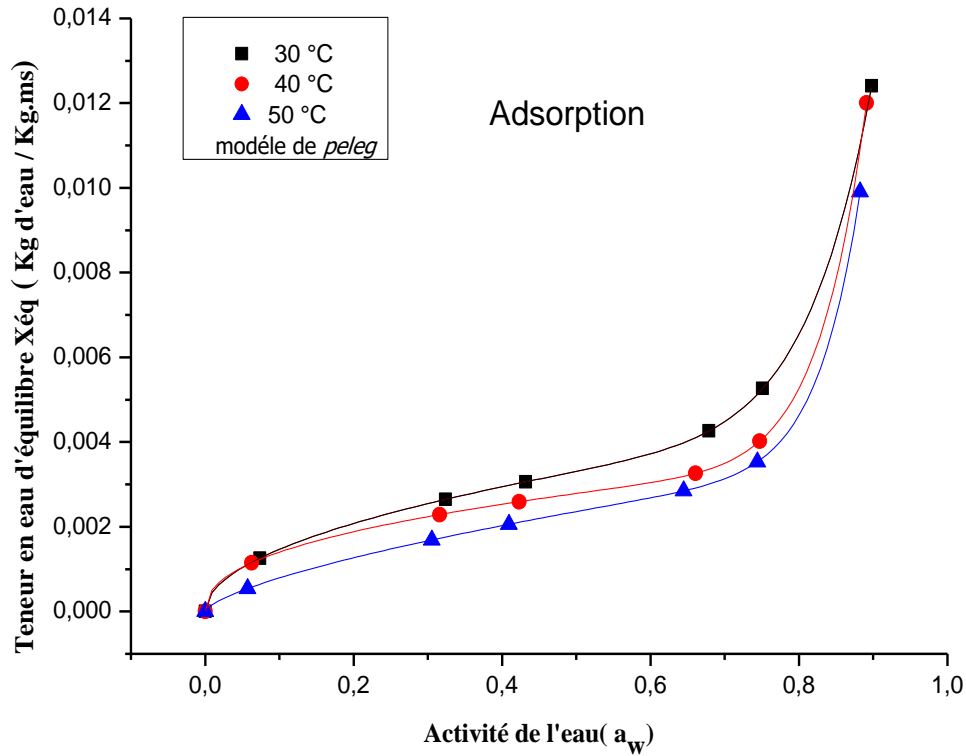


Figure III.8 : Isothermes d'adsorption par le modèle de Peleg.

III.3.4 Détermination de la chaleur isostérique de sorption

La chaleur isostérique nette Q_{st} représente l'énergie de fixation de l'eau au substrat, c'est-à-dire la chaleur supplémentaire à la chaleur de vaporisation de l'eau pure qu'il faudrait fournir au produit pour le déshydrater [149]. Elle est obtenue à partir des données relatives aux isothermes de sorption en utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron [150] :

$$\frac{\partial(\ln a_w)}{\partial(T)} = \frac{Q_{st}}{RT^2} \quad (III.1)$$

Par intégration et en supposant que la chaleur isostérique de sorption est indépendante de la température on obtient :

$$\ln (a_w) = - \left(\frac{Q_{st}}{R} * \frac{1}{T} \right) + K \quad (\text{III.2})$$

Avec :

Q_{st} : est la chaleur isostérique de sorption (KJ/mol),

T : la température absolue (K),

R : est la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol. K).

La chaleur isostérique nette Q_{st} de sorption pour les feuilles d'arganier a été déterminée à partir des données expérimentales des isothermes de sorption, c'est-à-dire, à partir de la courbe donnant $\ln (a_w)$ en fonction $(1/T)$ à une teneur en eau constante selon l'équation précédente [151]. Les isostères se présentent sous forme des droites affines dont la pente est égale à (Q_{st}/R) .

De la pente des isostères et pour chaque teneur en eau X, on peut déduire la chaleur isostérique correspondante et tracer la courbe $Q_{st} = f (X_{eq})$.

Les isostères d'adsorption et de désorption pour les feuilles d'arganier sont représentées respectivement dans les figures III.9 et III.10.

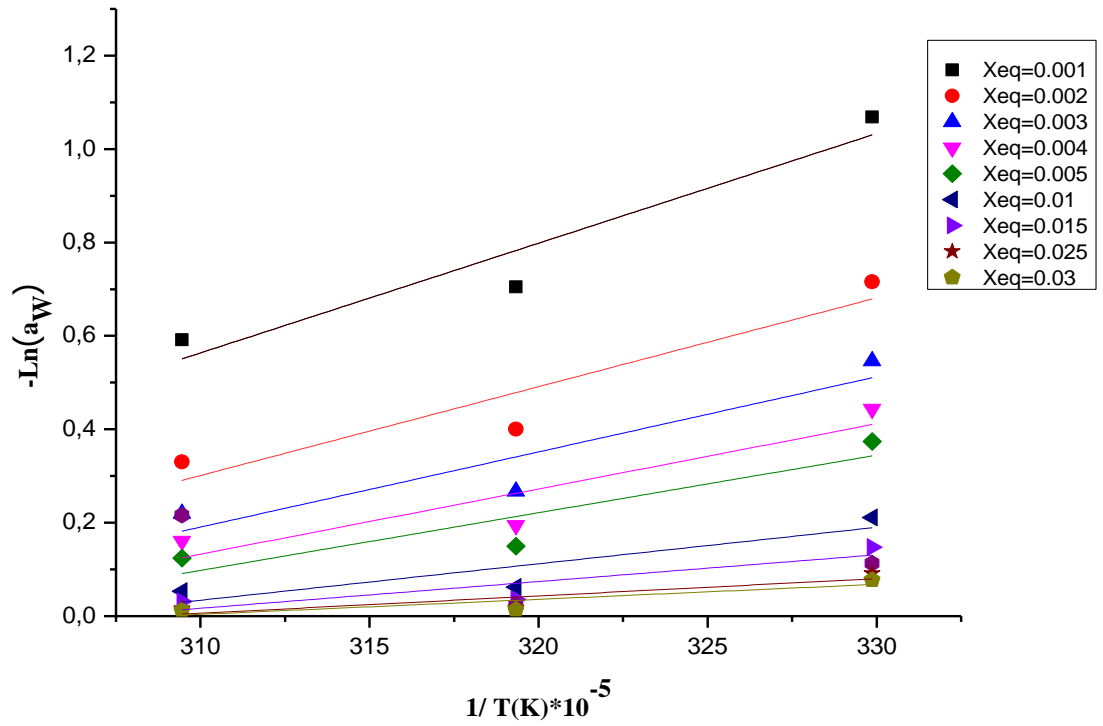


Figure III.9: Isostères de désorption pour les feuilles d'arganier.

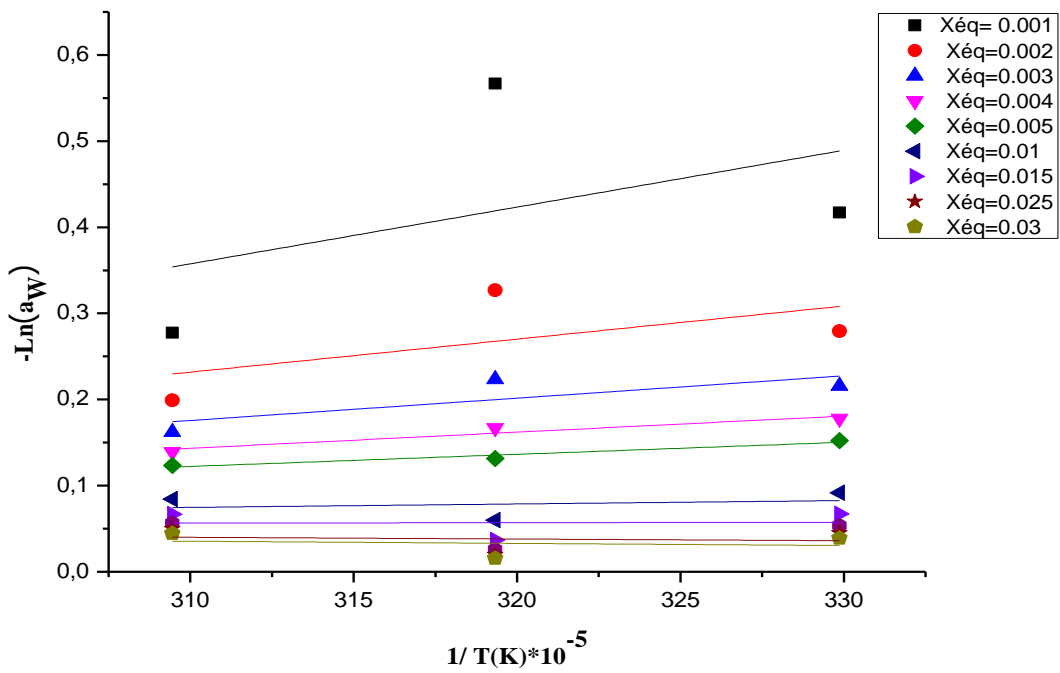


Figure III.10 : Isostères d'adsorption pour les feuilles d'arganier.

Ces courbes montrent que la chaleur isostérique est plus importante pour les faibles valeurs de la teneur en eau, ce qui illustre la forte liaison de l'eau avec le substrat, et elle devient négligeable devant la chaleur latente pour les humidités élevées.

La variation de la chaleur isostérique nette de sorption des feuilles d'arganier en fonction de la teneur en eau d'équilibre est représentée dans la figure III.11.

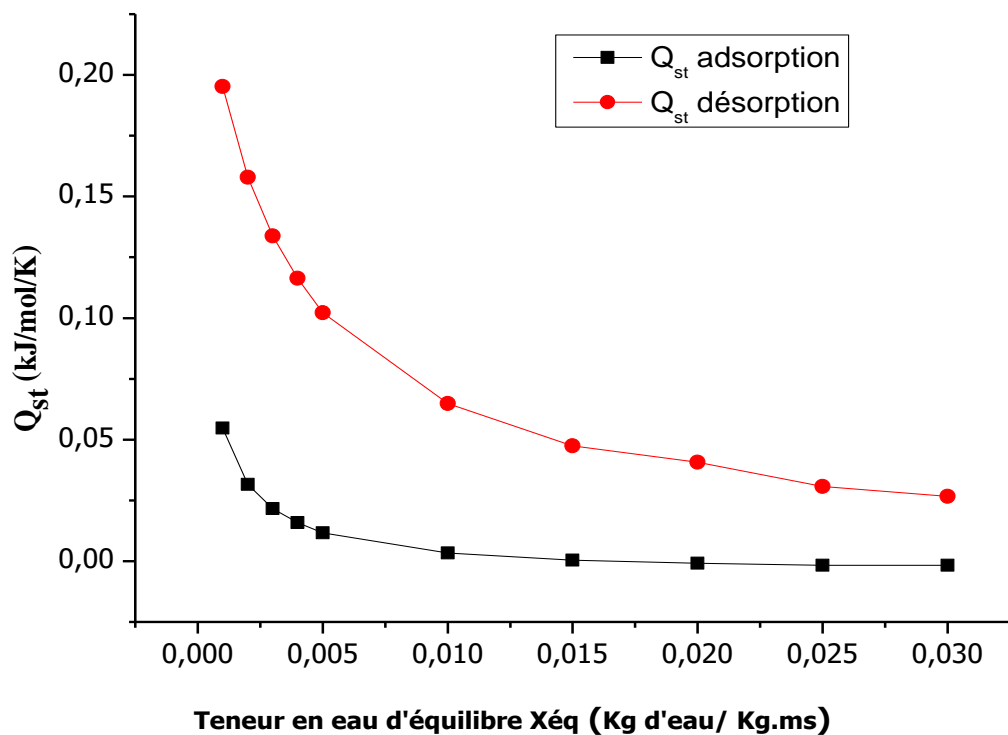


Figure III.11: Chaleur isostérique nette de sorption des feuilles d'arganier.

D'après cette figure on remarque que la chaleur isostérique nette de désorption est supérieure à celle d'adsorption. Ceci indique que l'énergie nécessaire pour déshydrater un produit est plus importante que celle pour l'hydrater [152].

Les chaleurs isostériques nettes de désorption et d'adsorption de l'eau des feuilles d'arganier peut être exprimées par une fonction polynomiale d'ordre trois de la

teneur en humidité. Cette relation peut être employée pour calculer la chaleur de sorption de feuilles d'arganier pour différentes humidités.

$$(Q_{st \text{ désorption}}) = 0.206 - 25.82 X_{\acute{e}q} + 1314 X_{\acute{e}q}^2 - 21931 X_{\acute{e}q}^3$$
$$R^2 = 0.984$$

$$(Q_{st \text{ adsorption}}) = 0.054 - 10.78 X_{\acute{e}q} + 625 X_{\acute{e}q}^2 - 110175 X_{\acute{e}q}^3$$
$$R^2 = 0.911$$

III.4 Conclusion

Les isothermes de sorption des feuilles d'arganier ont été déterminées par la méthode gravimétrique statique dans la plage de température allant de 30 à 50°C. Ces isothermes présentent une allure sigmoïdale de type II selon la classification de BET.

Afin de trouver la corrélation la plus adéquate pour la description des isothermes de sorption des feuilles d'arganier, huit modèles mathématiques ont été testés. L'analyse des paramètres statistiques a montré que le modèle de Peleg est le meilleur pour décrire les isothermes de sorption des feuilles d'arganier.

La chaleur isostérique nette de sorption a été déterminée à partir des isothermes de sorption des feuilles d'arganier et on a montré que la chaleur isostérique nette de désorption est supérieure à celle d'adsorption.

CHAPITRE IV :

**VALORISATION DES FEUILLES
D'ARGANIER POUR L'ELIMINATION DU
Cr (VI) PAR ADSORPTION**

IV.1 Introduction

L'objectif général de ce chapitre est de valoriser les feuilles d'arganier en tant que biosorbant des métaux lourds. Plus précisément, le présent travail vise à étudier la capacité d'adsorption du Cr (VI) par les feuilles d'arganier à partir des solutions aqueuses artificiellement contaminées.

L'étude est suivie par la caractérisation des feuilles d'arganier avant et après l'adsorption du Cr (VI). Ensuite, nous discutons les différents paramètres influençant la réaction d'adsorption à savoir le temps de contact, la concentration initiale de la molécule adsorbée, le pH de la solution et la dose d'adsorbant sur le pouvoir d'adsorbat de la poudre vis-à-vis le polluant utilisé. Ainsi l'étude cinétique telle que les équations de vitesse du pseudo premier-ordre et du pseudo second-ordre pour déterminer les constantes de vitesses des réactions d'adsorption et l'ordre de ladite réaction. Nous avons, de même, étudié les isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption peuvent être générées sur la base de nombreux modèles théoriques, à savoir ceux de Langmuir, Freundlich et de Temkin qui sont les plus appliqués [199].

IV.2 Matériels et méthodes

IV.2.1 Préparation de l'adsorbant

Les feuilles d'arganier ont été collectés en octobre 2016 dans la région de Taroudant située dans le sud-ouest du Maroc. Ces feuilles ont été lavées avec l'eau distillée pour éliminer les impuretés solubles, puis elles ont été mises à l'étuve à 80°C pendant 24 heures. Par la suite, elles ont été broyées et tamisées pour obtenir une poudre.

IV.2.2 Préparation de l'adsorbat

Les solutions aqueuses des ions métalliques du Cr (VI) à différentes concentrations utilisées au cours de cette étude ont été préparées à partir de leur sel correspondant ($K_2Cr_2O_7$). Une solution mère a été préparée en solubilisant une quantité déterminée de $K_2Cr_2O_7$ dans de l'eau distillée de façon à obtenir une concentration égale à 100 mg/L, les autres concentrations étant obtenues par des dilutions successives. Le pH initial de la solution a été ajusté en ajoutant du HCl ou NaOH (0.1 M).

IV.2.3 Protocole expérimental

L'étude de l'adsorption du Cr (VI) sur les feuilles d'arganier a été réalisée en régime statique en utilisant un agitateur magnétique de 10 postes permettant l'utilisation d'une série d'expériences visant à travailler dans les mêmes conditions de vitesse et de température. Le système permet d'avoir adsorbat adsorbant, en évitant toute décantation de l'adsorbant. La température est maintenue constante durant toute l'expérience, en raison de son effet sur le phénomène d'adsorption.

Le processus d'adsorption a été suivi en mettant en contact 2 g /L de l'adsorbant et 100 mL de la solution métallique, à la température ambiante (25°C) et sous agitation magnétique. Après chaque essai, l'adsorbant est séparé de la solution sur un filtre (0,45 μ m) et il est analysé par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (AAS) dont le principe est détaillé dans l'annexe II.

IV.3 Résultats et discussions

IV.3.1 Caractérisation d'adsorbant

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau est nécessaire pour contribuer à la compréhension de plusieurs phénomènes

comme l'adsorption, désorption ou autres. Nous représentons les caractéristiques les plus importantes, puis nous exposerons également les résultats obtenus. Les techniques d'analyses utilisées pour caractériser la poudre étuvée obtenue sont la fluorescence X (RFX) (Annexe III), la spectroscopie infrarouge (IR) (Annexe IV) et la microscopie électronique à balayage (MEB) (Annexe V).

IV.3.1.1 Analyse par fluorescence

La spectrométrie de fluorescence X (RFX) est une technique d'analyse élémentaire globale permettant de déterminer la composition élémentaire, ainsi d'avoir une idée plus précise des éléments chimiques en présence.

Les résultats de l'analyse chimique de la poudre étuvée des feuilles d'arganier par rayonnement de fluorescence X (RFX) sont donnés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Résultats de l'analyse élémentaire par fluorescence X (RFX).

Eléments	Concentration%
K ₂ O	1,13
CaO	0,96
SO ₃	0,387
SiO ₂	0,306
Fe ₂ O ₃	0,387
MgO	0,253
P ₂ O ₅	0,172
Al ₂ O ₃	0,126
Na ₂ O	0,0789
P.a.F (Perte au feu)	95,8

D'après ces résultats, l'adsorbant est à base de la matière organique suivie d'oxyde de potassium K₂O et d'oxyde de calcium CaO. Cependant, les autres éléments sont à l'état de trace.

IV.3.1.2 Etude par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT) est une technique d'analyse qui permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans des matériaux en phase liquide, solide ou gazeuse. Elle consiste à soumettre l'échantillon sous analyse à un rayonnement électromagnétique. L'appareil utilisé dans cette étude, est un spectromètre à transformée de Fourier VERTEX 70 (UATRS - CNRTS - Rabat), dont le nombre d'onde est compris entre 4000 - 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les spectres d'infrarouge de la poudre des feuilles d'arganier avant et après l'adsorption du Cr (VI) sont représentés sur la figure IV.1.

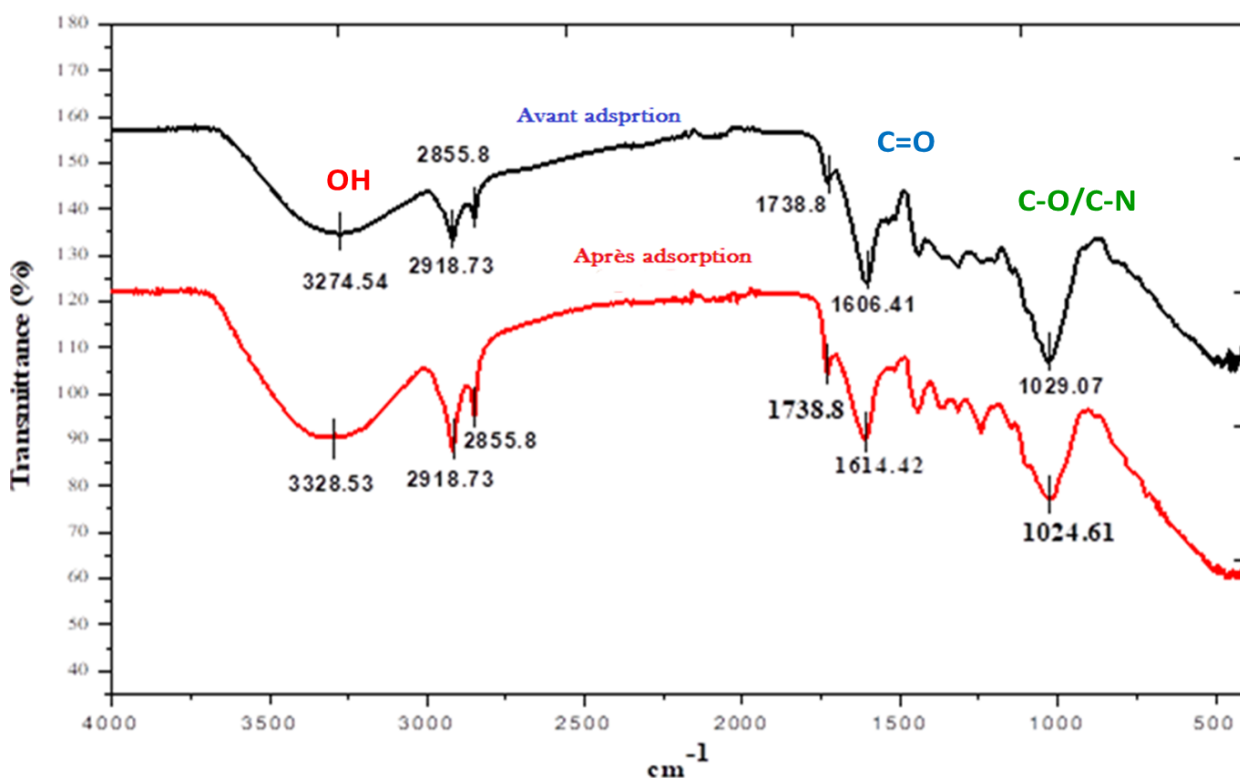


Figure IV.1 : Spectres infrarouges de la poudre des feuilles d'arganier avant et après l'adsorption du Cr (VI).

Cette figure montre l'existence des bandes larges à 3328.53 et 3274.54 cm^{-1} correspondant aux groupes O–H [153]. La bande à 2918.73 cm^{-1} et la bande à 2855.8 cm^{-1} sont dues respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique de CH_2 et l'élongation symétrique de $-\text{CH}_3$ des acides aliphatiques [154]. Celle observée à 1738.8 cm^{-1} reflète la présence des groupements carbonyles tels que les cétones et les aldéhydes [155]. Les bandes à 1606.41 et 1614.42 cm^{-1} sont due à la vibration d'élongation des groupements carboxyliques. Enfin, les bandes d'absorption 1029.8 et 1024.98 cm^{-1} pourraient être due à l'élongation de C-O dans les éthers et les esters ou les amides C-N.

En comparant le spectre obtenu avant l'adsorption avec celui obtenu après l'adsorption, nous remarquons un décalage de la bande responsables de l'étirement des groupes hydroxyle de leurs positions centrales. Cet écart indique que le groupe hydroxyle implicite dans le processus de l'adsorption [156]. Alors les autres changements ont été déplacés de manière insignifiante.

Les principales bandes d'absorption observées dans les spectres, sont données dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Attributions et positions des bandes infrarouges de la poudre des feuilles d'arganier avant et après l'adsorption du Cr (VI).

Bandes (cm^{-1})	Avant	Après	Groupe ment fonctionnels
3400–3200	3274. 54	3328.53	Elongation OH (Groupe hydroxyle)
3000–2850	2918.73	2918.73	Elongation C-H Groupes méthyle et méthylène
1750-1680	1738.8	1738.8	C=O carbonyles
1640-1500	1606.41	1614.42	Elongation C=O (Groupe carboxylique)
1300–1000	1029.8	1024.98	Elongation C–O/ C-N

IV.3.1.3 Etude par microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) occupe une position privilégiée dans la caractérisation microstructurale des matériaux. La caractérisation microstructurale de la poudre des feuilles d'arganier avant et après l'adsorption est examinée par observation au microscope électronique à balayage FEI Quanta 200 instrument. Le résultat de cette analyse est présenté sur la figure IV.2.

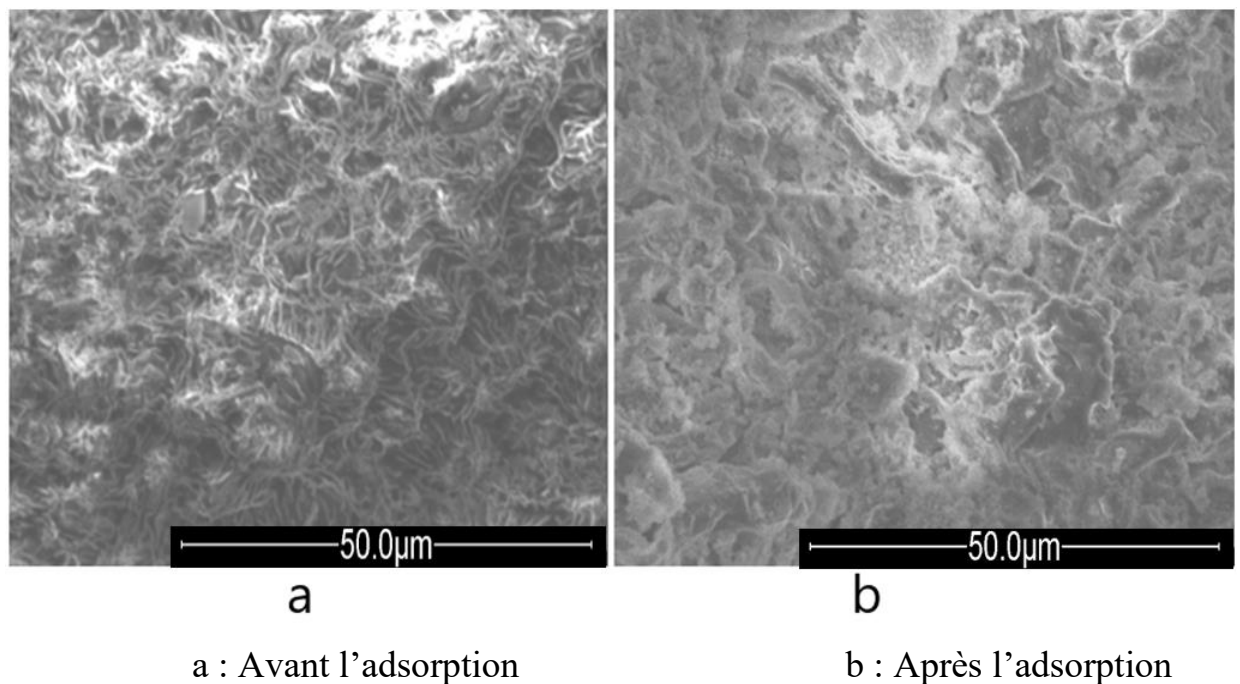


Figure IV.2 : Morphologie de la surface de la poudre des feuilles d'arganier.

L'observation de ces clichés montre que la surface de la poudre des feuilles d'arganier brutes avant l'adsorption a une surface irrégulière et poreuse, mais après leurs expositions à la solution d'ions du Cr (VI), les pores sont occupés et conduisent à la formation d'une couche blanche. La formation d'une couche blanche à la surface d'adsorbant indique qu'il est chargé en ions du Cr (VI). [157].

IV.3.1.4 Détermination du pH de point de charge zero (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur du pH, pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les mécanismes d'adsorption, surtout les forces électrostatiques. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est d'utiliser la méthode de dérive du pH, qui consiste à suivre l'évolution du pH des suspensions des solides préparées dans une solution de NaCl (0,01 M) à différents pH (2-12) [158,159]. La figure IV.3 montre les variations $\Delta\text{pH} = f(\text{pHi})$.

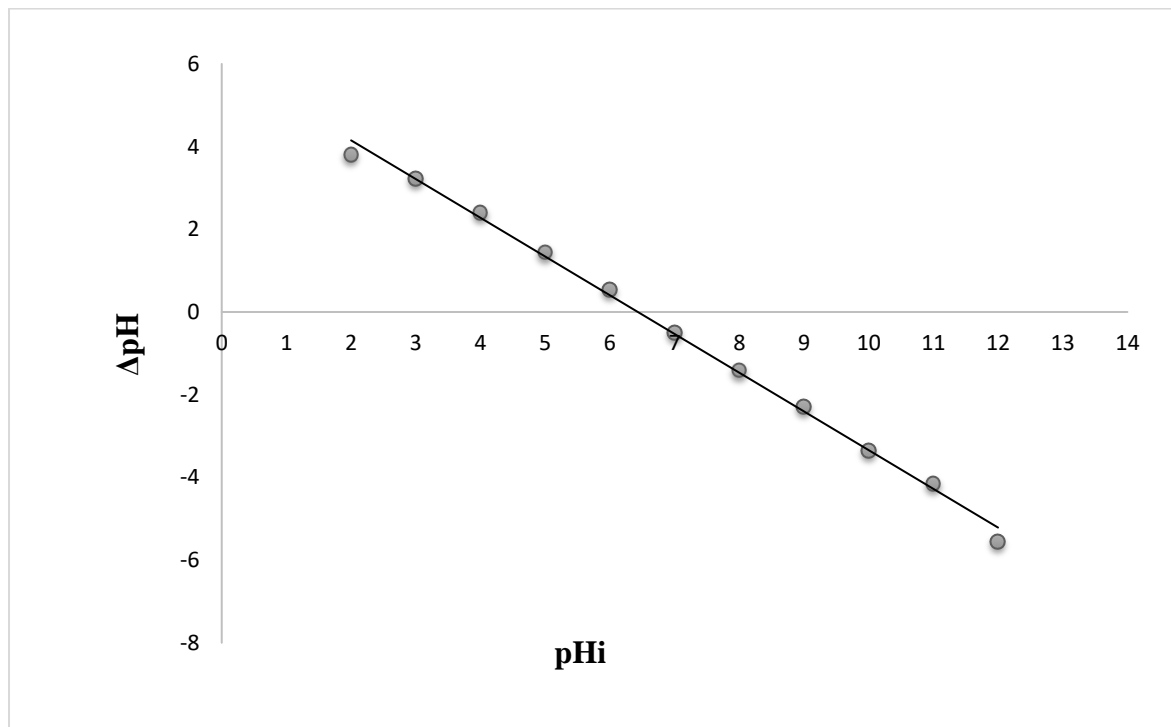


Figure IV.3 : Variations $\Delta\text{pH} = f(\text{pHi})$ de l'adsorbant.

Cette figure montre que la valeur $\Delta\text{pH} = 0$ est obtenue pour la valeur $\text{pH}_{\text{PZC}} = 6.5$. Cela signifie que lorsque le pH est inférieur au pH_{PZC} , la charge de surface nette est positive, cette charge est allouée au caractère basique du matériau. Cependant quand le pH est supérieur au pH_{PZC} , celle-ci est négative et le caractère du l'adsorbant est acide.

IV.3.2 Etude de l'élimination du Cr (VI) par adsorption sur les feuilles d'arganier.

IV.3.2.1 Temps de contact

L'étude cinétique permet de déterminer le temps d'équilibre nécessaire au processus d'adsorption du Cr (VI) sur les feuilles d'arganier qui nous aidera par la suite à le définir dans les expériences des isothermes d'adsorption. Pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption du Cr (VI) sur les feuilles d'arganier, nous avons suivi, au cours du temps et à une température de 25°C, la variation de la quantité adsorbée du Cr (VI). Une quantité de 0,2 g des feuilles d'arganier étuvés a été mise en contact avec 0,1L d'une solution du Cr (VI) à une concentration initiale de 10 mg/L. Une agitation douce permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation de la solution.

La quantité du polluant adsorbée par gramme d'adsorbant, ou autrement appelée capacité d'adsorption, est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (\text{IV.1})$$

Où :

Q_e : Quantité du polluant adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

C_0 : Concentration initiale du polluant (mg/L).

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

V : Volume de la solution (L).

m : Masse de l'adsorbant utilisé (g).

La courbe représentant l'évolution de la quantité du Cr (VI) adsorbée en fonction du temps est représentée dans la figure IV.4.

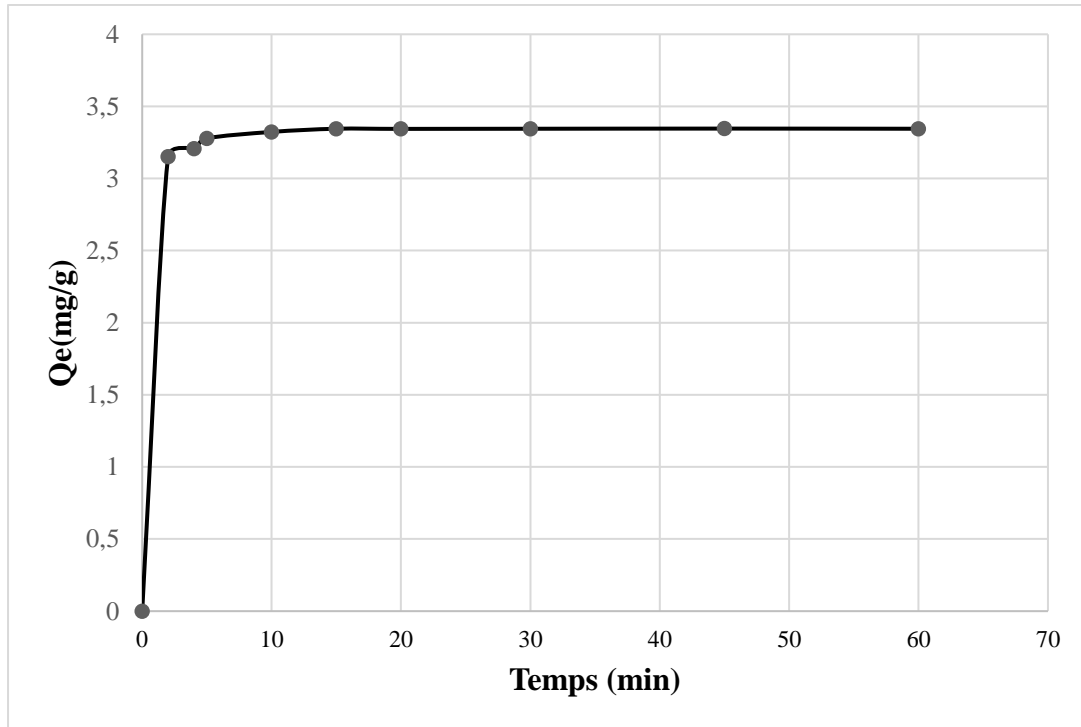


Figure IV.4 : Variation de la quantité adsorbée du Cr (VI) en fonction du temps.

L'analyse de cette courbe montre que la cinétique d'adsorption présente deux étapes distinctes. La première étape est rapide tandis que, la seconde est lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre, qui n'est qu'une étape stationnaire caractérisant le palier de saturation. Ceci peut être expliqué en première étape par le transfert des ions du Cr (VI) vers les sites d'adsorption inoccupés, suivi d'une diffusion (transfert de masse interne) vers les sites actifs moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption-désorption pour lequel tous les sites deviennent occupés. Nous considérons que l'adsorption du Cr (VI) sur la poudre d'arganier est un processus rapide, puisque on obtient un temps d'équilibre avoisinant 15 min.

IV.3.2.2 Paramètres affectant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance d'adsorption à la surface du solide. Il y a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée dépend de nombreux facteurs comme, le pH, la concentration initiale du Cr (VI) et la masse de l'adsorbant.

IV.3.2.2.1 Influence du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération lors de toute étude d'adsorption. L'effet du pH sur l'élimination du Cr (VI) par adsorption sur les feuilles d'arganier étuvées, a été étudié dans un domaine de pH variant de 2 à 7, avec une concentration initiale du Cr (VI) 10 mg/L et une quantité d'adsorbant de 2 g/L pour une solution de 100 mL en maintenant la température constante est égale à 25 °C. Le pH de la solution est fixé par ajout de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M), sous agitation.

La figure IV.5 représente la variation de la quantité adsorbée du Cr (VI) en solution en fonction du pH.

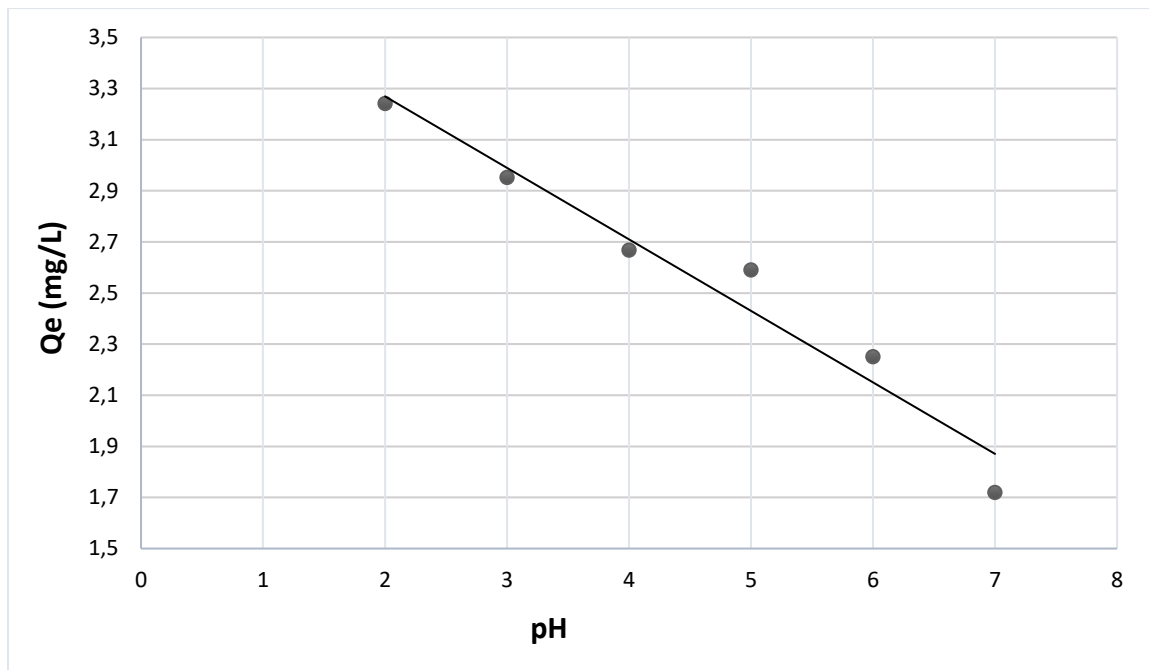
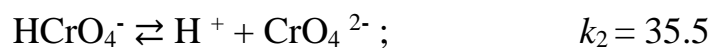
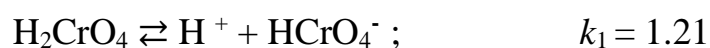
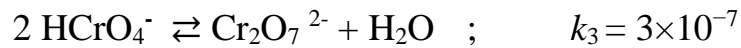


Figure IV.5 : Variation de la quantité adsorbée du Cr (VI) en fonction du pH.

Les résultats obtenus montrent que, la quantité maximale du Cr (VI) adsorbée est 3.241 mg/g pour un pH = 2 avec et pour une concentration initiale de 10 mg/L. Cette capacité d'adsorption diminue de plus en plus lorsque la solution devient moins acide pour enregistrer sa plus faible valeur de 1.719 mg/g pour un pH = 7. Cela peut être expliqué par le fait qu'à de faibles valeurs du pH initial, la surface de l'adsorbent est très protonée et favorise l'adsorption du Cr (VI) sous sa forme anionique prédominante HCrO_4^- .

En solution aqueuse, le Cr (VI) existe sous différentes formes ioniques, dont les proportions relatives dépendent à la fois du pH et de la concentration totale de Cr (VI) [160]. Divers équilibres existants entre les espèces du Cr (VI) ont été décrits dans la littérature [161] :





La figure IV.6 illustre la distribution des différentes espèces chromiques selon le pH.

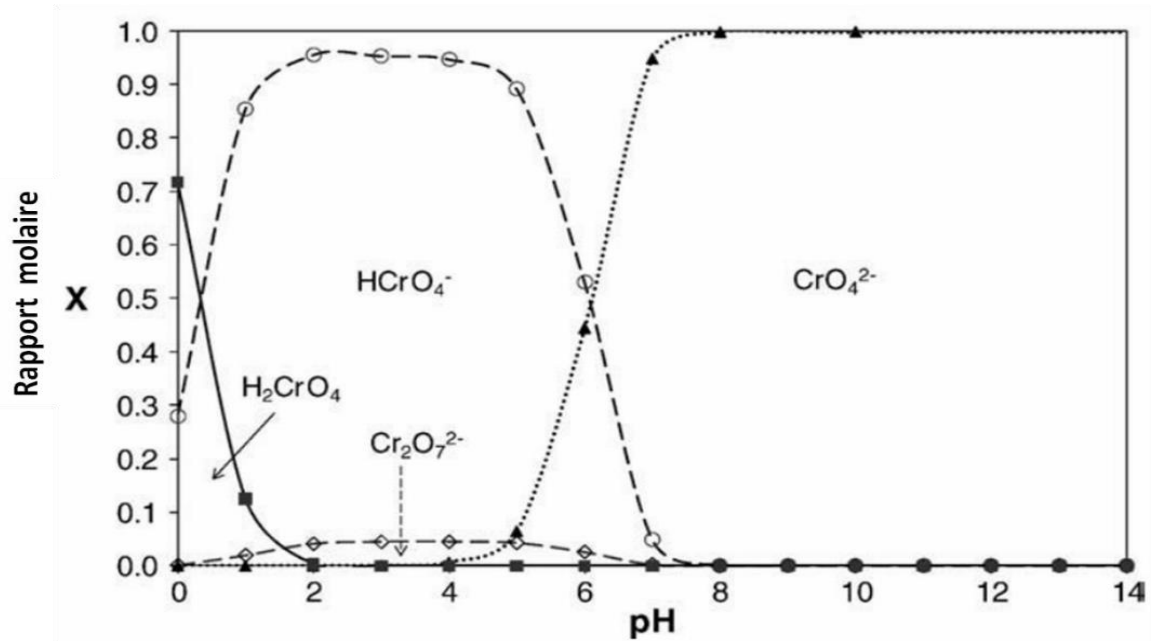


Figure IV.6 : Spéciation du Cr (VI) dans les solutions aqueuses. Le rapport molaire est la fraction de chaque espèce de Cr (VI) par rapport à la concentration totale donnée par la somme de toutes les espèces du Cr (VI) en fonction du pH [162].

L'acide chromique ou chromate de dihydrogène (H₂CrO₄), appartient aux acides forts et il est persistant à un pH inférieur à 1. À pH entre 1 et 6, le chromate d'hydrogène (HCrO₄⁻) est la forme prédominante [163]. Au-delà de pH 7, seuls les ions chromates (CrO₄²⁻) existent en solution pour toutes concentrations [164,165]. Pour des concentrations élevées en Cr (VI), le dichromate (Cr₂O₇²⁻), est stable à des pH inférieurs à 6 [166].

Prenant en compte que le point de charge nulle (pH_{PZC}) des feuilles d'arganier résident dans l'intervalle de pH (6-7) comme le montre la figure IV.3, ceci prouve

que la charge à sa surface est positive pour $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$. En conséquent, dans un milieu acide, la surface de l'adsorbent est très protoné favorise l'adsorption du Cr (VI), sous sa forme anionique prédominante HCrO_4^- . Par ailleurs, lorsque le pH augmente, la surface devient de moins en moins protomé, entraînant une répulsion entre les espèces anioniques de Cr (VI) et la surface du l'adsorbant [167]. La capacité d'adsorption diminue du fait que l'adsorbant subit une déprotonation qui entraîne une diminution de la force d'attraction électrostatique entre l'adsorbant et les ions adsorbés. La même tendance vis à vis de l'influence du pH sur l'adsorption du Cr (VI) a été également signalée pour d'autres matrices biologiques telles que l'algue *Dunaliella salina* [168], cones de *Pinus sylvestris* [169] et le mycelium du champignon *Lentinussajor-caju* [170].

IV.3.2.2 Etude de l'effet de la concentration initiale du Cr (VI)

L'adsorption du Cr (VI) est considérablement influencée par la concentration initiale dans les solutions aqueuses [171,172]. Dans cette étude, nous avons fait varier la concentration initiale dans la plage de 5 à 25mg/L, avec la masse d'adsorbant correspondante de 2g/L à un $\text{pH} = 2$, durant 60 minutes, à température ambiante et pour un volume de 100 mL.

Les courbes représentant la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration de l'adsorbant sont représentées sur la Figure IV.7.

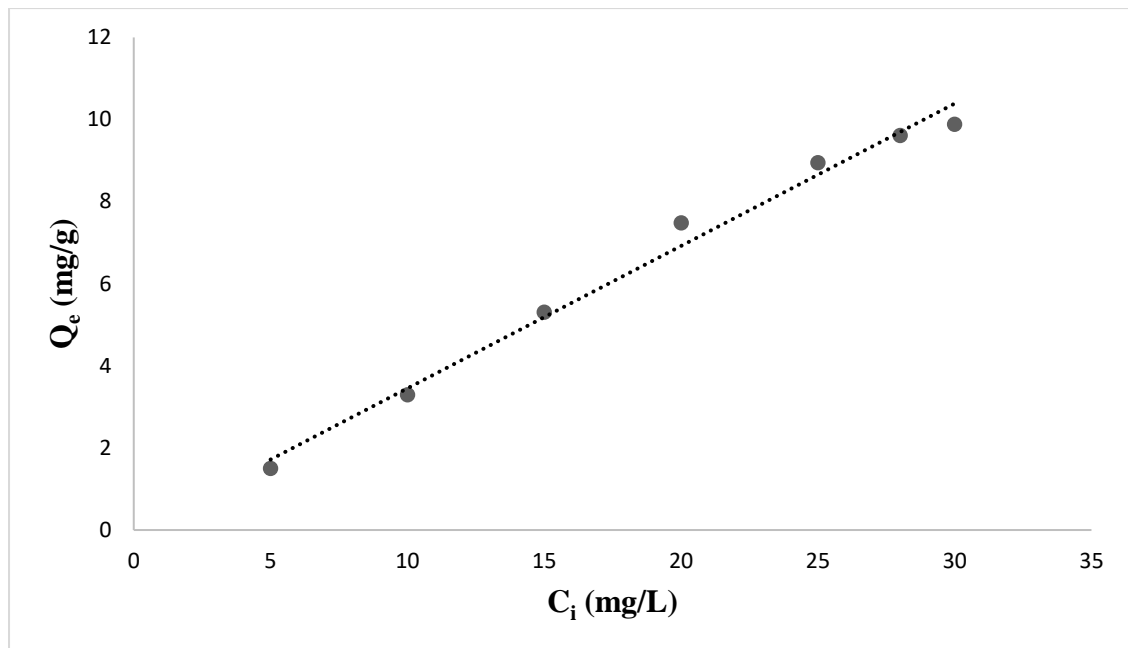


Figure IV.7 : Variation de la capacité d'adsorption du Cr (VI) en fonction de la concentration initiale de l'adsorbant.

Les résultats de cette figure montrent que la capacité d'adsorption du Cr (VI) éliminé augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Cr (VI). Ceci indique que l'adsorption est plus favorable à une concentration plus élevée, aux concentrations initiales élevées, il y aura plus d'ions capables de diffuser vers la surface des sites de particules de l'adsorbant, par conséquent, la rétention devient plus importante.

IV.3.2.2.3 Etude de l'effet de la masse de l'adsorbant

La dose d'adsorbant est un paramètre important qui détermine la capacité d'un adsorbant pour une concentration initiale donnée [173]. Pour cette étude la quantité initiale de l'adsorbant a été variée de 0.1 g jusqu'à 2 g en fixant la concentration initiale du Cr (VI) dans la solution à 10 mg /L, la température ambiante et le pH acide. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure IV.8.

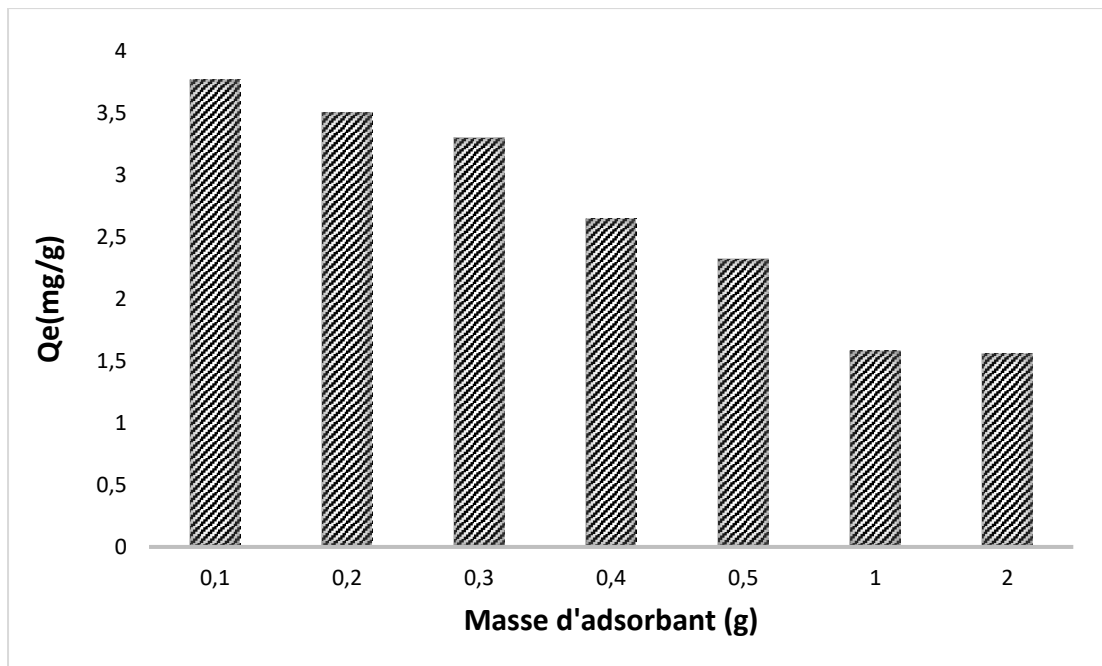


Figure IV.8 : Variation de la capacité d'adsorption du Cr (VI) en fonction de la masse d'adsorbant.

Ces résultats montrent que la capacité d'adsorption du Cr (VI) décroît progressivement avec la masse d'adsorbant jusqu'à la valeur 1g. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que la grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant [174].

IV.3.2.3 Etude de l'effet et des interactions des paramètres par un plan d'expérience

L'étude préliminaire précédemment présentée, montre que la capacité d'adsorption du Cr (VI) par adsorption sur les feuilles d'arganier dépend de plusieurs paramètres qui n'agissent pas de la même manière. Il est donc utile de réaliser une recherche selon un plan d'expérience pour identifier les paramètres les plus influents lors d'élimination du Cr (VI) pour établir un modèle mathématique afin de représenter au mieux le processus d'adsorption du Cr (VI).

IV.3.2.3.1 Plan factoriel complet à deux niveaux

Parmi les plans d'expériences couramment utilisés, nous avons choisis les plans factoriels complets qui sont des plans d'expériences optimaux et étudient toutes les combinaisons possibles des niveaux des facteurs traités et qui nous garantissent les meilleurs résultats. Les plans factoriels sont issus des travaux de R.A. Fischer, ils combinent des facteurs à 2 niveaux notés +1 et -1 [175,176]. Le nombre d'essais du plan factoriel est :

$$N_F = 2^k$$

L'équation théorique du modèle est celle d'un plan factoriel est la suivante :

Pour $k = 3$:

$$Y (\text{Réponse}) = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \\ + b_{123}X_1X_2X_3 \pm \varepsilon$$

Avec

- Y : est la réponse prévue.
- b_0, b_1, b_2 et b_3 sont les coefficients linéaires.
- b_{12}, b_{13} , et b_{23} sont les termes d'interaction de deuxième ordre .
- b_{123} est le terme d'interaction de troisième ordre.
- ε : c'est l'écart ou l'erreur.

IV.3.2.3.2 Domaine expérimental

Les trois facteurs jugés susceptibles d'affecter la capacité d'adsorption du Cr (VI) par la poudre des feuilles d'arganier sont le pH, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale du Cr (VI). bien que la réponse choisie soit la capacité d'adsorption (Q_e).

L'ensemble du domaine expérimental est défini par les variables codées X_i et les variables naturelles x_i qui sont présentés dans le tableau IV.3 ainsi, les niveaux faibles et élevés sont mentionnés pour les paramètres étudiés.

Tableau IV.3 : Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimums et maximum.

Variables naturelles (x_i)	Variables codées (X_i)	Domaine et Niveau	
		-1	+1
pH	X_1	2	6
m (g)	X_2	0.2	1
Concentration initiale du Cr (VI) (mg/L)	X_3	10	20

IV.3.2.3.3 Matrice d'expérience

La matrice d'expérience comprenant les différentes combinaisons des trois facteurs étudiés avec les valeurs des réponses observées est répertoriée dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Matrice d'expérience des effets et interaction des paramètres.

N° d'essai	pH	Masse	Concentration	Qe (Réponses)(mg/g)
1	-1 (2)	-1 (0.2)	-1(10)	2.25
2	1(6)	-1 (0.2)	-1(10)	1.58
3	-1(2)	1 (1)	-1(10)	1.26
4	1(6)	1(1)	-1(10)	7.47
5	-1(6)	-1(0.2)	1(20)	5.48
6	1(2)	-1(0.2)	1(20)	3.53
7	-1(2)	1(1)	1(20)	2.65
8	1(6)	1(1)	1(20)	2.25

Notons que l'analyse des résultats du plan d'expérience mis en œuvre a été effectuée à l'aide du logiciel NemrodW [177].

IV.3.2.3.4 Détermination des effets significatifs et des coefficients du modèle

Les effets de tous les facteurs étudiés ainsi que les valeurs statistiques et la probabilité observée (P) sont regroupés dans le tableau IV.5 [199].

Tableau IV.5 : Estimation des coefficients et leurs significations.

b _i	Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b ₀	Constante	3.465		0.0665	154.00	0.413 **
b ₁	pH	-0.555	1.00	0.0225	-24.67	2.58 *
b ₂	masse	-1.210	1.00	0.0225	-53.78	1.18 *
b ₃	[Cr (VI)]	1.318	1.00	0.0225	58.56	1.09 *
b ₁₂	pH - masse	0.255	1.00	0.0225	11.33	5.6
b ₁₃	pH - [Cr (VI)]	-0.162	1.00	0.0225	-7.22	8.8
b ₂₃	masse - [Cr (VI)]	-0.482	1.00	0.0225	-21.44	2.97 *
b ₁₂₃	pH - masse - [Cr (VI)]	0	0	0	0	0

** : significatif à 1 %, * : significatif à 5 %

Les coefficients statistiquement significatifs sont :

- La constante ;
- Les termes linéaires pH, masse et [Cr (VI)] ;
- Les termes d'interaction masse - [Cr (VI)] ;
- L'interaction d'ordre 3 (pH - masse - [Cr (VI)]) est nulle.

Ces facteurs ont des valeurs significatives inférieures à 5% pour un niveau de confiance supérieur à 95%.

La représentation graphique des effets des facteurs est illustrée par le diagramme des effets indiqué sur la figure IV.9 [199].

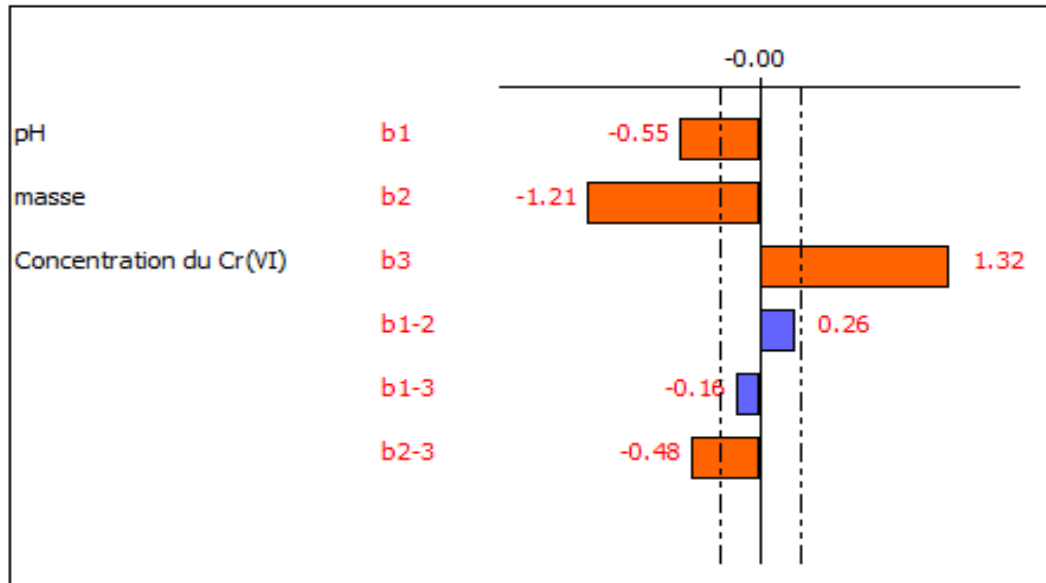


Figure IV.9 : Effets des facteurs sur la capacité Q_e .

Le signe négatif de chacun des facteurs pH, masse et interaction masse concentration indique que la valeur minimale de ces facteurs entraîne une réponse plus élevée qu'avec la valeur maximale. Par contre le facteur [Cr (VI)] possède un signe positif ce qui indique que la valeur maximale de ce facteur se traduit par une réponse plus élevée.

- Etude des interactions

La figure IV.10 illustre l'effet de chaque paramètre et son interaction avec les autres paramètres. Les lignes rouges et bleus caractérisent un niveau de chaque paramètre, leur disposition montre l'effet de chaque paramètre et son interaction. Concernant la masse de la poudre des feuilles d'arganier, on remarque que la quantité de 0.2 grammes est plus efficace que 1 gramme, pour toutes les interactions. Pour la concentration initiale du Cr (VI) on remarque que plus la concentration est grande plus l'élimination du Cr (VI) est efficace. Et finalement

pour le pH, comme il a été déjà indiqué plus le pH est acide plus l'élimination du Cr (VI) est meilleure.

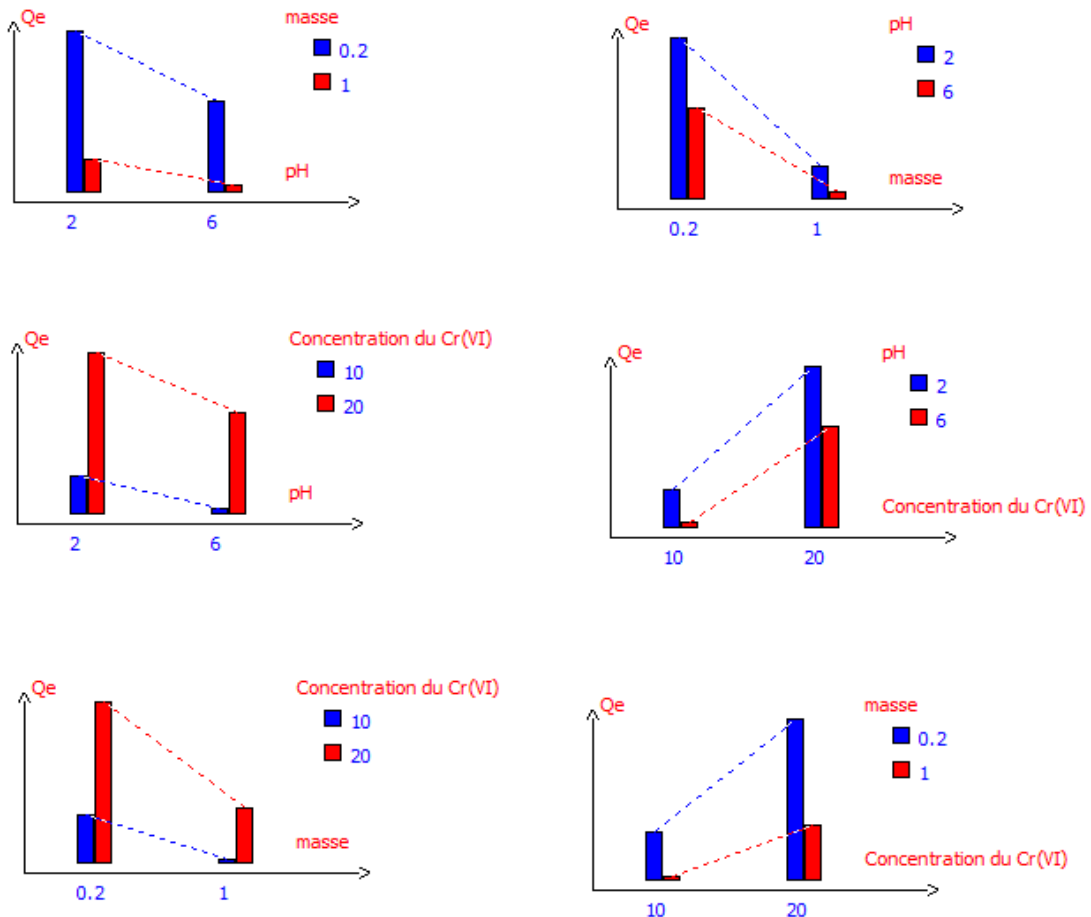


Figure IV.10 : Effet de chaque paramètres et interactions entre eux.

- Equation du modèle mathématique

En tenant compte du seuil de signification de 95 %, l'équation du modèle concernant la capacité d'élimination du Cr (VI) s'écrit donc :

$$Y(Q_e) = 3.465 - 0.555 X_1 - 1.210 X_2 + 1.318 X_3 - 0.482 X_2 X_3$$

(± 0.066) (± 0.022) (± 0.0224) $(+0.022)$ (± 0.022)

Avec :

X_1 : *pH*

X_2 : *masse*

X_3 : [Cr (VI)]

X_{23} : *masse - [Cr (VI)]*

IV.3.2.3.5 Validation statistique du modèle postulé

Les résultats affichés dans le tableau IV.6 de l'analyse de la variance indiquent que l'effet principal de la régression est significatif puisque la probabilité de la signification du risque *p-value* est inférieure à 5%. Cette valeur indique qu'il y a au moins un facteur a un effet significatif sur la réponse.

Tableau IV.6 : Analyse de la variance de régression pour la réponse.

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	p-value%
Régression	30.6574	6	5.1096	1261.6193	2.15 *
Résidus	0.0040	1	0.0040		
Total	30.6614	7			

La validation du modèle consiste à s'assurer que les réponses calculées pour les points expérimentaux sont à peu près les mêmes que les réponses mesurées. Le tableau IV.7 rassemble les résultats expérimentaux et les résultats calculés à l'aide du logiciel NemrodW.

Tableau IV.7: Comparaison entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées à partir du modèle.

N°Exp	Y _{exp.}	Y _{calc.}	Différence
1	3.500	3.522	-0.022
2	2.250	2.228	0.023
3	1.580	1.557	0.023
4	1.260	1.283	-0.023
5	7.470	7.447	0.023
6	5.480	5.503	-0.022
7	3.530	3.552	-0.022
8	2.650	2.628	0.022

La comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés montre une très bonne estimation du modèle, en tenant compte de l'erreur expérimentale de l'analyse qui est de l'ordre de 2%.

IV.3.2.4 Etude cinétique d'adsorption du Cr (VI)

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption (transfert de masse, rétention chimique), nous avons examiné des modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux. Deux modèles ont été largement utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption : modèle de pseudo-premier- ordre et de pseudo-second-ordre.

IV.3.2.4.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle pseudo premier ordre est le plus ancien des modèles cinétiques, et a été proposé par Lagergren en (1898) [178]. L'hypothèse principale de cette théorie est de considérer l'adsorption comme limitée par la formation d'une liaison entre soluté et site actif et que l'adsorption est réversible. La sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La formule mathématique qui régit la cinétique dans ce cas peut être décrite par la relation :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (IV.2)$$

Avec :

K_1 : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre.

Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t.

Q_e : Capacité maximale d'adsorption pour une concentration initiale donnée.

L'intégration de l'équation (2) donne :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (IV.3)$$

La modélisation des résultats expérimentaux des cinétiques par cette équation est présentée sur la figure IV.11.

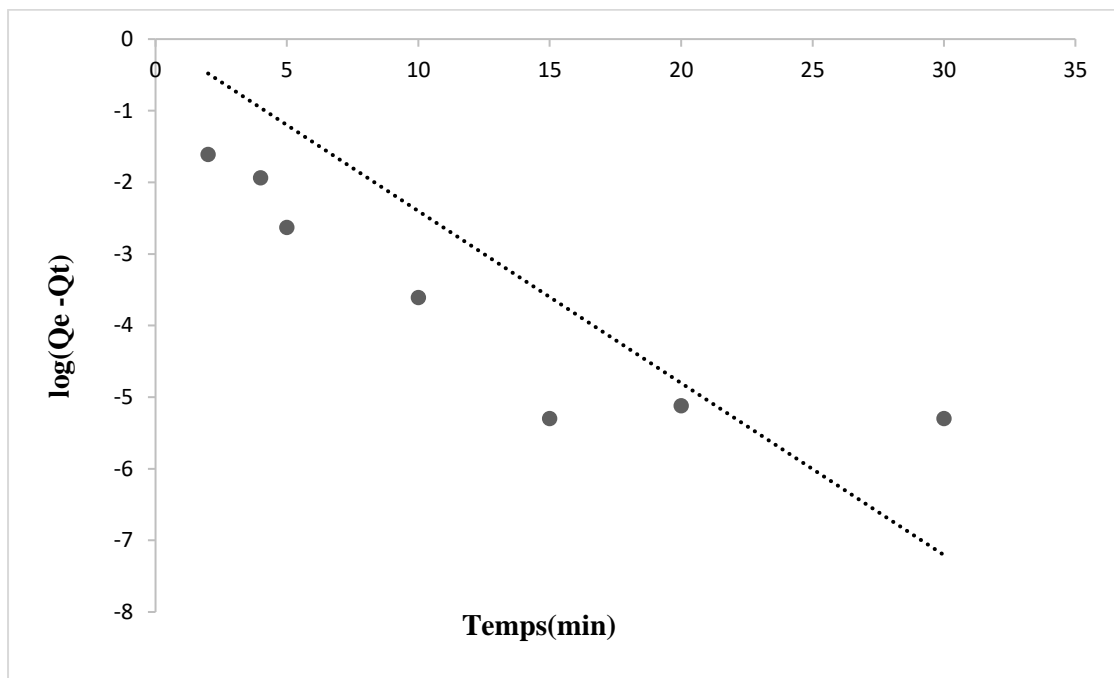


Figure IV.11 : Cinétique du pseudo premier ordre d'adsorption du Cr (VI) par la poudre des feuilles d'arganier.

D'après les résultats de la répartition des différents points de la figure IV.11 nous remarquons, que les quantités adsorbées sont plutôt faibles par rapport aux

quantités expérimentales. Ceci confirme que, le modèle cinétique pseudo premier ordre ne parait pas applicable. Les constantes de Pseudo-Premier sont récapitulées dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Paramètres cinétiques du pseudo- premier ordre.

Pseudo-Premier ordre		
Q _e (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
0,150	1.420	0.797

IV.3.2.4.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Dans le modèle pseudo deuxième ordre [179,180], La vitesse de la réaction est directement proportionnelle au nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption. Il suppose par ailleurs, une hétérogénéité des sites de fixation, une énergie d'adsorption constante et une indépendance du taux de recouvrement des sites et aucune interaction entre les molécules adsorbées. Le modèle peut être décrit par la relation :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (IV.4)$$

Avec

K₂ : Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre.

Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t.

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (Eq.4) donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (IV.5)$$

Avec

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

Dans de telles circonstances, les courbes de t/Q_t en fonction de t doivent donner une relation linéaire, qui permet le calcul de Q_e à partir de la pente et k_2 à l'ordonnée à l'origine. Les résultats selon cette équation sont donnés sur la figure IV.12.

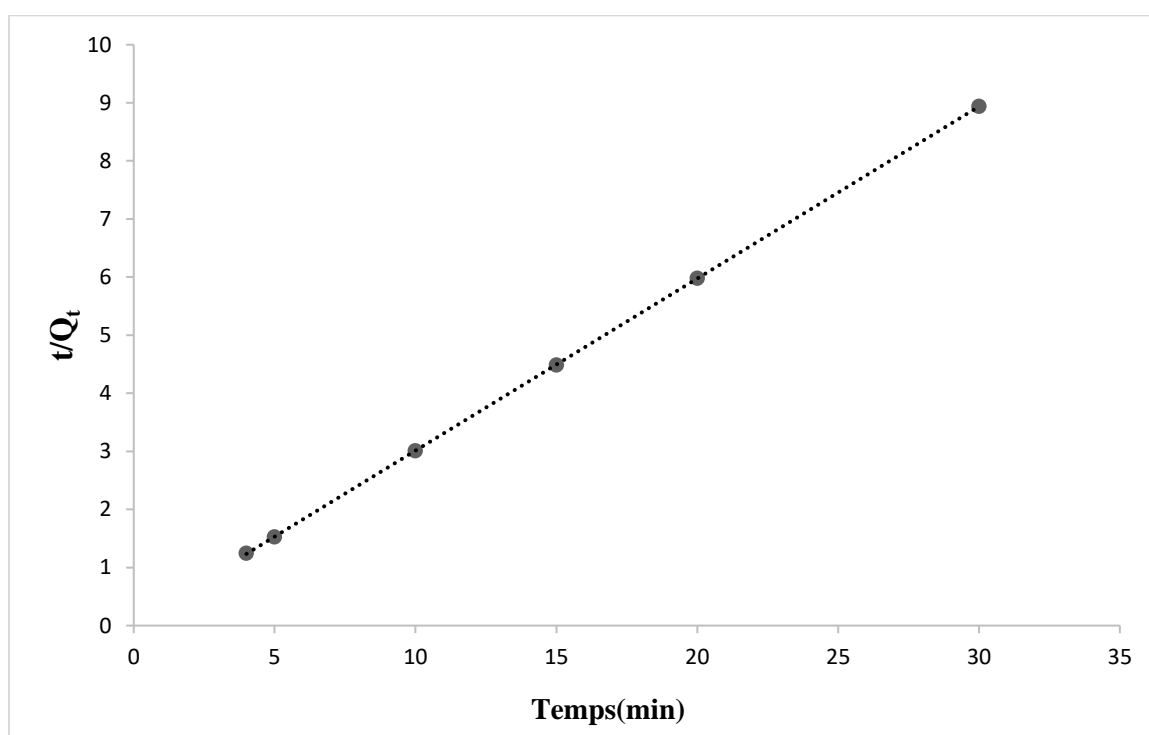


Figure IV.12 : Cinétique du second ordre d'adsorption du Cr (VI) par la poudre des feuilles d'arganier.

Les constantes de second ordre ont été regroupées dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Paramètres cinétiques du pseudo-second ordre.

Pseudo-second ordre		
Q_e (mg/g)	K_2 (min^{-1})	R^2
3.35	3.70	0.999

D'après ces résultats on peut déduire que la réaction d'adsorption est mieux décrite par l'équation du second ordre puisque le coefficient de corrélation est le plus proche de l'unité.

IV.3.2.5 Etudes des isothermes d'adsorption du Cr (VI)

La description mathématique de la sorption à l'interface solide-liquide est fondée sur les principes thermodynamiques de la loi d'action de masse et de la conservation de la matière. Les réactions de sorption peuvent donc être décrites par des relations combinant ces deux principes. Les isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin sont les plus utilisés.

IV.3.2.5.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que la surface solide présente un nombre fini de sites identiques qui sont énergétiquement uniformes et qu'une monocouche est formée lorsque la surface solide atteint la saturation [181]. L'équation de Langmuir est donnée par l'équation :

$$Q_e = \frac{Q_m b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{IV.6})$$

Où :

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L),

Q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g),

Q_m : Capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g),

b : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (l/mg).

L'équation de Langmuir peut être écrite aussi sous cette forme [182] :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (\text{IV.7})$$

En traçant C_e/Q_e en fonction de C_e , on obtient une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/K_L Q_m$.

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption du Cr (VI) par la poudre des feuilles d'argan est présentée sur la figure IV.13.

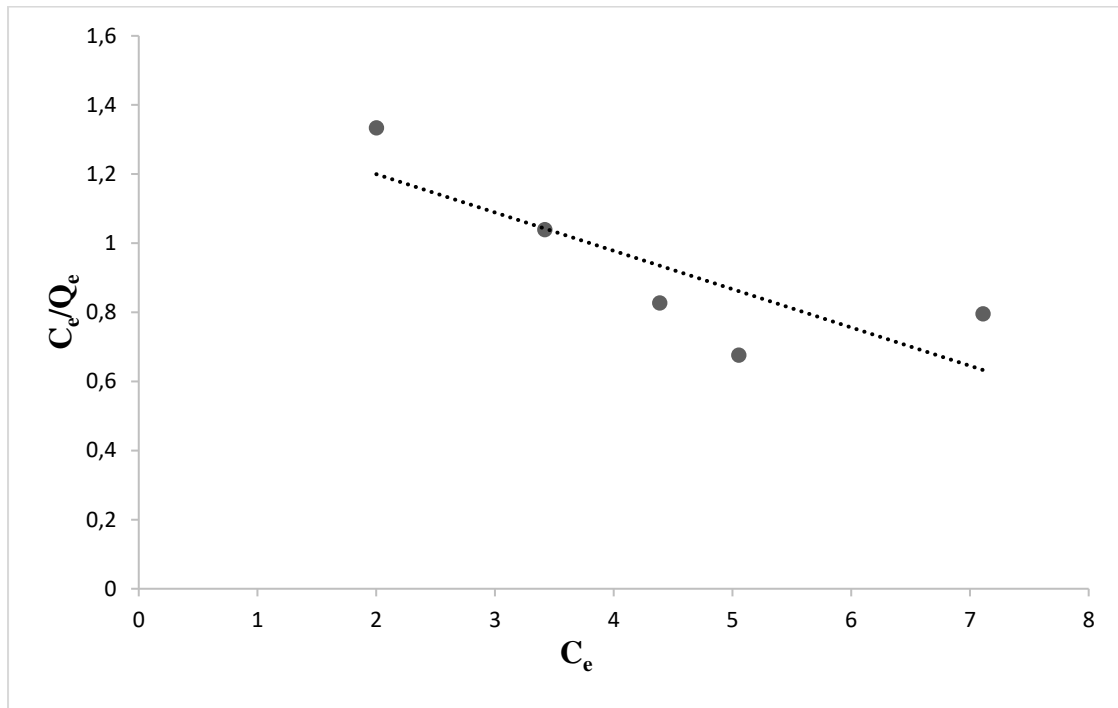


Figure IV.13 : Isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur la poudre des feuilles d'arganier selon le modèle de Langmuir.

Les valeurs numériques de Q_m et de b calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite, sont représentées sur le tableau IV.10.

Tableau IV.10 : Paramètres de Langmuir.

Isotherme de Langmuir		
Q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
9,09	0.077	0.664

IV.3.2.5.2 Modèle de Freundlich

L'adsorption de Freundlich est couramment utilisée pour décrire les caractéristiques d'adsorption de la surface hétérogène [183], l'isotherme d'adsorption peut être représentée d'une manière satisfaisante par l'équation la plus ancienne qui a été proposée par Freundlich comme suit :

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{IV.8})$$

Où Q_e et C_e ont les mêmes définitions décrites dans le cas du modèle de Langmuir.

K_f et n sont des constantes de Freundlich. K_f est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant et « n » représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

Si $n=1$ adsorption linéaire ; si $n<1$ adsorption chimique et si $n>1$ adsorption physique est favorable [184].

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{IV.9})$$

Les paramètres K_f et n sont déterminés à partir de la forme linéaire de l'isotherme en traçant $\log Q_e = f(\log C_e)$. La représentation graphique de $\log Q_e$ en fonction de $\log(C_e)$ est une droite de coefficient directeur $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log(K_f)$ comme il est illustré par la figure. IV.14.

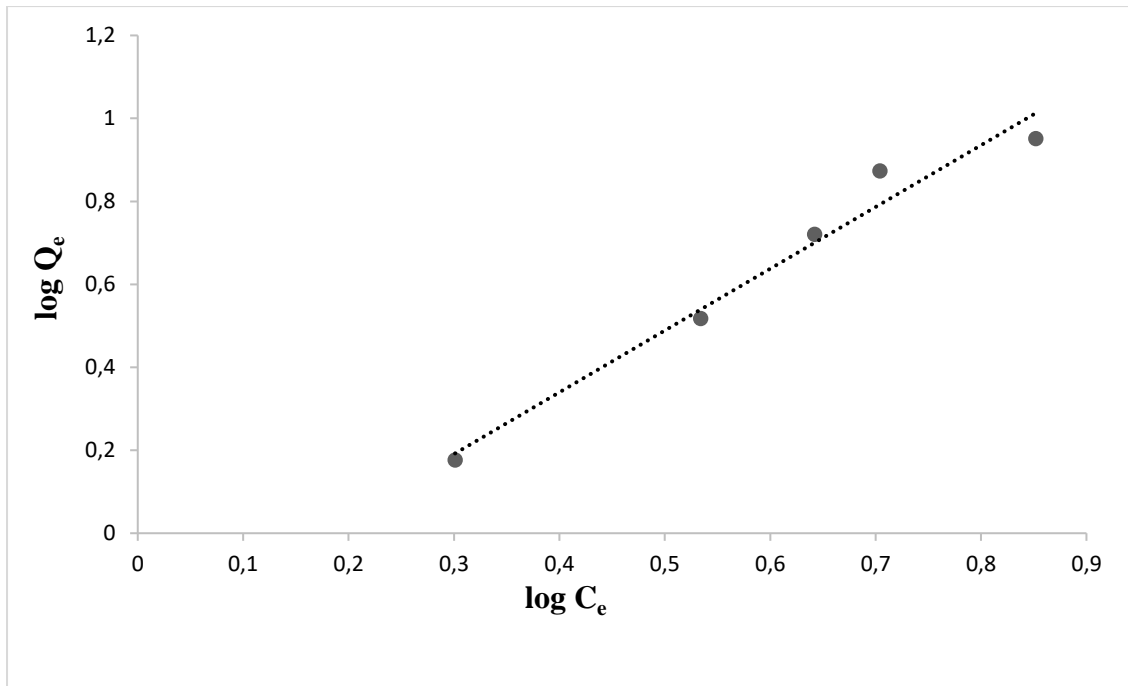


Figure IV.14 : Isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur la poudre des feuilles d'arganier selon le modèle de Freundlich.

Les valeurs numériques de K_f et de n calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite, sont représentées sur le tableau IV.11.

Tableau IV.11 : Paramètres de d Freundlich.

Isotherme de Freundlich		
n	K_F	R²
0,675	0,036	0,970

IV.3.2.5.3 Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin est utilisé lorsque la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec le degré de recouvrement. Cette diminution peut être liée à l'hétérogénéité de la surface d'adsorbant ou à la répulsion uniforme entre les

molécules adsorbées. Le modèle de Temkin est représenté par l'équation suivante [185] :

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln (A_T C_e) \quad (\text{IV.10})$$

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est la suivante :

$$Q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (\text{IV.11})$$

$$\text{Avec : } B = \frac{RT}{b_T}$$

b_T et A_T : Constantes d'isotherme de Temkin

R : Constante des gaz parfaits

T : Température absolue (en K)

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration d'équilibre (mg/L)

La courbe de Q_e versus $\ln C_e$ (Fig. IV.15) permet la détermination des constantes isothermes de B et A_T . Ces valeurs numériques sont regroupées dans le tableau IV.12.

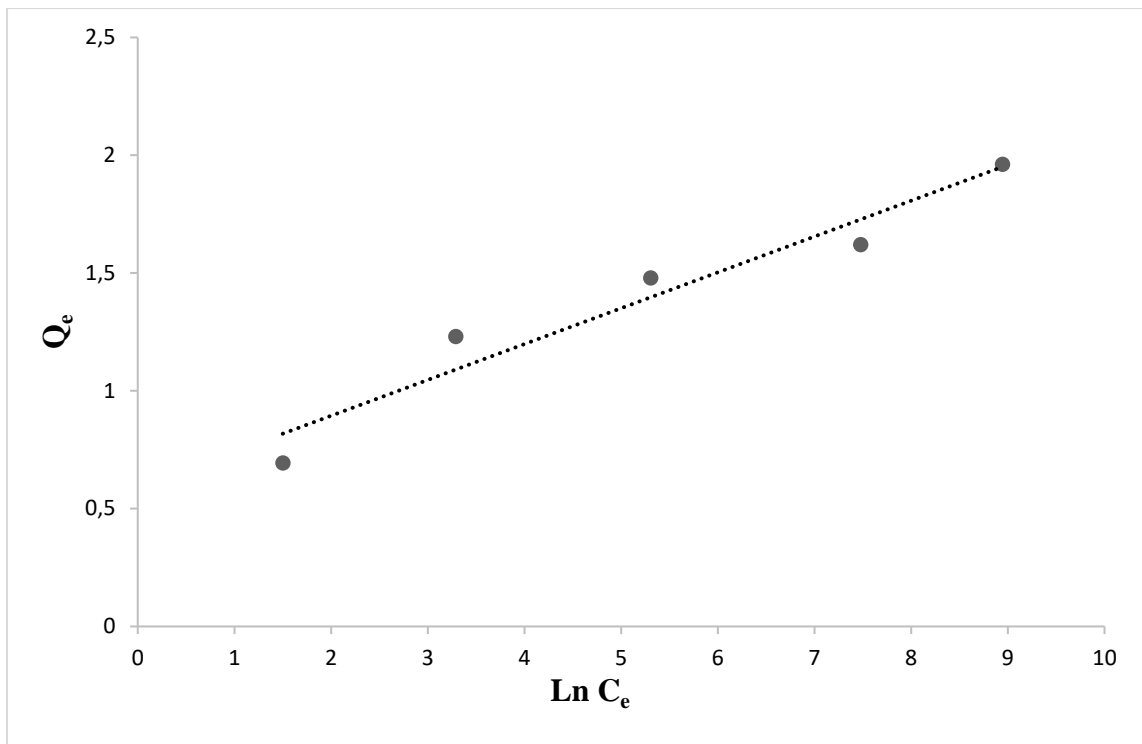


Figure IV.15 : Isothermes d'adsorption du Cr (VI) sur la poudre des feuilles d'arganier selon le modèle de Temkin.

Tableau IV.12 : Paramètres de Temkin.

Isotherme de Temkin		
A_T (L/g)	B	R²
0,571	6,177	0.940

D'après les résultats obtenus des trois modèles, on remarque que l'isotherme de Freundlich décrit mieux l'adsorption par rapport aux isothermes de Langmuir et Temkin.

IV.3.2.6 Etude Comparative

Une comparaison de la capacité d'adsorption des ions Cr (VI) par la poudre des feuilles d'arganier avec d'autres adsorbants rapportés dans la littérature est donnée dans le tableau IV.13. Bien que cette comparaison pourrait être difficile

en raison des différentes conditions expérimentales dans lesquelles elles ont été appliquées, néanmoins, les performances peuvent au moins être comparées sur la base de leur capacité d'adsorption maximale (Q_{\max}). En effet les valeurs de Q_{\max} dépendent de la concentration initiale des ions métalliques. Si la concentration initiale en ions métalliques augmente, la valeur de Q_{\max} augmentera proportionnellement.

Dans la présente étude, la valeur de Q_{\max} est de l'ordre de 9.09 mg/g par des concentrations initiales de Cr (VI) qui varient entre 10 et 25 mg/g. Ceci suggère que l'adsorbant étudié présente une capacité d'adsorption importante par rapport à d'autres types de matériaux, tels que les feuilles d'ananas ayant un Q_{\max} de 8.77mg/g ou charbon active de Noyaux de mangue avec un Q_{\max} de 7.8mg/g.

Tableau IV.13 : Capacité d'adsorption maximale du Cr (VI) de la poudre des feuilles d'argan comparée à d'autres matériaux.

Adsorbant	Q_{\max}	pH	C_0 (mg/l)	Reference
<i>Cactus</i>	7.08	2.0	2.5–25	[186]
Feuilles d'ananas	8.77	2.0	5–50	[187]
<i>Hélianthe annuel</i>	3.6	2.0	10–70	[190]
Poudre des feuilles <i>Ficus auriculata</i>	13.33	2.0	20–100	[191]
<i>Euclea schimperi</i>	3.9463	2	5–20	[192]
<i>Acacia albida</i>	2.983	2	5–20	[192]
<i>Enteromorpha sp.</i>	5.3475	2.0	20–100	[193]
Poudre des feuilles <i>Colocasia esculenta</i>	47.62	2.0	20–100	[194]
Coque du <i>Strychnos nux-vomica</i>	90.9	2.0	50–250	[195]
Charbon actif au noyau de mangue	7.8	2.0	20–80	[196]
Poudre des feuilles d'arganier	9.09	2.0	5–25	[199]

IV.4 Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons examiné la capacité de la poudre des feuilles d'arganier pour éliminer le Cr (VI) des solutions aqueuses artificiellement contaminées. Les résultats obtenus au cours de cette étude relative aux caractérisations des échantillons des feuilles d'arganier par les méthodes RFX, SEM et FT-IR montrent que l'adsorbant qui est à base de la matière organique, a une surface irrégulière et révèle la présence de différentes bandes de vibrations correspondant aux groupements O-H, C-N, C=O, CH, -COOH.

Une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres selon le plan d'expérience factoriel a été réalisée afin de montrer l'influence de chaque paramètre. Les facteurs retenus sont les suivants le pH, la quantité de l'adsorbant et concentration initiale du métal. Cette étude a permis de montrer que l'adsorption dépend essentiellement du pH et de la quantité de l'adsorbant mise en contact et la concentration initial du métal. Le pH optimum pour un maximum d'élimination est 2. L'étude de l'effet de la masse a permis de fixer la valeur optimale à 1 g d'adsorbant pour une concentration initiale du Cr (VI) de 10 mg/L.

Par ailleurs, l'étude de la cinétique d'adsorption du Cr (VI) sur la poudre des feuilles d'arganier a permis de préciser l'ordre de la réaction. En effet, nous avons appliqué deux modèles cinétiques, un modèle du 1^{er} ordre et un modèle du 2^{ème} ordre. Par comparaison des coefficients de régression des courbes correspondantes aux deux modèles cinétiques, ceux du 2^{ème} ordre sont les plus proches de l'unité.

L'étude de l'isotherme d'adsorption montre que le modèle de Freundlich donne un meilleur ajustement aux données expérimentales par rapport au modèles Langmuir et Temkin.

A l'issu de cette étude, nous pouvons conclure que les feuilles d'arganier sont supposées comme un excellent biosorbant économique pour l'élimination des ions métalliques des eaux polluées contenant des métaux lourds.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail fait partie de la contribution à la valorisation des produits de l'arganier. Ils portent plus spécifiquement sur l'huile et les feuilles.

D'abord, notre premier objectif est d'étudier l'effet des méthodes d'extraction de deux types d'huiles d'argan, alimentaire et cosmétique, en choisissant comme critère la teneur en métaux lourds et en éléments nutritifs. Nous avons ainsi déterminé les caractéristiques physico-chimiques de l'ensemble de nos échantillons ainsi les indices de qualité (acidité, indice de peroxyde et l'extinction spécifique) qui ont enregistré de faibles variations en fonction du mode d'extraction et de l'origine géographique par rapport à la norme marocaine de l'huile d'argan. Une exception est notée pour l'huile cosmétique extraite traditionnellement dont les valeurs d'acidité libre et K270 sont plus élevées par rapport aux autres huiles.

Après avoir caractérisé les huiles d'argan, nous avons évalué leurs teneurs en métaux lourds et en éléments nutritifs en fonction de leur mode d'extraction et de leur origine de production. Dans ce sens, une analyse de variance des données analytiques a été effectuée sur l'ensemble des résultats obtenus pour mettre en évidence des différences marquées des comportements des métaux étudiés. Cette analyse a montré que la plupart des éléments analysés ont enregistré une faible variation, ce qui permet de conclure que les teneurs en éléments diététiques de l'huile sont presque similaires quelque soit la méthode d'extraction.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux feuilles d'arganier. Dans un premier temps, nous avons déterminé les isothermes de sorption de ces feuilles par la méthode gravimétrique statique dans la plage de température allant de 30 à 50°C. L'ensemble des résultats obtenus révèle que les isothermes de sorption de ces feuilles présentent une allure sigmoïdale de type II selon la classification de BET. Ainsi, l'analyse des paramètres statistiques a montré que le modèle de Peleg est le meilleur pour décrire les isothermes de sorption des feuilles d'arganier. Ainsi,

la chaleur isostérique de sorption de ces feuilles a été déterminée à partir des isothermes de sorption dont les résultats ont montré que la chaleur de désorption est supérieure à celle d'adsorption.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la valorisation des feuilles d'arganier pour examiner sa capacité d'éliminer le Cr (VI) des effluents liquides.

Tout d'abord, une large gamme de techniques telles que la fluorescence X (RFX), la spectroscopie IR, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la détermination du point de charge nulle PCN ou PZC ont été utilisées pour caractériser la composition et la structure de poudre des feuilles d'arganier étudiées. Ces techniques montrent que l'adsorbant étudié a une surface irrégulière et révèle l'existence de groupes OH fonctionnels et carboxyliques.

Ensuite, une étude de l'influence des différents paramètres selon la méthodologie des plans d'expérience a été réalisée afin de montrer l'effet de chaque paramètre sur le processus d'élimination du Cr (VI). Les facteurs retenus sont le pH, la quantité de l'adsorbant et la concentration initiale du métal. Cette étude a permis de montrer que l'adsorption dépend essentiellement du pH du milieu, de la quantité d'adsorbant mise en contact et de la concentration initiale du métal. Le pH optimal pour un taux maximal d'élimination est 2. L'étude de l'effet de la masse a permis de fixer la masse optimale à 1 g d'adsorbant pour une concentration initiale du Cr (VI) de 10 ppm.

Puis, l'étude de la cinétique d'adsorption du Cr (VI) sur la poudre des feuilles d'arganier a permis de préciser l'ordre de la réaction. En comparant les coefficients de régression des courbes correspondantes aux deux modèles cinétiques, il s'est avéré que celui du second ordre est le plus déterminant.

Enfin, l'étude des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Freundlich donne un meilleur ajustement aux données expérimentales par rapport aux autres modèles.

L'ensemble des résultats de cette étude a montré que les feuilles d'arganier peuvent être considérées comme un biomatériau d'élimination des ions Cr (VI) des effluents liquides.

En perspective de ce travail, plusieurs études restent à entreprendre :

- L'effet du mode d'extraction de l'huile d'argan sur la formation des produits indésirables (huile minérale et phtalates) ;
- Cinétique de séchage des feuilles d'arganier;
- Conception et réalisation d'un séchoir adapté au séchage des feuilles d'arganier;
- Approfondir l'étude d'adsorption d'autres métaux lourds et polluants sur les feuilles d'arganier.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Gonzalez, (1997). Ibn al-Baytār et ses apports à la botanique et à la pharmacologie dans le Kitāb al-Ġāmī. *Médiévales*, 23-39.
- [2] A. Adlouni, (2010). L’huile d’argan, de la nutrition à la santé. *Phytothérapie*. 8, 89-97.
- [3] D. Guillaume, and Z. Charrouf, (2011). Argan oil. Monograph. *Altern Med Rev*. 16, 275-279.
- [4] Msanda, F.A.E.A., J.P. Peltier, (2005). Biodiversité et biogéographie de l’arganeraie marocaine. *Cahiers Agricultures* 14.
- [5] O. Mhirit, M. Benzyane, F. Benchekroun, S. M. El Yousfi, M. Bendaanoun, (1998). L’arganier, une espèce fruitière-forestière à usages multiples. Sprimont : Mardaga.
- [6] H. El Monfalouti, Thèse (2013), Université Mohammed V-Agdal. Rabat Maroc.
- [7] Z. Charrouf, A. El Kabouss, R. Nouaim R., et al, (1997) Etude de la composition chimique de l’huile d’argan en fonction de son mode d’extraction. *Al Biruniya, Rev. Mar. Pharm.* (13) 35-39.
- [8] N. RADI, Thèse d’état (2003), Université de Nantes.
- [9] M. Mokhtari, (2002). Le greffage de l’arganier. Un challenge pour la multiplication clonale. Bulletin mensuel d’information et de liaison du PNTTA (Programme National de Transfert de Technologie en Agriculture, Rabat).95, 3-4.
- [10] M. Alifriqui, (2004). L’écosystème de l’arganier. Rabat (Maroc) : Programme des Nations unies pour le développement (Pnud).
- [11] M. Benzyane, M. Khatouri, (1991). Estimation de la biomasse des peuplements d’Arganier. *Annales de la recherche forestière au Maroc*.

- [12] M. Cherki, H. Berrougui, A. Drissi, A. Adlouni and A. Khalil, (2006). Argan oil: which benefits on cardiovascular diseases? *Pharmacol Res.* 54, 1-5.
- [13] M. Zougagh, R. Salghi, S. Dhair, and A. Rios, (2011). Nanoparticle-based assay for the detection of virgin argan oil adulteration and its rapid quality evaluation. *Anal Bioanal Chem.* 399, 2395-2405.
- [14] S. Gharby, Thèse (2012), Université Mohammed V-Agdal. Rabat Maroc.
- [15] N. Benjeloun, Thèse (2014), Université De Limoges, France.
- [16] Z. Charrouf, D. Guillaume, A. Driouich, (2002). The argan tree, an asset for Morocco. *Biofutur.* 220, 54–57.
- [17] R. Chaussod, A. Adlouni et R. Christon, (2005). L'arganier et l'huile d'argane au Maroc : vers la mutation d'un système agroforestier traditionnel ? Enjeux et contribution de la recherche. *Cahiers Agricultures.* 14, p.352.
- [18] A. Collier, B. Lemaire, (1974), Etude des caratenoïdes de l'huile d'argan. *Cah. Nutr. Diét.* IX (4).
- [19] C. Cabrera-Vique, R. Marfil, R. Gimenez and O. Martinez-Augustin, (2012). Bioactive compounds and nutritional significance of virgin argan oil--an edible oil with potential as a functional food. *Nutr Rev.* 70, 266-279.
- [20] Z. Charrouf, D. Guillaume, (2008). Argan oil: Occurrence, composition and impact on human health. *Eur J Lipid Sci Tech.* 110, 632-636.
- [21] H. El Monfalouti, D. Guillaume, C. Denhez C, Z. Charrouf, (2010). Therapeutic potential of argan oil- A review. *J Pharm Pharmacol.* 62, 1669-1675.
- [22] Z. Charrouf, D. Guillaume, (1999). Ethnoeconomical, ethnomedical and phytochemical study of *Argania spinosa* (L.) Skeels. *J Ethnopharmacol.* 67, 7–14.

- [23] B. Fabre, (1999). L'intérêt de l'huile d'argan vierge enrichie en insaponifiable ainsi que les peptides extraits des tourteaux en cosmétologie. In Bani-Aameur, F. (dir.), Colloque International sur Les Ressources Végétales : L'Arganier et les plantes des zones arides et semi-arides. Faculté des Sciences, Université Ibnou Zohr, Agadir, Actes 103-106.
- [24] SNIMA, (2003). Service de normalisation industrielle marocaine. Huiles d'argane. Spécifications. Norme marocaine NM 08.5.090. Rabat.
- [25] A. Badreddine, Thèse (2016), Université Mohammed V-Agdal. Rabat Maroc.
- [26] M. Cherki, A. Derouiche, A. Drissi, M. El Messal, Y. Bamou, A. Idrissi-Ouadghiri, A. Khalil and A. Adlouni, A, (2005). Consumption of argan oil may have an antiatherogenic effect by improving paraoxonase activities and antioxidant status: Intervention study in healthy men. *Nutr Metab Cardiovas*. 15, 352-360.
- [27] R. Marfil, C. Cabrera-Vique, R. Gimenez, P.R. Bouzas, O. Martinez and J.A. Sanchez, (2008). Metal content and physicochemical parameters used as quality criteria in virgin argan oil: influence of the extraction method. *J Agric Food Chem*. 56, 7279-728.
- [28] F. Khallouki, C. Younos, R. Soulimani, T. Oster, Z. Charrouf, B. Spiegelhalder, H. Bartsch, and R.W. Owen, R, (2003). Consumption of argan oil (Morocco) with its unique profile of fatty acids, tocopherols, squalene, sterols and phenolic compounds should confer valuable cancer chemopreventive effects. *Eur J Cancer Prev* 12, 67-75.
- [29] M. Hilali, Z. Charrouf, A. Soulhi, L. Hachimi, D. Guillaume, (2005). Influence of Origin and Extraction Method on Argan Oil Physico-Chemical Characteristics and Composition. *J.Agric. Food Chem*. 53 (6), 2081–2087.

- [30] V. Dubois, S. Breton, M. Linder, J. Fanni, M. Parmentier, (2007). Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential. *Eur J Lipid Sci Technol.*109, 710-732.
- [31] I. Kazantzis, G.D Nanos, G.G Stravoulakis, (2003). Effect of harvest time and storage conditions on almond kernel oil and sugar composition. *J. Sci Food Agric.*,83, 354-359.
- [32] Norme marocaine homologuée de corps gras d’origines animale et végétale, huiles d’argane NM 08.5.090, (2002). Ministère de l’Industrie, du Commerce, de l’Energie et des Mines
- [33] LB. Rojas, S. Quideau, P. Pardon, Z. Charrouf, (2005). Colorimetric evaluation of phenolic content and GC-MS characterization of phenolic composition of alimentary and cosmetic argan oil and press cake. *J Agric Food Chem.* 53, 9122–9127.
- [34] MC. Ramirez, JL. Quiles, (2005). Vitamina C, Vitamina E y otros Antioxidantes. En : Tratado de Nutrición. Tomo I : Bases Fisiológicas y Bioquímicas de la Nutrición (Sánchez de Medina F, Gil A., Eds). Acción Médica. Madrid.
- [35] M. Hilali, Thèse (2008), Université Mohammed V-Agdal. Rabat Maroc.
- [36] E. Cardenas and R. Ghosh, (2013). Vitamin E: a dark horse at the crossroad of cancer management. *Biochemical pharmacology.* 86, 845-852.
- [37] H. Ntsourankoua et J. Artaud, (1997). Dosage et identification des alcools triterpéniques dans les huiles de bourrache, cassis et onagre Oléagineux, Corps Gras, Lipides. *Revue agro-biotec.* 4, 147-151.
- [38] M. Rahmani, (2005). The chemical composition of “virgin” argan oil. Cahiers d’Etudes et de Recherches Francophones/Agricultures. 14(5) : 461 – 5.

- [39] A. Badreddine, EM. Karym, A. Zarrouk, T. Nury, Y. El Kharrassi, B.Nasser, Cherkaoui Malki M, Lizard G, (2015).Samadi M. An expeditious synthesis of spinasterol and schottenol, two phytosterols present in argan oil and in cactus pear seed oil, and evaluation of their biological activities on cells of the central nervous system. *Steroids*. 99, 119-24.
- [40] Y. El Kharrassi, M. Samadi, T. Lopez, T. Nury, R. El Kebbaj, P. Andreoletti, HI. El Hajj, J.Vamecq J, K. Moustaid , N. Latruffe , MS. El Kebbaj, D. Masson, G. Lizard, B. Nasser, M. Cherkaoui-Malki , (2014). Biological activities of Schottenol and Spinasterol, two natural phytosterols present in argan oil and in cactus pear seed oil, on murine mirogial BV2 cells. *Biochem Biophys Res Commun*. 446, 798-804.
- [41] H. Harhar, S. Gharby, B. Kartah, H. El Monfalouti, D. Guillaume, D., and Z. Charrouf, (2011). Influence of argan kernel roasting-time on virgin argan oil composition and oxidative stability. *Plant Foods Hum Nutr*. 66, 163-168.
- [42] B. Matthäus, D. Guillaume, S. Gharby, A. Haddad, H. Harhar, and Z. Charrouf, (2010). Effect of processing on the quality of edible argan oil. *Food Chemistry*. 120, 426-432.
- [43] R. Hänsch, R.R Mendel, (2009). Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl). *Curr OpinPlant Biol*. 12: 259-266.
- [44] D.G. Mendoza-Cózatl, R. Moreno-Sanchez (2005). Cd²⁺ transport and storage in the chloroplast of *Euglena gracilis*. *Biochim. Biophys. Acta*, 1706, 88-97.
- [45] T. McIntyre, (2003). Phytoremediation of heavy metals from soils. *Adv. Biochem. Engin/Biotechnol*. 78, 97-123.

- [46] J.L. Gardea-Torresdey, G. De La Rosa, J.R. Peralta-Videa, (2005). Use of phytofiltration technologies in the removal of heavy metals. *Pure Appl Chem.* 76, 801-813.
- [47] X.I. Gonzales, J.R. Aboal, J.A. Fernandez, A. Carballeira, (2008). Heavy metal transfers between trophic compartments in different ecosystems in Galicia (northwest Spain): Essential elements. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* .55, 691-700.
- [48] C.M. Mc Lean, C.E. Koller, J.C. Rodger, G.R. Mac Farlane, (2009). Mammalian hair as an accumulative bioindicator of metal bioavailability in Australian terrestrial environments. *Sci. Total Environ.* 407, 3588-3596.
- [49] C. De Burbure, J.P. Buchet, A. Leroyer, C. Nisse, J.M.Haguenoer, A. Mutti., Z. Smerhovsky, M. Cikrt, M. Trzcinka-Ochocka, G. Razniewska, M. Jakubowski, A. Bernard,(2006). Renal and neurologic effects of cadmium, lead, mercury, and arsenic in children: evidence of early effects and multiple interactions Exposure Levels. *Environ Health Perspect.* 114,584-90
- [50] R. Bargagli (1998). Trace elements in terrestrial plants. An ecophysiological approach to biomonitoring and biorecovery. Springer.
- [51] L. Farzin, M. E. Moassesi, (2014). Determination of Metal Contents in Edible Vegetable Oils Produced in Iran Using Microwave-assisted Acid Digestion. *Journal of Applied Chemical Research.* 8, 35-43.
- [52] F. Coco, L. Ceccon, L. Ciraolo, L. V. Novelli, V, (2003). Determination of cadmium (II) and zinc (II) in olive oils by derivative potentiometric stripping analysis. *Food Control.* 14, 55–59.
- [53] T.N.C. Dantas, A.A.D. Neto, M.C.P.A. Moura, E.L.B. Neto, K.R. Forte, R.H.L Leite, (2003). Heavy metals extraction by microemulsions. *Water Res.* 37, 2709–2717.

- [54] L. Farzin, M.E. Moassesi, (2014). Determination of Metal Contents in Edible Vegetable Oils Produced in Iran Using Microwave-assisted Acid Digestion. *Journal of Applied Chemical Research*. 8, 3, 35-43
- [55] E. N. Frankel, (2012b). Lipid Oxidation. *Pray. Lipid Res*. 19, 1-22
- [56] E. Choe, D. B Min, (2009). Mechanisms of Antioxidants in the Oxidation of Foods. *Compr Rev Food Sci Food Saf*. 8, 345-58.
- [57] Y. Sahan, F. Basoglu, (2008). Trace metals in olive oil. V International Symposium on Olive Growing.
- [58] RA. Anderson, (1997). Nutritional factor influencing the glucose/insulin system: chromium. *J Am Coll Nutr*. 16:404-10.
- [59] WT. Cefalu, FB. Hu, (2004). Role of chromium in human health and in diabetes. *Diabetes Care*. 27,2741-51.
- [60] A. Roca, C. Cabrera, ML. Lorenzo, MC. López, (2000). Niveles de calcio, magnesio, manganeso, zinc, selenio y cromo en aceites de oliva comercializados en Andalucía. *Grasas y Aceite*. 51, 393 - 9.
- [61] E. Lendínez, ML. Lorenzo, C. Cabrera, MC. Lopez, (2001). Chromium in basic foods of the Spanish diet: seafood, cereals, vegetables, olive oils and dairy products. *Sci. Total Environ*. 278, 183 - 9.
- [62] A. Michel, (2009). Thèse de doctorat à l'Université de Bretagne occidentale.
- [63] A. Chriqi, A. Balouk, A. Houjjaji, A. Adnan, L. Bacha et R. Addebbous, (2003). L'huile d'argan un produit de terroir : Quelle stratégie pour sa valorisation ? *Terre et vie*. 70, 1-5.
- [64] Z. Charrouf, D. Guillaume, (2010). The rebirth of the argan tree or how to give a future to Amazigh women. In: Harpelle RL, Muirhead B, eds. Long-

Term Solutions for a Short- Term World: Canada and Research Development. Waterloo: WLU Press. 13, 978-1-55458-223-5.

[65] A. Derouiche, M. Cherki, A. Drissi, Y. Bamou, M. El Messal, A. Idrissi-Oudghiri, JM. Lecerf, A. Adlouni, (2005). Nutritional intervention study with argan oil in man: effects on lipids and apolipoproteins. *Ann Nutr Metab.* 49, 196-201.

[66] Z. Charrouf et D. Guillaume, (2007). Huile d'argane une production devenue adulte. Les Technologies de laboratoire.

[67] A. Moukal, (2004). L'arganier, *Argania spinosa* L. (Skeels), usage thérapeutique, cosmétique et alimentaire. *Phytothérapie.* 2, 135–141.

[68] F. El Babili, J. Bouajila, I. Fouraste, A.Valentin , S. Mauret, C. Moulis, (2010).Chemical study, antimalarial and antioxidant activities,and cytotoxicity to human breast cancer cells (MCF7)of *Argania spinosa*. *Phytomedicine.* 17,157–16.

[69] B. KERTAH. Thèse (2015), Université Mohammed V-Agdal. Rabat Maroc

[70] Z. Charrouf et D. Pioch, (2009). Valorisation du fruit d'arganier, huile d'argan : qualité, diversification. Projet UE / MEDA / ADS.

[71] A El Kabouss, Z. Charrouf, M. Faid, FX. Garneau, G. Collin, (2002). Chemical composition and antimicrobial activity of the leaf essential oil of *Argania spinosa* L. Skeels. *Essent Oil Res.* 14,147-9.

[72] J. Chahboun,Thèse(1993), d'université, Univ de Perpignan. France.

[73] Z. Charrouf et D. Guillaume, (2005). Saponines et métabolites secondaires de l'arganier (*argania spinosa*), Cahiers Agricultures, novembre décembre. 14, 6.

- [74] S. Tahrouch, C. Andary, S. Rapior, L. Mondolot, A. Gargadennec et A. Fruchier, (2000). Polyphenols investigation of *Argania spinosa* (sapotaceae) endemic tree from Morocco. *Acta Bot. Gallica*. 147, 225-232.
- [75] A. El Kabouss, Z. Charrouf, H. Oumzil et al, (2001). Caractérisation des flavonoïdes des feuilles de l'arganier (*Argania spinosa* (L.) Skeels, sapotaceae) et étude de leur activité anti-microbienne. *Actes Inst Agron Vét.* 2, 157-62.
- [76] G. Pauly, F. Henry, L. Danoux, Z. Charrouf, (2002). Cosmetic and/or derma pharmaceutical composition containing extracts obtained from the leaves of *Argania spinosa*. *Pat Appl EP*. 12 ,1302.
- [77] I. Stussi, F. Henry, Ph. Moser, I. damoux l, Chr. Jeanmaire, V. Gillon, I. Benoit Z. Charroufet G. Pauly, (2005). How Ecological Farming, Fair Trade and Sustainability Can Drive the Reasearch for New Cosmetic Active Ingredients. *SOFW-Journal*.131(10), 35-46.
- [78] A. J. Sandoval, J.A. Borreiro, (2002). Water sorption isotherms of non-fermented cocoa beans (*Theobroma cocoa*), *J. Food. Eng.* 51, 119-123,
- [79] J. Castaing-Lavignottes, Thèse (2003). Université de Pau et des Pays de l'Adour, France.
- [80] B. TOUATI, Thèse (2008). Université de Tlemcen et I.N.S.A de Lyon.
- [81] G. NKOUAM, Thèse (2007). Université de Ngaoundéré.
- [82] C. Juste, P. Chassin, A. Gomez, M. Lineres, B. Mocquo, I Feix J, Wiart (1995). Les micropolluants métalliques dans les boues résiduairees des stations d'épuration urbaine. Convention ADEME – INRA. 209.
- [83] Y-M. Xia, (1996). Trace Elements in Health and Diseases. *Biomed Environ Sci.* 9, 130-136.
- [84] G.C.Becking, (1998). The effect of essentiality on risk assessment. *Biol Trace Elem Res.* 66, 423-438.

- [85] ZL. He, XE. Yang et PJ. Stoffella, (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *J. Trace Elem Med Biol.* 19, 439-448.
- [86] J.P. Jing, J. Jun, K.X. Ren, (2014). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by Na₂SO₃/FeSO₄ combined with peanut straw biochar. *Chemosphere.* 101, 71–76.
- [87] D. Park, Y.S. Yun, H.Y. Cho, J.M. Park, (2004). Chromium Biosorption by Thermally Treated Biomass of the Brown Seaweed, *Ecklonia* sp. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 8226-8232.
- [88] A. Ksakas, A. Loqman, B. El Bali, M. Taleb, A. Kherbeche, (2015). The Desorption of Cr (VI) from aqueous solution by natural materials. *J. Mater. Environ. Sci.* 6, 2003-2012.
- [89] AO. Saf, S. Alpaydin, A. Coskun, M.J. Ersoz, (2011). Selective transport and removal of Cr (VI) through polymer inclusion membrane containing 5-(4-phenoxyphenyl) -6H-1, 3, 4 thiadiazin-2-amine as a carrier. *J Membrane Sci.* 377, 241–248.
- [90] M. Uysal, I.J. Ar, (2007). Removal of Cr (VI) from industrial wastewaters by adsorption Part I: determination of optimum conditions. *Hazard, Mater.* 149, 482-491.
- [91] E. L. Slejko, M. Dekker, (1985). Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application, Ed M. DKKER, New York.
- [92] C.E. Chitour, (1992). Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O.P.U. Alger.
- [93] E. Koller, (2001). Aide-mémoire, génie chimique. 1ère édition DUNOD, Paris.

- [94] L. Robert, (1999). Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés, Adsorption.
- [95] D.M. Ruthven, (1984). Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley. & Sons, New-York.
- [96] A. Ferradji, M.A.A. Matallah, A. Malek, (2008). Conservation des Dattes 'Deglet Nour' Isothermes d'adsorption à 25, 30 et 40 °C. *Revue des Energies Renouvelables SMSTS' Alger.* 08, 207–219.
- [97] N. Boualla, A. Benziane, (2011). Etude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran. *Afrique Science.* 07, 56 – 73.
- [98] D.C. Cooney (1999). Adsorption design for wastewater treatment, Ed. by Lewis Publishers.
- [99] C.H. Giles, T.H. Macewan, S.N. Nakhwa, D. Smith, (1960). Studies in adsorption, part XI, A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 3, 3973 - 3993.
- [100] R. Belcadi, A. Haloui, H. Zekhnini, A Hatimi, (2015). Study of the Traditional Argan Oil Oxidation under Different Storage Conditions. *Food Science and Quality Management.* 36, 1-6.
- [101] H. Harhar; S. Gharby, B. Kartah, D. Pioch; D. Guillaume; Z. Charrouf, (2014). Effect of harvest date of *Argania spinosa* fruits on Argan oil quality. *Ind. Crop Prod.* 56, 156-159.
- [102] M. Hilali, Z Charrouf; A El Aziz Soulhi; L Hachimi; D Guillaume, (2005). Influence of origin and extraction method on argan oil physico-chemical characteristics and composition. *J. Agric. Food Chem.* 53, 2081-2087.

- [103] JA. Cayuela, M. Rada, MC. Pérez-Camino, M. Benaissa, E. Abdelaziz, A. Guinda (2008). Characterization of Artisanally and Semiautomatically Extracted Argan Oils from Morocco. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110, 1159-1166.
- [104] Graines oléagineuses - Détermination de la teneur en huile (Méthode de référence) - EN. ISO 659 1998.
- [105] ISO 660 : (2009) Corps gras d'origines animale et végétale- détermination de l'indice d'acide et de l'acidité.
- [106] ISO 3960 : (2007) Corps gras d'origines animale et végétale- détermination de l'indice de peroxyde.
- [107] ISO 3656 : (2002) Corps gras d'origines animale et végétale « Détermination de l'absorbance dans l'ultraviolet, exprimée sous la forme d'extinction spécifique en lumière ultraviolette.
- [108] M. Zeiner, I. Steffan, I.J. Cindric, (2005). Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: a pilot study on the geographical characterization. *Microchemical Journal.* 81, 171–176.
- [109] T. Kuokkanen, S. Lahdelma, K. Roppola, P. Vahaoja and I. Valimaki, (2008). Wear metal analysis of oils. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 38, 67–83.
- [110] R.O. Aucélio, G.P. Brandão, R.C. Campos, C. Duyck, P. Grinberg, N. Miekeley and C.L.P. Silveira, (2007). The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B.* 62, 952–961.
- [111] V.R.A. Filho, and J.A.G. Neto, (2009). Evaluation of lubricating oil preparation procedures for the determination of Al, Ba, Mo, Si and V by high-resolution continuum source FAAS. *Anal. Sci.* 25, 95–100.
- [112] I.M. Goncalves, A.M. Gonzaález and M. Murillo, (1998). Determination of metals in used lubricating oils by AAS using emulsified samples. *Talanta* .47, 1033–1042.

- [113] J. Chirinos, A. Fernandez and J. Franquiz, (1998). Multi-element optimization of the operating parameters for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with a charge injection device detector for the analysis of samples dissolved in organic solvents, *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 995–1000.
- [114] R.Q. Aucelio, C.L.P. da Silveira and R.M. Souza, (2004). Evaluation and validation of instrumental procedures for the determination of nickel and vanadium in fuel oils. *Anal. Sci.* 20, 351–355.
- [115] R F.W.S. Ana, A.R. Cassella, R.J. Cassella and R.E. Santelli, (2007). Optimization of an open focused microwave oven digestion procedure for determination of metals in diesel oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *J. Hazard. Mater.* 149, 67–74.
- [116] M.A Ghanjaoui, (2009), Thèse d'Université Hassan II. FSTM.
- [117] Gonzalez A., Armenta S., Guardia M, (2010). Adulteration detection of argan oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Food Chemistry.* 121, 878-886.
- [118] I. Juranovic, P. Breinhoelder, I. Steffan, (2003). Determination of trace elements in pumpkin seed oils and pumpkin seeds by ICP-AES. *J. Anal. At. Spectrom.* 18: 54-58.
- [119] IJ. Cindric, Z. Michaela, I. Steffan, (2007). Trace elemental characterization of edible oils by ICP–AES and GFAAS. *Microchem. J.* 85, 136–139.
- [120] P. Erol, A. Gulsin, G. Fethiye, A. Turkan, M. Musa, (2008). Determination of some inorganic metals in edible vegetable oils by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). *Grasas y Aceites.* 59,239-244.

- [121] SNIMA : Service de normalisation industrielle. (2003) Corps gras d'origine animale et végétale- Huiles d'argane. Spécifications, Norme Marocaine NM 08.5.090. Rabat (Morocco).
- [122] F. Mohammed, R. Bchitou, A. Bouhaouss, S. Gharby, H. Harhar, D. Guillaume, Z. Charrouf, (2013). *Food Chemistry*.136, 105-108.
- [123] M. L. Clodoveo, D. Delcuratolo, T. Gomes, and G. Colelli, (2007). Effect of different temperatures and storage atmospheres on Coratina olive oil quality. *Food Chem.* 102, 571–576.
- [124] M.G. Ruir., M.M. Plivillo, J. Velasco, C. Dobarganes, (2008). Formation of oxidation compounds in sunflower and olive oils under oxidative stability index conditions. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 110, 465-471.
- [125] C. Tchiégang, O.M. Ngo, A. Dandjouma, and C. Lapse, (2004). Qualité et stabilité de l'huile extraite par pressage des amandes de ricinodendron heudelotti (Bail.) pierre ex pax pendant La conservation à température ambiante. *J. Food Eng.* 62, 69-77.
- [126] S. Marmesat, A. Morales, J. Velasco, M.V. Ruiz-Méndez and M.C. Dobarganes, (2009). Relationship between changes in peroxide value and conjugated dienes during oxidation of sunflower oils with different degree of unsaturation. *Grasas y Aceites.* 60 (2), 155-160.
- [127] Faez A.M.E, Thèse (2012), Université Mohammed V-Agdal. Rabat Maroc.
- [128] N. ZERKI, Thèse (2013), Université Mohammed V-Agdal. Rabat Maroc.
- [129] G. Pauly,F. Henry,L. Danoux,Z. Charrouf,(2001). Cosmetic and/or dermapharmaceutical composition containing extracts obtained from the leaves of *Argania spinosa*.US Patent Application 7105184

- [130] M. Daguinet, (1985). Les séchoirs solaires : théorie et pratique. Publication de l'UNESCO, Paris, France
- [131] H. Bizot, N. Riou et J.-L. Multon, (1987). Guide pratique pour la détermination des isothermes de sorption et de l'activité de l'eau, Sciences des Aliments, numéro hors-série.
- [132] Z. Irzyniec & J. Klimczak, (2003). Effect of temperature on sorption isotherms of Brussels sprout. *Nahrung/Food*. 47, 24-27.
- [133] L.N. Bell, T.P. Labuza, (2000). Practical Aspects of Moisture Sorption Isotherm Measurement and Use, 2nd Ed AACC Eagan Press, Eagan, MN.
- [134] S. Brunauer, W.E. Deming, (1940). On a theory of Van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723–1732.
- [135] J.R. Welty, (1978). Engineering heat transfer. SI version, USA,
- [136] B. Carnahan, H.A. Luther, L.O. Wilkes, (1969). Applied numerical methods. John Wiley and Son Inc, New York.
- [137] S.S. Sablani, S. Kasapis and M.S. Rahman, (2007). Evaluating Water Activity and Glass Transition Concepts for Food Stability. *J. Food Eng.* 78, 266 - 271.
- [138] D. Argyropoulos, R. Alex, R. Kohler, J. Muller, (2012). Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of leaves and stems of lemon balm (*Melissa officinalis* L.). *LWT—Food Sci. Technol.* 47, 324–331.
- [139] N. Boudhrioua, N. Bahloul, M. Kouhila, N. Kechaou, (2008). Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of olive leaves (Chemlali variety): experimental and mathematical investigations. *Food Bioprod Process.* 86, 167-175.

- [140] A. Benhamou, M. Kouhila, B. Zeghami, B. Benyoucef, (2010). Modélisation des isothermes de sorption des feuilles de marjolaine. *Revue des Energies Renouvelables*. 13, 233 – 247.
- [141] A. Kammoun Bejar, M. Boudhrioua, N. Mihoubi, N. Kechaou (2011). Moisture sorption isotherms – Experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. *Food Chemistry*. 32, 1728-1735.
- [142] C. Van den Berg, (1984). Description of water activity of food engineering purposes by means of the GAB model of sorption, in : McKenna, B.M. (Ed), Engineering and Foods, New York.
- [143] S. M. Henderson, (1952). A basic concept of equilibrium moisture. *Agric Engng*. 33, 29-32
- [144] G. Halsey, (1948). Physical adsorption on non-uniform surfaces. *J. Chem. Phys.* 16, 931–937.
- [145] D. S. Chung, H. B. Pfoest, (1967). Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. Part I. Heat and free energy changes of adsorption and desorption. *Transaction of the ASEA*. 10, 549–551.
- [146] C.R. Oswin, (1946). The kinetics of package life. III. The isotherm. *Journal of Chemical Industry*. 65, 419–423.
- [147] S. E. Smith, (1947). The sorption of water vapour by high polymers. *J. Am Soc.* 69, 646
- [148] S. Brunauer, L.S Deming, W.E Deming, E. Teller, (). On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723–1732.
- [149] M. Peleg, (1993). Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *J. Food Process Eng.* 16, 21–37.

- [150] E.Kakou Kouassi, C.Akmal Djédjro, V. Abouo N'Guessan, E. Assidjo Nogbou, S. Niamké Lamine, (2015). Isotherme d'adsorption d'eau des feves de cacao (*theobroma cacao* l.) marchand. *Eur. Sci. J.* 11, 355-370.
- [151] R.Martinez-Las Heras, A. Heredia, M.L. Castello, A. Andresn, (2014). Moisturesorption isotherms and isosteric heat of sorption of dry persimmon leaves. *Food Biosci.* 7, 88–94.
- [152] A. Benhamou, M. Kouhila, B. Zeghmati, B. Benyoucef, (2010). Modélisation des isothermes des feuilles de marjolaine, *Rev. Energ. Ren.* 13, 233-247.
- [153] L. Ait Mohammed et al., (2005a). Equilibrium moisture content and heat of sorption of *Gelidium sesquipedale*. *J Stored Prod Res.* 41, 199-209.
- [154] J.L. Gardea-Torresdey, K.J. Tiemann, V. Armendariz, (2000). Characterization of Cr (VI) binding and reduction to Cr (III) by the agricultural byproducts of *Avena monida* (Oat) biomass. *J. Hazard. Mater.* 80, 175–188.
- [155] S. Solomon, M. Devaprasath, M. Chandramohanm, (2012). Removal of Cu (II) from aqueous solution by using natural plant material *Cynodon dactylon*. *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* 3, 304–321.
- [156] J. Li, Q. Lin, X. Zhang, Y. Yan, (2009). Kinetic parameters and mechanisms of the batch biosorption of Cr (VI) and Cr (III) onto *Leersia hexandra* Swartz biomass. *J. Colloid Interface Sci.* 333, 71–77.
- [157] K. Mohanty, M. Jha, B.C. Meikap, M.N. Biswas, (2006). Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*. *Chem. Eng. J.* 117, 71–77.
- [158] J. Aravind, M. Shanmugaprakash, H.S; Sangeetha, C. Lenin, P. Kanmani, (2013). Pigeon pea (*Cajanus cajan*) pod as a novel eco-friendly biosorbent: a

study on equilibrium and kinetics of Ni (II) biosorption. *Int. J. Ind. Chem.* 4, 25-33.

[159] B. El-facEswed, (2015). Effect of basicity and hydrophobicity of amines on their adsorption onto charcoal. *Desal. Water Treat.* 1–12.

[160] S. Biswajit, KN. Tarun, AK. Battacharya, K.D. Sudip, (2011). Cr (VI) Ions removal from aqueous solutions using Natural Adsorbents – FTIR Studies. *J. Environ. Prot.* 2, 729-735.

[161] L.K. Cabatingan, R.C. Agapay, J.L.L. Rakels, M. Ottens, L.A.M. van der Wielen, (2001). Potential of biosorption for the recovery of chromate in industrial wastewaters. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 2302–2309.

[162] P. Bajpai, V. Shaman, K.G. Ealer, A.K. Gupta, (2004). Adsorption of Cr (III) and Cr (VI) from aqueous solution by *Bacillus cereus* biomass. *Electron. J. Biotechnol.* 7, 399–403.

[163] L. Alvarado, A. Ramírez, I. Rodríguez-Torres, (2009). Cr (VI) removal by continuous electrode ionization: Study of its basic technologies. *Desal. Water Treat.* 249, 423–428.

[164] MH. Isa, N. Ibrahim, HA. Aziz, MN. Adlan, NHM. Sabiani, AAL. Zinatizadeh, (2008). Removal of chromium (VI) from aqueous solution using treated oil palm fibre. *J Hazard Mater* 152,662–668.

[165] S. Mor, R. Khaiwal, N.R. Bishnoi, (2007). Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. *Bioresour. Technol.* 98, 954–957

[166] D. Liping, Z. Yang, Q. Jie, W. Xinting, Z. Xiaobin, (2009). Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora albida*. *Miner. Eng.* 22, 372–377

- [167] V.G. Pouloupoulou, E.Vrachnou, S.Koinis, D.Katakis, (1997). The $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , HCrO_4^- system revisited. *Polyhedron*.16, 521–524.
- [168] MA.Abdullah, AGD.Prasad,(2009). Kinetic and equilibrium studies for the biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by potato peel waste. *Int J Chem Eng Res*. 1, 51–62
- [169] G. Donmez, Z. Aksu, (2002). Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species.*Process Biochem*.38, 751-762.
- [170] H.Ucun, YK. Bayhan, Y. Kaya, A. CakicI, OF. Algur, (1985). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresour.Technol*. 2002, 155-158.
- [171] G.Bayramoglu, G. Elik, E. Yalcin, M. Yilmaz, M.Y. Arica, (2005). Modification of surface properties of *Lentinus sajor-caju* mycelia by physical and chemical methods: evaluation of their Cr (VI) removal efficiencies from aqueous medium. *J. Hazardous Mater*.119, 219-229.
- [172] S. S. Baral, S. N. Das, G. R. Chandhury, P. Rath, (2008). Adsorption of Cr (VI) by treated weed *Salvinia cucullata*: kinetics and mechanism, *Adsorption*. 14,111–121.
- [173] P.M. Devaprasath, J.S. Solomon, B.V. THOMAS, (2007). Removal of Cr (VI) from aqueous solution using natural plant material. *J. Appl. Sci. Environ. Sanita*. 2,77-83.
- [174] F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane, (2015). Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus), *J. Mater. Environ. Sci*. 6, 397-406.

[175] A. Bennani Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, A. R. Yaacoubi, (2010). Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Sci. Eau.* 23, 375-388

[176] J. Goupy, (1999). Plans d'expériences pour surfaces de réponse. Ed. Dunod. Paris.

[177] R. Bchitou, (2018).

www.fsr.ac.ma/cours/chimie/bchitou/coursChimio-métrieCOMPLET.com.

[178] Logiciel NemrodW. Société LPRAI, 13010 Marseille. www.NemrodW.com.

[179] A. Das Srihari, (2008). The kinetics and thermodynamic studies of phenol-sorption on three agro-based carbons, *Desalination.* 225, 220-234.

[180] S. Lagergren, (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Der Sogenannten adsorption geloster stoffe Kungliga Svenska Vetenska psalka de Miens Handlingar. 24, 1-39.

[181] Y.S. Ho, G. Mc Kay, (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451-459.

[182] I. Langmuir, (1916). The adsorption of gasses on plane surface of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361-1368.

[183] Stumm W., Morgan J.J. Aquatic Chemistry, Wiley- interscience, John Wiley et Sons, 2nd edition, 1981

[184] H. M. F. Freundlich, (1906). Über die adsorption in losungen. *Z. Phys. Chem.* 57 385- 470.

[185] H. Freundlich, (1932). Kinetics and energetics of gas adsorption. Introductory paper to section II. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 28, 195–201.

- [186] M. J. Temkin, V. Pyzhev, (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochim. URSS*, 12, 217–222.
- [187] M. Dakiky, M. Khamis, A. Manassra, M. Mereb, (2002). Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Adv. Environ. Res.* 6, 533–540.
- [189] J. Ponou, J. Kim, L.P. Wang, G. Dodhiba, T. Fujita, (2011). Sorption of Cr (VI) anions in aqueous solution using carbonized or dried pineapple leaves. *Chem. Eng. J.* 172, 906–913.
- [190] R. M. Khosravi, B.Fazlzadehd, A.A Barikbin, (2014). Taghizadeh. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by granular and powdered Peganum Harmala. *Appl. Surf. Sci.* 292, 670–677.
- [191] S. Rangabhashiyam, E. Nakkeeran, N. Anu, N. Selvaraju, (2014). Equilibrium and kinetic modeling of chromium (VI) removal from aqueous solution by a novel biosorbent. *Res. J. Chem. Environ.* 18, 30–36.
- [192] G. Gebrehawaria, A. Hussen, V.M. Rao, (2015). Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using barks of *Acacia albida* and leaves of *Euclea schimperi*. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12, 1569–1580.
- [193] S. Rangabhashiyam, E. Suganya, A.V. Lity, N. Selvaraju, (2016). Equilibrium and kinetics studies of hexavalent chromium biosorption on a novel green macroalgae *Enteromorpha* sp. *Res. Chem. Intermed.* 42, 1275–1294.
- [194] E. Nakkeeran, N. Saranya, M.S.G. Nandagopal, A. Santhiagu, N. Selvaraju, (2016). Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by a novel powder prepared from *Colocasia esculenta* leaves. *Int. J. Phytorem.* 18, 812–821.
- [195] E. Nakkeeran, S. Rangabhashiyam, M.S.G. Nandagopal, N. Selvaraju, (2016). Removal of Cr (VI) from aqueous solution using *Strychnos nux-vomica* shell as an adsorbent. *Desal. Wat. Treat.* 57, 23951–23964.

- [196] M.K. Rai, G. Shahi, V. Meena, R. Meena, S. Chakraborty, R.S. Singh, B.N. Rai, (2016). Removal of hexavalent chromium Cr (VI) using activated carbon prepared from mango kernel activated with H₃PO₄. *Resource-Efficient Technologies. 2*, 63-70.43].
- [197] F. Ennoukh, R. Bchitou, F. Mohammed, D. Guillaume, H. Harhar et A. Bouhaouss, (2017). Study of the effects of extraction methods on Argan oil quality through its metal content. *Ind. Crops Prod.* 109, 182–184.
- [198] F. Ennoukh, R. BCHITOU et A. BOUHAOUSS. Moisture sorption isotherms and net isosteric heat of sorption for argan leaves (*Argania spinosa (L) Skeels*). (**Encours**)
- [199] F. Ennoukh, L. Brini, D. Chafik, A. Bouhaouss, R. Bchitou, (2019). Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using *Argania spinosa leaves*. *DESALIN WATER TREAT.* 151, 273-279.

ANNEXES

ANNEXE I

Spectrométrie d'Emission Atomique Source Plasma à Couplage Inductif (ICP AES)

I.1 Généralités

La spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP AES) est une technique d'analyse multi-élémentaire à fort potentiel. Elle offre des 29 possibilités très intéressantes, avec peu d'interférences, la détermination simultanée de nombreux éléments sur les appareillages multicanaux, une grande stabilité, une bonne reproductibilité, et un très faible bruit de fond.

I.2 Principe

Cette technologie a démontré son excellence pour l'analyse des métaux dans des échantillons aussi divers que l'eau, le sang, les végétaux, les métaux, les roches, les céramiques. Les matériaux solides sont préalablement soumis à une dissolution. Son champ d'applications couvre plusieurs secteurs : agronomie, minéralogie, géochimie, sciences environnementales, industries.

I.3 Méthode et Appareillage

L'analyse par ICP-AES mesure les radiations émises par les atomes excités ou ionisés. Le rayonnement émis est spécifique d'un élément donné et son intensité est proportionnelle à sa concentration. Pour être excité, l'échantillon est nébulisé sous argon puis injecté dans une torche plasma où l'application d'un champ issu d'un générateur radio fréquence permet la création un plasma. Les températures atteintes par le plasma sont de l'ordre de 5000 à 10000 °K. Les eaux sont préalablement filtrées et acidifiées. Dans les cas d'échantillons contenant des

matières en suspension ou pour des sédiments une mise en solution est nécessaire. Le principal avantage de l'ICP-AES est d'être pratiquement insensible aux effets de matrice. Cette technique multi-élémentaire se caractérise aussi par une très grande sensibilité jusqu'au $\mu\text{g/L}$. Les principales composantes d'un ICP-AES sont :

- Un système d'introduction d'échantillon (nébuliseur) ;
- Une torche ICP ;
- Un générateur radio fréquence ;
- Un système optique qui permet d'acquérir des spectres d'émission du plasma ;
- Un système de traitement de signal qui permet l'analyse qualitative et quantitative à partir du rayonnement émis.

La photo I.1 présente l'appareil d'absorption atomique.



Figure I.1 : Appareil d'absorption atomique, Jobin Yvon Ultima 2

ANNEXE II

Spectrométrie d'absorption atomique

II.1 Généralités

La spectrométrie d'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution (Fig III.1). Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 °C pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre : $\Delta E = h\nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

-La lampe à cathode creuse

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm de Hg. Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit.

Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse. La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

-Le nébuliseur

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

-Le détecteur

Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur. Ce dernier mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances. Il est relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition. On détermine : Absorbance spécifique = Absorbance totale – Absorbance non spécifique. L'absorption spécifique est due à l'élément à doser (sur une raie). L'absorption non spécifique est due à l'absorption continue de la matrice. Des mesures permettent la correction des absorptions non spécifiques.

Plusieurs perturbations physiques et chimiques peuvent affecter la position des raies d'absorption du métal à doser donc conduire à des dosages inexacts. On parle des interférences, mais des correcteurs automatiquement des absorbances sont effectués afin de les soustraire de l'absorbance.

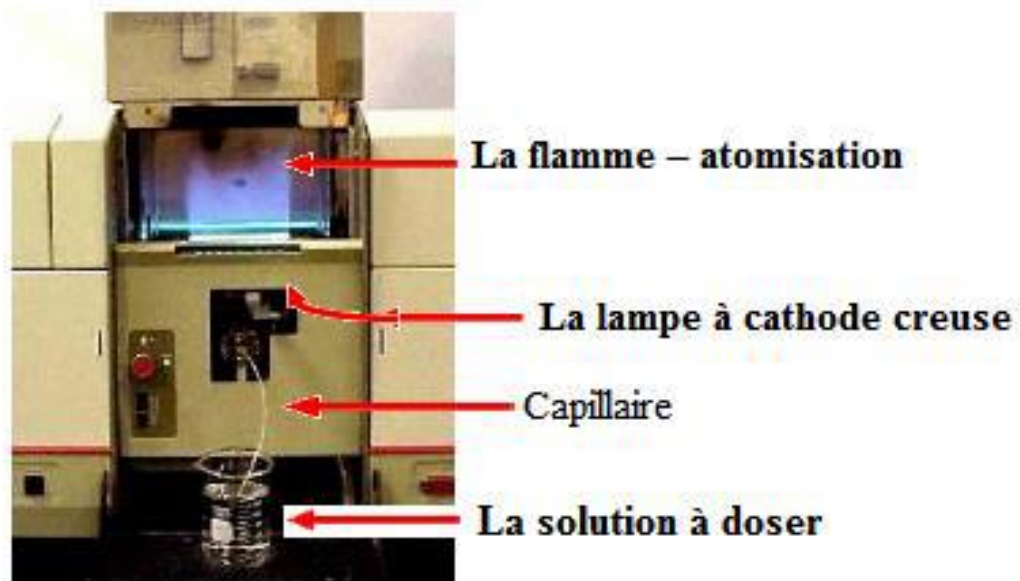


Figure II. 1 Dispositif expérimental du spectromètre l'absorption atomique

ANNEXE III

Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet la détermination des espèces chimiques contenues dans un échantillon. Le principe de cette méthode consiste à bombarder la matière à analyser par un faisceau de rayons X, ce qui aboutit à une émission secondaire des rayons X. On obtient donc un spectre de rayons X émis qui présente les pics caractéristiques des différents éléments existant dans l'échantillon. L'analyse du spectre peut se faire de deux manières : analyse dispersive en longueur d'onde et analyse dispersive en énergie. La position des pics renseigne sur la nature de l'élément (analyse qualitative) alors que son intensité permet de quantifier la teneur de chaque élément.

La spectrométrie par fluorescence à rayons X dispersive à longueurs d'ondes (WDXRF) est une application très précise et très fiable. Elle s'est implantée dans plusieurs applications industrielles en particulier, l'industrie du ciment, les polymères, les exploitations minières, les raffineries et les minéraux industriels.

La fluorescence à rayons X dispersive de l'énergie (EDXRF) est une application spéciale de contrôle de la qualité et des procédés qui ont besoin d'une utilisation simple et d'un dispositif compact. Elle offre une grande flexibilité analytique dans le cadre de tâches de recherche et de surveillance.

La fluorescence X permet la caractérisation chimique de plusieurs matières comme les céramiques, les argiles, les aluns, les minéraux et les métaux.



Figure III.1 : Spectromètre de fluorescence X

ANNEXE IV

Spectroscopie infrarouge

IV.1 Généralités

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8µm à 1000 µm. Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5µm) soit 12500-4000 cm⁻¹), le moyen infrarouge (2,5 à 25µm soit 4000-400 cm⁻¹) et le lointain infrarouge (25 à 1000µm soit 400-10 cm⁻¹)

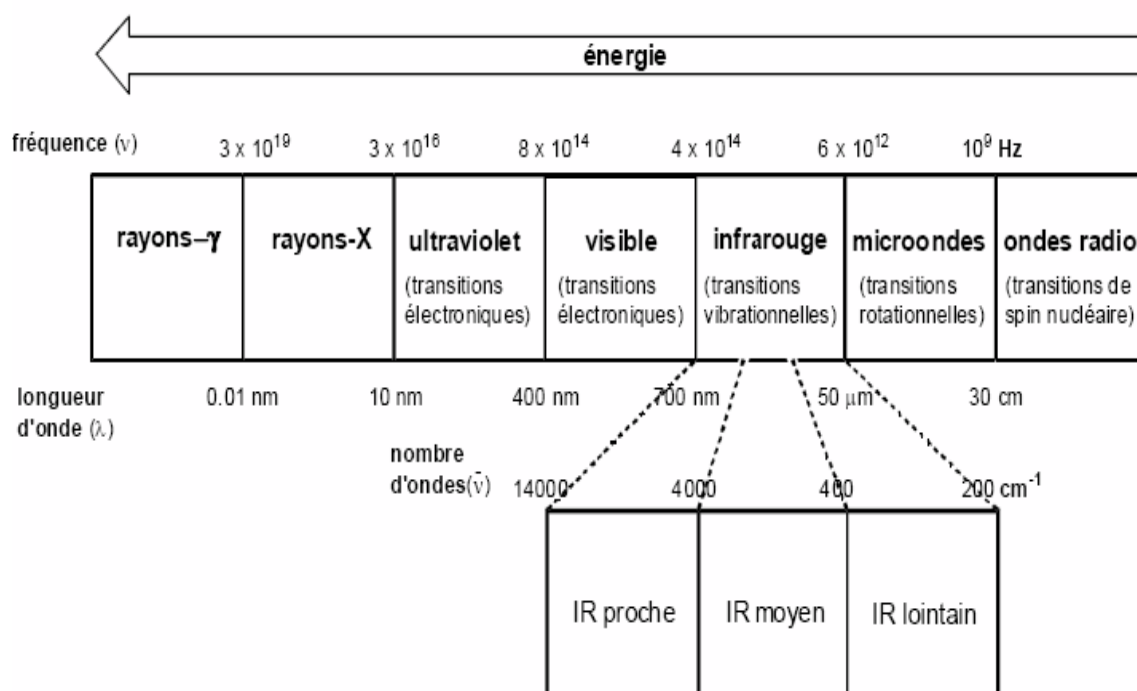
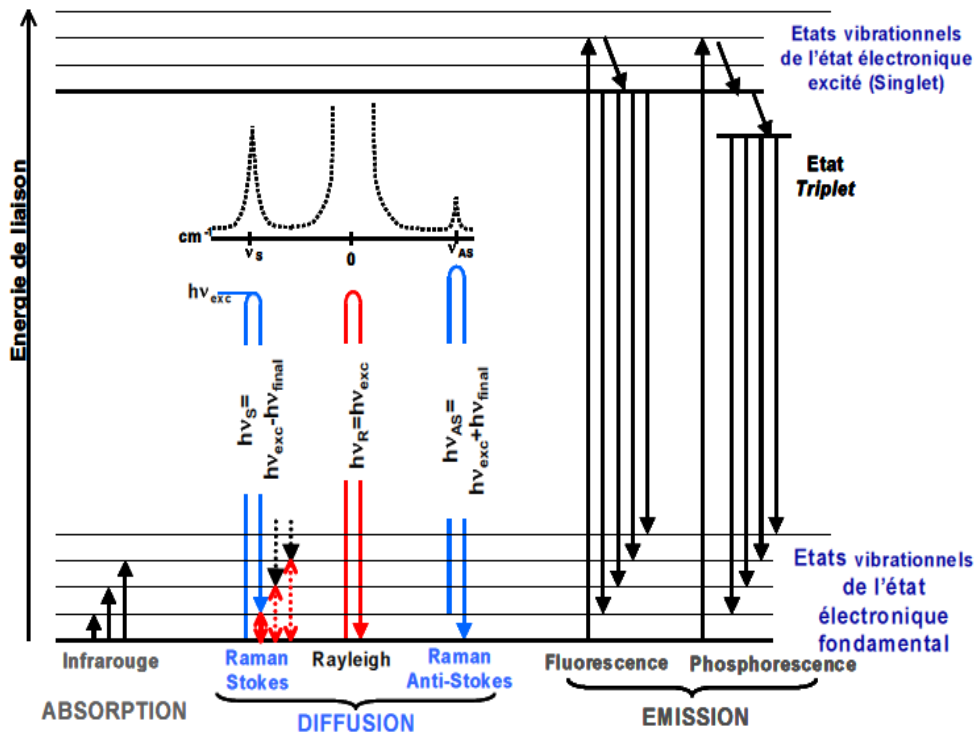


Figure IV.1 : spectre électromagnétique

IV.2 Principe

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption

d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique. Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente. Le concept des niveaux vibrationnels et des niveaux d'énergie concernant les différentes spectroscopies optiques est schématisé par le diagramme de Jablonski (Figure IV.2)



Figures IV.2 : Diagramme de Jablonski

IV.3 Appareillage

L'appareillage de cette technique est montré sur La figure VI.3.

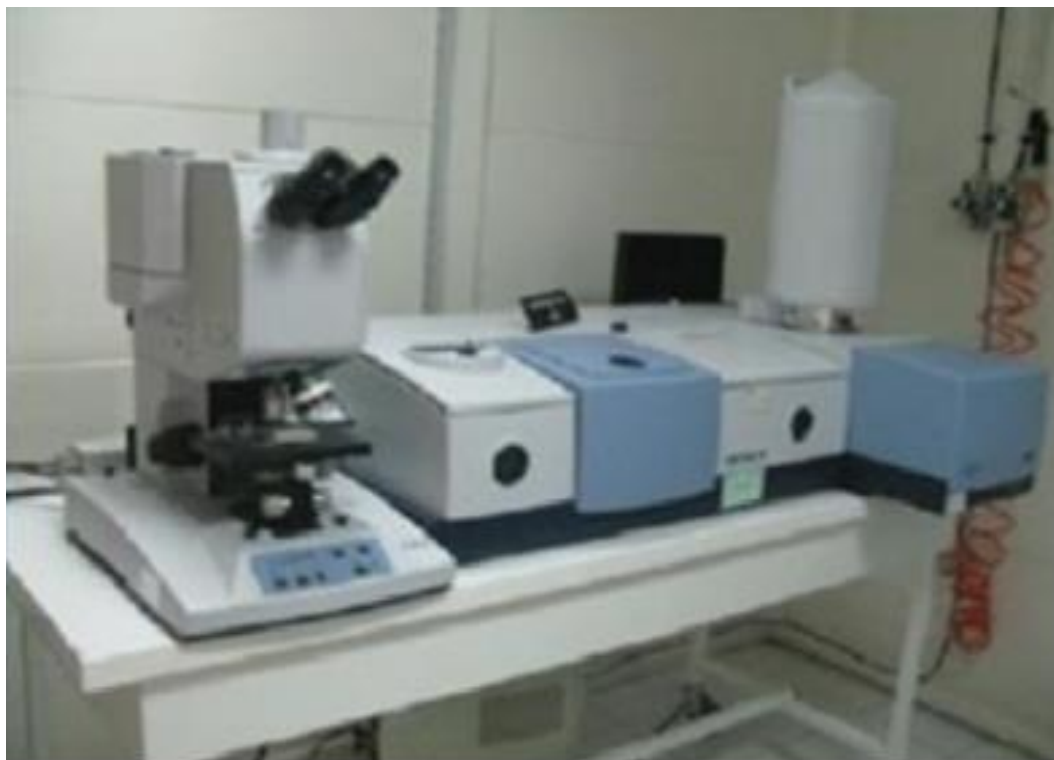


Figure IV.3 : Appareil de la spectroscopie Infrarouge-Raman à CNRST de RABAT.

VI.4 Méthode

Le rayonnement IR provenant de la source est polychromatique, tout d'abord séparé en deux faisceaux équivalents dont l'un est focalisé sur une cellule de référence et l'autre sur une cellule contenant l'échantillon, cette dernière traverse alors le compartiment échantillon et grâce à un miroir à secteur tournant est recombinaé au faisceau de référence. Ce faisceau recombinaé passe ensuite par la fente du monochromateur à réseau.

Le monochromateur consiste le plus souvent en un réseau capable de disperser le rayonnement incident en ses diverses longueurs d'onde. Ce réseau est de plus

ANNEXES

en rotation constante afin de pouvoir focaliser chaque longueur d'onde l'une après l'autre sur un détecteur.

Le détecteur le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique. Il s'agit d'un cristal de Deuterium Tryglycine Sulfate (DTGS). En dessous d'une température connue comme "point de Curie", les corps ferroélectriques, comme le DTGS, montrent une forte polarisation spontanée entre certaines faces du cristal. Si la température d'un tel cristal varie, sous l'action d'un rayonnement IR, sa polarisation varie. On obtient ainsi une variation de tension fonction de la variation de température du cristal. Ce détecteur détecte les variations de température et les transforme en variation d'intensité. Cette différence d'intensité permet alors facilement d'obtenir la transmittance (T), qui s'exprime généralement en %.

ANNEXE V

Microscopie électronique à balayage

V.1/Généralités

Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine, géologie. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60.

V.2 Principe

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus).

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar) ; les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques $1\mu\text{m}$ (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. La préparation est en général simple.

Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental ou low vacuum) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (ech. Biologiques), d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), voire en présence de liquide.

V.3 Appareillage

Un microscope électronique à balayage se compose de :

- ✓ Une colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon
- ✓ Un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire
- ✓ Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon
- ✓ Un écran vidéo pour l'observation des images
- ✓ Une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions

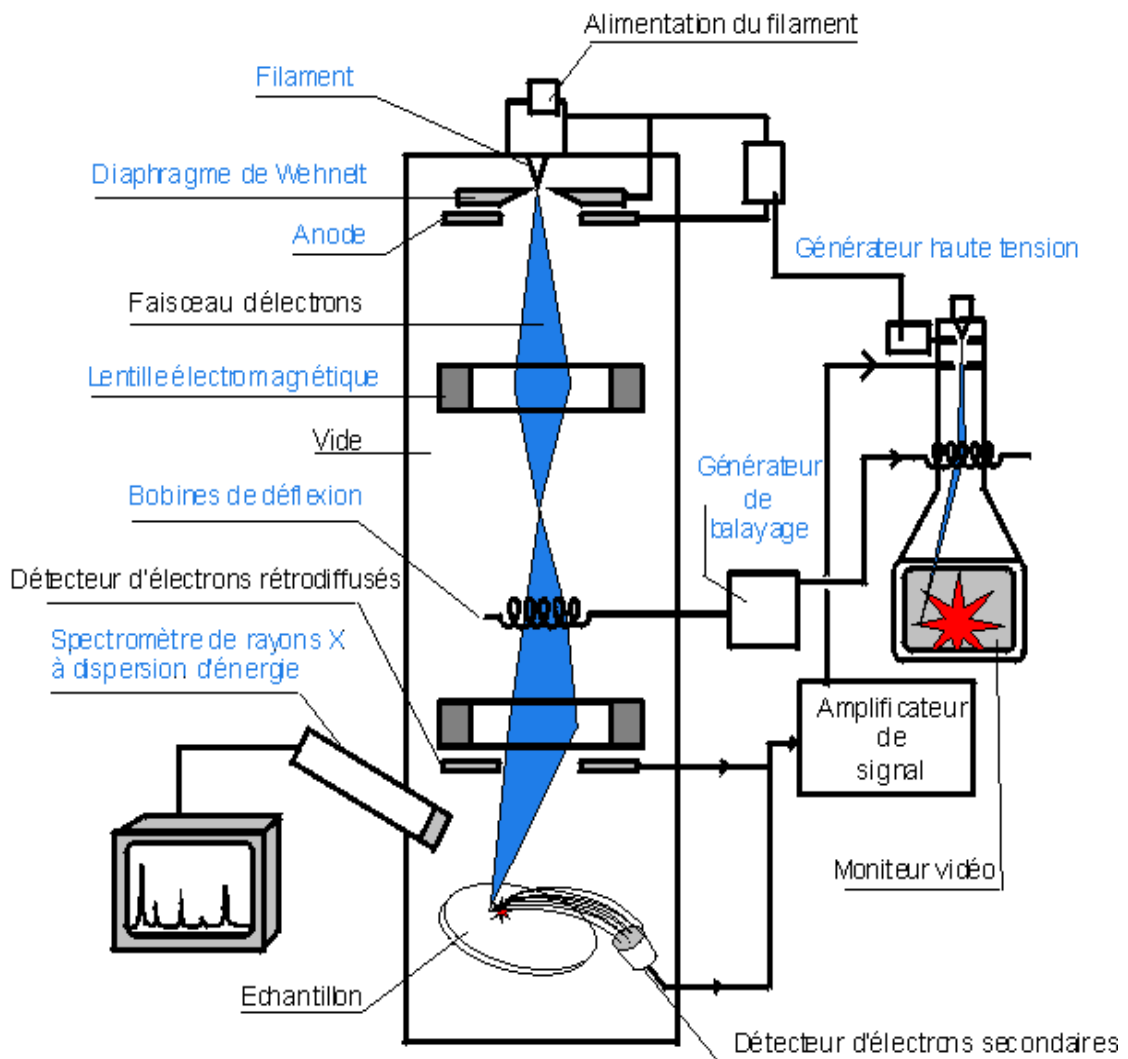


Figure V.1 : microscope électronique à balayage

V.4 Méthode

Le microscope électronique à balayage utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

Prénom NOM : Fatima Ezzahra ENNOUKH

Structure de Recherche : Nanostructures, Génie des Procédés et Environnement

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie physique

Résumé

L'objectif de cette thèse consiste à proposer une approche modélisée de l'évaluation des produits de l'arganier qui porte plus spécifiquement sur l'huile et les feuilles. La première partie de ce travail est consacrée à la caractérisation des échantillons et à l'étude de l'effet des méthodes d'extraction de deux types d'huiles d'argan, alimentaire et cosmétique, en choisissant comme critère la teneur en métaux. Ainsi, les caractéristiques physico-chimiques et les indices de qualité de l'ensemble des échantillons des différentes régions du Maroc ont enregistré de faibles variations en fonction du mode d'extraction et de l'origine géographique par rapport à la norme marocaine de l'huile d'argan. Ceci a permis de conclure que les teneurs en éléments diététiques de l'huile d'argan sont presque similaires quel que soit la méthode.

Par ailleurs, la détermination expérimentale des courbes de sorption des feuilles à différentes températures a été réalisée par la méthode gravimétrique statique. Les résultats ont montré que les courbes de sorption sont de type II et que le modèle de *Peleg* s'est avéré le meilleur ajustement des données. Ensuite, les feuilles d'arganier ont été utilisées comme adsorbants des ions Cr (VI) et que le processus dépend des paramètres physico-chimiques les plus influents tels que le temps de contact, le pH, la dose de l'adsorbant et la concentration initiale du polluant. La modélisation des données expérimentales a montré que le modèle du second ordre décrit les cinétiques d'adsorption et que les isothermes d'adsorption sont en accord avec le modèle de Freundlich. L'ensemble des résultats a montré que les feuilles d'Arganier peuvent être considérées comme un biomatériau d'élimination des ions Cr (VI) des effluents liquides.

Mots-clés : Huile d'argan, Mode d'extraction, Feuilles d'arganier, Isothermes de sorption, Adsorption, Cr (VI), Modélisation, Optimisation.

Abstract

The objective of this thesis is to propose a modeled approach to the evaluation of argan products that focuses more specifically on oil and leaves. The first part of this work is devoted to the characterization of the samples and to the study of the effect of the extraction methods of two types of argan oils, food and cosmetics, by choosing as a criterion the content of metals. Thus, the physicochemical characteristics and the quality indices of all the samples of the different regions of Morocco recorded small variations according to the mode of extraction and the geographical origin compared to the Moroccan norm of the Argan Oil. This led to the conclusion that the dietary content of argan oil is almost similar regardless of the method.

In addition, the experimental determination of the sorption curves of leaves at different temperatures was carried out by the static gravimetric method. The results showed that the sorption curves are of type II and that the *Peleg* model proved to be the best fit of the data. Then, the argan leaves were used as Cr (VI) ion adsorbents and the process depends on the most influential physicochemical parameters such as contact time, pH, adsorbent dose and pollutant initial concentration. Modeling of the experimental data has shown that the second-order model describes the adsorption kinetics and that the adsorption isotherms are in agreement with the Freundlich model. The overall results showed that Argan leaves can be considered as a biomaterial for the removal of Cr (VI) ions from liquid effluents.

Keywords : Argan oil, Extraction method, Argan leaves, Sorption isotherms, Adsorption, Cr (VI), Modeling, Optimization.