

Résumé

Les industries de transformation alimentaire en Algérie, génèrent des quantités importantes de coproduits organiques, lesquels demeurent très peu valorisés. Une valorisation qui pourrait être d'un grand intérêt économique et écologique.

Le présent travail avait comme objet, la valorisation de l'un de ces coproduits, qui était le noyau d'abricot, par la production d'un charbon actif à partir de sa coque, en vue d'une exploitation à l'échelle industrielle. L'exploitation du charbon actif élaboré, consistait en son utilisation pour la décoloration des extraits de fruits dans le but de produire des sirops décolorés. Et ce, par adsorption des polyphénols, responsables de la coloration.

De ce fait, des essais expérimentaux ont été effectués, qui portaient sur l'étude de l'influence de certains facteurs sur la capacité d'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif élaboré, à savoir, la concentration de la solution d'imprégnation, le poids du charbon actif, la granulométrie, et la température. Les résultats des tests expérimentaux de comparaison avec un charbon actif commercial, sous les mêmes conditions, et ayant la même application ; ont démontré une capacité d'adsorption des polyphénols totaux à l'équilibre, de 23,93 mg/g pour le charbon actif commercial, et 24.27 mg/g pour le charbon actif élaboré, avec les conditions optimisées, 70% de concentration de la solution d'imprégnation, 1g du charbon actif élaboré, une granulométrie inférieure à 45µm, et une température avoisinant les 20°C.

ملخص

تنتج الصناعات الغذائية في الجزائر كميات كبيرة من المخلفات العضوية، والتي لا تزال قليلة الاستغلال. تقييم هذه الأخيرة يمكن أن يكون ذا أهمية اقتصادية وبيئية كبيرة.

كان موضوع العمل الحالي، تقييم أحد هذه المخلفات، والذي هو نواة المشمش، عن طريق إنتاج الفحم النشط من قشرته، بهدف الاستغلال على النطاق الصناعي. استغلال هذا الفحم النشط، يكون باستخدامه لإزالة لون مستخلصات الفاكهة من أجل إنتاج شراب منزوع اللون. وهذا عن طريق ادمصاص مادة البوليفينول المسؤولة عن التلون. ونتيجة لذلك، تم إجراء اختبارات تجريبية ركزت على دراسة تأثير بعض العوامل على قدرة ادمصاص البوليفينول الكلية بواسطة الفحم النشط المنتج، ألا وهي، تركيز محلول التشريب، كمية الفحم النشط، حجم جسيمات الفحم النشط، ودرجة الحرارة. أبرزت نتائج اختبارات المقارنة التجريبية المتحصل عليها، مع فحم نشط تجاري ذي نفس التطبيق، وتحت نفس الظروف؛ قدرة ادمصاص البوليفينول الكلية عند التوازن بـ 23.93 مغ/غ بالنسبة للفحم النشط التجاري، و24.27 مغ/غ بالنسبة للفحم النشط المنتج، في ظل الظروف المثلى، تركيز 70% لمحلول التشريب، 1 غ من الفحم النشط المنتج، حجم الجسيمات أصغر من 45 ميكرون، ودرجة حرارة تقارب الـ 20 درجة مئوية.

Abstract

The food processing industries in Algeria generate large quantities of organic co-products, which remain very little valued. A valuation that could be of great economic and ecological interest.

The present work had as object, the valorization of one of these co-products, which was the apricot kernel, by the production of an activated carbon from its shell, with a view to exploitation on an industrial scale. The exploitation of elaborated activated carbon consisted of its use for the decoloration of fruit extracts in order to produce decolored syrups. And this, by adsorption of polyphenols, responsible for the coloring.

As a result, experimental tests were carried out, which focused on the study of the influence of certain factors on the adsorption capacity of total polyphenols by the activated carbon produced, namely, the concentration of the impregnation solution, the weight of the activated carbon, the particle size, and the temperature. The adsorption results obtained, in comparison with a commercial activated carbon, under the same conditions, and having the same application; demonstrated an adsorption capacity of total polyphenols at equilibrium of 23.93 mg/g for commercial activated carbon, and 24.27 mg/g for the activated carbon produced, with the optimized conditions, 70% concentration of the impregnation solution, 1 g of the activated carbon produced, a particle size of less than 45 μm , and a temperature of around 20 °C.

Remerciements

Ce travail de Master a été réalisé à l'université BELHADJ Bouchaïb d'Ain-Temouchent, faculté des sciences, département sciences de la matière.

Je tiens avant tout à exprimer ma reconnaissance à Madame **RAMDANI Nassima**, maître de conférences classe B, à l'université BELHADJ Bouchaïb d'Ain-Temouchent, pour avoir accepté de m'encadrer dans cette étude. Je la remercie pour son implication, son soutien et ses encouragements tout au long de ce travail.

J'adresse de vifs remerciements à Monsieur **BELARBI Lahcen**, Professeur, Doyen de la faculté des sciences à l'université d'Ain Temouchent pour avoir accepté de présider le jury.

Je remercie également Mme **FEKIH Zakia**, Maître de conférences classe A, à l'université BELHADJ Bouchaïb d'Ain-Temouchent, d'avoir accepté d'évaluer ce travail au sein du jury de soutenance.

Sommaire

Introduction	01
Première partie : Synthèse bibliographique	
I. Généralités sur l'abricot	04
I.1. Description du fruit	04
I.2. Histoire et origine	04
I.3. Classification	05
I.4. Valeur nutritionnelle	05
I.5. Principales variétés de l'abricot	06
I.6. Production mondiale	07
I.7. Production en Algérie	07
I.8. Importance économique	08
I.8.1. Dans l'alimentation	08
I.8.2. En cosmétique et médecine	09
I.8.3. En alimentation de bétail	09
I.8.4. Dans la fabrication du charbon actif	09
II. Les Polyphénols	10
II.1. Généralités	10
II.2. Classification des composés phénoliques	10
II.2.1. Acides phénoliques (C6-C1 et C6-C3)	11
II.2.1.1. Acides hydroxybenzoïques (C6-C1)	11
II.2.1.2. Acides hydroxycinnamiques (C6-C3)	11
II.2.2. Les flavonoïdes	11
II.2.2.1. Les flavonols	12
II.2.2.2. Les flavanones	12
II.2.2.3. Les flavones	12
II.2.2.4. Flavanols ou Flavan-3-ols	12
II.2.2.5. Anthocyanes	13
II.2.2.6 Isoflavones	13
II.2.3. Stilbènes (C6-C2-C6)	14
II.2.4. Tanins	14

II.3. Rôles des polyphénols	15
II.3.1. Rôles organoleptiques	15
II.3.2. Rôles physiologiques	15
III. L'adsorption	16
III.1. Aspects théoriques du procédé d'adsorption	16
III.1.1. Généralités	16
III.1.2. Cinétique et mécanismes d'adsorption	17
III.1.3. Equilibre d'adsorption	20
III.1.3.1. Classification des isothermes d'adsorption	21
III.1.3.2. Modèles d'équilibre	21
III.2. Principaux matériaux adsorbants	23
III.2.1. Les critères de choix d'adsorbants industriels	24
III.2.2. Le charbon actif	24
III.2.2.1. Types du charbon actif	24
III.2.2.2. Méthodes de préparation du charbon actif	25

Deuxième partie : Matériel et méthodes

I. Fabrication du charbon actif à partir de la coque du noyau d'abricot	29
I.1. Préparation de la coque du noyau d'abricot	29
I.2. Imprégnation	30
I.3. Activation	31
I.4. Lavage et séchage	31
II. Etude de la capacité d'adsorption des charbons actifs	31
II.1. Cinétique d'adsorption des polyphénols totaux	32
II.2. Equilibre d'adsorption des polyphénols totaux	33
II.3. Principe de la spectroscopie UV-visible	33
II.4. Effet de la concentration de la solution d'imprégnation d'acide phosphorique H_3PO_4	34
II.5. Effet de la masse du charbon actif	35
II.6. Effet de la granulométrie du charbon actif	35
II.7. Effet de la température	35

II.8. Dosage des sucres totaux	35
Troisième partie : Résultats et discussion	
I. Cinétique d'adsorption des polyphénols totaux	38
I.1. Choix du charbon actif	38
I.2. Rendement de synthèse des charbons actifs	39
I.3. Courbe d'étalonnage	40
I.4. Effet du temps de contact	40
I.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption	41
II. Equilibre d'adsorption des polyphénols totaux	44
II.1. Isotherme d'adsorption	44
II.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	44
III. Etude paramétrique de l'adsorption des polyphénols totaux	47
III.1. Effet de la concentration de la solution d'imprégnation d'acide phosphorique	47
III.2. Effet de la masse du charbon actif	48
III.3. Effet de la granulométrie du charbon actif	48
III.4. Effet de la température	49
IV. Dosage des sucres totaux de la solution décolorée	50
IV.1. Courbe d'étalonnage	50
IV.2. Dosage des sucres	51
Conclusion	53
Références bibliographiques	55

Liste des tableaux

- Tableau 01** : Valeur nutritionnelle de l'abricot frais (Ciquel 2012).
- Tableau 02** : Abricot, Production mondiale de l'abricot durant l'année 2017 (tonnes).
Données de FAOSTAT ([FAO](#)).
- Tableau 03** : Classification des flavonoïdes.
- Tableau 04** : Les principales classes de composés phénoliques.
- Tableau 05** : Caractéristiques générales de la physisorption et chimisorption.
- Tableau 06** : Comparaison des méthodes d'activation utilisées dans la préparation des charbons actifs.
- Tableau 07** : Valeurs de l'absorbance en fonction des concentrations en acide gallique ($\lambda = 760$ nm).
- Tableau 08** : constantes du modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07, obtenues par régression linéaire.
- Tableau 09** : constantes du modèle du pseudo-second ordre pour l'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07, obtenues par régression linéaire.
- Tableau 10** : Constantes du modèle d'équilibre de Langmuir pour l'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07, obtenues par régression linéaire.
- Tableau 11** : Constantes du modèle d'équilibre de Freundlich pour l'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07, obtenues par régression linéaire.
- Tableau 12** : Valeurs de l'absorbance en fonction des concentrations en glucose ($\lambda = 485$ nm).

Liste des figures

- Figure 01** : Abricots à maturité ; entiers et en coupe.
- Figure 02** : Structure de base des flavonoïdes.
- Figure 03** : Les étapes d'adsorption liquide/solide.
- Figure 04** : Différents types de courbes isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC.
- Figure 05** : Coque du noyau d'abricot lavée et séchée.
- Figure 06** : Coque du noyau d'abricot broyée et tamisée.
- Figure 07** : Charbon obtenu après activation.
- Figure 08** : Spectrophotomètre Jenway modèle 7300.
- Figure 09** : Valeurs de l'absorbance des filtrats de solutions de sirop de dattes décolorées par les divers charbons actifs préparés. (S_0 : solution de sirop de dattes initiale, $C_0 = 10 \text{ g/L}$, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $N = 600 \text{ tr/min}$)
- Figure 10** : Résultat de décoloration des solutions de sirop de dattes par les différents charbons actifs élaborés. ($C_0 = 10 \text{ g/L}$, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $N = 600 \text{ tr/min}$).
- Figure 11** : Courbe d'étalonnage avec l'acide gallique.
- Figure 12** : Effet du temps de contact sur l'adsorption des polyphénols totaux de la solution de sirop de dattes par le charbon actif CA07. ($C_0 = 0.12727 \text{ mg/ml}$, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $N = 600 \text{ tr/min}$, $m_{CA} = 1 \text{ g}$, $V = 200 \text{ ml}$)
- Figure 13** : Modélisation de la cinétique d'adsorption des polyphénols totaux de la solution de sirop de dattes par le charbon actif CA07 selon le modèle du pseudo-premier ordre. ($C_0 = 0.12727 \text{ mg/ml}$, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $N = 600 \text{ tr/min}$, $m_{CA} = 1 \text{ g}$, $V = 200 \text{ ml}$).
- Figure 14** : Modélisation de la cinétique d'adsorption des polyphénols totaux de la solution de sirop de dattes par le charbon actif CA07 selon le modèle du pseudo-second ordre. ($C_0 = 0.12727 \text{ mg/ml}$, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $N = 600 \text{ tr/min}$, $m_{CA} = 1 \text{ g}$, $V = 200 \text{ ml}$).

- Figure 15** : Isotherme d'adsorption des polyphénols totaux de la solution de sirop de dattes par le charbon actif CA07 ($m_{CA} = 1$ g, $V = 200$ ml, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1$ °C, $N = 600$ tr/min).
- Figure 16** : Modélisation de l'isotherme d'adsorption des polyphénols totaux de la solution de sirop de dattes par le charbon actif CA07 selon le modèle de Langmuir ($m_{CA} = 1$ g, $V = 200$ ml, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1$ °C, $N = 600$ tr/min).
- Figure 17** : Modélisation de l'isotherme d'adsorption des polyphénols totaux de la solution de sirop de dattes par le charbon actif CA07 selon le modèle de Freundlich ($m_{CA} = 1$ g, $V = 200$ ml, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1$ °C, $N = 600$ tr/min).
- Figure 18** : Effet de la concentration de la solution d'imprégnation d'acide phosphorique sur la capacité d'adsorption du charbon actif. ($C_0 = 0.12727$ mg/ml, $m_{CA} = 1$ g, $V = 200$ ml, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1$ °C, $N = 600$ tr/min).
- Figure 19** : Effet de la masse du charbon actif CA07 sur la capacité d'adsorption. ($C_0 = 0.12727$ mg/ml, $V = 200$ ml, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1$ °C, $N = 600$ tr/min).
- Figure 20** : Effet de granulométrie du charbon actif CA07 sur la capacité d'adsorption. ($C_0 = 0.12727$ mg/ml, $m_{CA} = 1$ g, $V = 200$ ml, $T = 21 \pm 1$ °C, $N = 600$ tr/min).
- Figure 21** : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du charbon actif CA07. ($C_0 = 0.12727$ mg/ml, $m_{CA} = 1$ g, $V = 200$ ml, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $N = 600$ tr/min).
- Figure 22** : Courbe d'étalonnage avec le glucose.

Introduction

L'industrie agroalimentaire génère des quantités importantes de déchets faisant d'elle un réceptacle de premier choix pour ces derniers.

Jusqu'aux années 70, ces déchets étaient éliminés par des techniques simples et rapides, tel que, l'incinération et la mise en décharge. La situation a changé depuis ; le regain de conscience pour la préservation de l'environnement, ainsi que des intérêts économiques et écologiques, ont conduit à une modification de la gestion de ces résidus et à leur valorisation. Dès lors, la notion de déchet a bien évolué pour laisser place au terme « coproduit ».

Un déchet est défini comme étant « *tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien, meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon* » [1].

Les déchets organiques sont des éléments du cycle de la vie. La diversification des techniques de traitement des déchets amène à des choix parfois complexes. Chaque mode de traitement présente des avantages et des inconvénients et il n'existe pas de panacée. Il faut déterminer le mode de traitement le plus adapté au contexte socio-économique local. L'acceptabilité sociale des installations de traitement des déchets reste difficile. Leur proximité est considérée comme une atteinte importante à la qualité de la vie. L'accumulation de déchets provoque des inquiétudes pour la santé ou l'environnement.

La valorisation des déchets, lorsqu'elle est possible, permet d'en retirer des produits utiles ou de l'énergie. Les méthodes de valorisation tendent à être considérées comme des processus industriels, soumises à des normes de plus en plus rigoureuses qui, dès lors qu'elles seront respectées, devraient contribuer à dépassionner le débat social autour de la question des déchets. C'est pour ces raisons la notion de déchet est remplacé par le terme de coproduit.

L'exploitation des coproduits agricoles en vue d'une valorisation a bénéficié au cours de ces dernières années d'intérêts axés sur l'aspect économique et environnemental. L'importance de ces coproduits agricoles réside dans leur abondance, leur faible coût ainsi que dans le fait qu'ils représentent une source organique naturelle disponible partout sur la planète.

Cependant, aujourd'hui, l'industrie mondiale utilise moins de 10% de la biomasse végétale produite et des quantités énormes des résidus d'agriculture sont brûlées chaque année, ce qui cause

un problème environnemental sérieux. Actuellement, plusieurs pays ont imposé de nouvelles réglementations pour limiter la combustion de ces coproduits en réponse aux restrictions concernant l'émission de gaz à effet de serre à l'origine du réchauffement climatique. Ceci a permis de stimuler l'intérêt pour l'utilisation des coproduits agricoles en tant que ressource naturelle renouvelable. En effet, des coproduits de l'agriculture ont été utilisés comme une source renouvelable d'énergie et pour la production de nombreux composés chimiques, incluant le bioéthanol, le charbon actif.

Les résidus agro-industriels ont été aussi utilisés dans les procédés de fabrication de pâte à papier et la production de bio-produits permettant d'une part, de fournir des substrats alternatifs et d'autre part de résoudre le problème de pollution engendré par la non utilisation effective de ces résidus.

On entend alors par valorisation « *le ré-emploi, le recyclage ou toute autre action visant à obtenir, à partir de déchets, des matériaux réutilisables ou de l'énergie* » [1].

Chaque procédé de valorisation permet de réaliser des économies de matières premières et contribue de façon directe au respect et à la sauvegarde de l'environnement. Le concept de valorisation des déchets est né de l'idée que l'entreprise doit considérer ses déchets comme une ressource à exploiter et non comme des rebuts dont il faut se débarrasser ! En effet beaucoup de matériaux sont réutilisables dans diverses applications après leur fin de vie attribuée.

L'objet du présent travail, était la valorisation d'un coproduit de l'industrie agroalimentaire, qui est le noyau d'abricot, et plus précisément, la coque du noyau d'abricot, par sa transformation en charbon actif, pour être par la suite utilisé dans la décoloration du jus de dattes destiné à la fabrication de sirop de dattes incolores.

Première partie

Synthèse bibliographique

I. Généralités sur l'abricot

I.1. Description du fruit

L'abricot est le fruit l'abricotier, un arbre fruitier de nom scientifique : *Prunus armeniaca* (Prune d'Arménie) appartenant au genre *Prunus* de la famille des *Rosaceae*.

C'est un fruit charnu, une drupe, de forme arrondie, possédant un noyau dur contenant une seule grosse graine, ou amande (figure 01). La chair est sucrée, peu juteuse, jaune orangée et ferme, la teneur en carotène ou provitamine A est élevée, c'est elle qui donne la couleur orangée et l'abricot est riche en pectines qui se gonflent facilement d'eau et qui lui confèrent son côté moelleux. L'abricot se sépare aisément en suivant le sillon médian [2]. La peau veloutée, dont la couleur peut aller du jaune au rouge, est parfois piquetée de « taches de roussure ». La couleur rouge n'est pas gage de maturité (le degré de maturité est apprécié par le parfum et la souplesse du fruit) et l'abricot mûrit après sa cueillette, il est climactérique [3].



Figure 01 : Abricots à maturité ; entiers et en coupe.

I.2. Histoire et origine

L'abricotier est originaire des régions montagneuses du nord et du nord-ouest de la Chine dans le secteur de la grande muraille où il y est cultivé depuis environ 4000 ans. Il existe des centres d'origine secondaire possibles dans la région autonome du Xinjiang et en Russie orientale [4].

Au cours des siècles suivants, des graines ont été introduites en Asie centrale (Arménie, Perse).

L'abricotier a été introduit au sud de l'Europe (Grèce) au cours des conquêtes d'Alexandre Le Grand pendant le 4ème siècle avant JC. Il est arrivé en Italie au 1er siècle après JC, en Angleterre en 1542, et aux États Unis pendant le 19ème siècle.

L'abricotier a été introduit en France à travers deux routes différentes. Les premières variétés, originaires d'Arménie et d'Afrique du Nord ont été apportées vers l'an 1000 par les arabes dans le

sud de la France. Puis, 440 ans plus tard, des variétés plus adaptées aux régions septentrionales provenant de Hongrie et d'Europe centrale ont fait leur apparition [5].

I.3. Classification

Selon LICHOU et AUDBERT (1989) l'abricot est classé comme suit [6] :

Règne	Plantae
Sous-règne	Tracheobionta
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Sous-classe	Rosidae
Ordre	Rosales
Famille	Rosaceae
Sous-famille	Amygdales
Tribu	Prunées
Genre	Prunus
Nom binomial	Prunus armeniaca
Nom commun	Abricotier

I.4. Valeur nutritionnelle

Les abricots sont une bonne source de fibres alimentaires (pectines), de potassium et de bêta-carotène (vitamine A) ainsi que de vitamine C. Les pectines, se gonflent facilement d'eau et confèrent du moelleux à sa chair. L'abricot peut être consommé frais, séché sous forme de jus, de marmelade ou de confiture. Son contenu en fibres, en antioxydants et en plusieurs autres nutriments fait de l'abricot un fruit particulièrement intéressant pour la santé [7].

Certaines études menées, ont démontré l'intérêt thérapeutique suite à une consommation régulière du fruit de l'abricotier [8].

Les abricots contiennent différents antioxydants, particulièrement des flavonoïdes mais le contenu en antioxydants des abricots séchés serait plus élevé que celui des abricots frais. L'abricot contient principalement du bêta-carotène, un caroténoïde contribuant largement à sa couleur orangée, ainsi qu'une petite quantité de lycopène. Dans l'organisme, le bêta-carotène a la capacité de se transformer en vitamine A [9].

Tableau 01 : Valeur nutritionnelle de l'abricot frais (Ciquel 2012) [10].

Valeur nutritionnelle moyenne pour 100 g		
Portion comestible	94 g	
Apport énergétique	49,1 kcal 208 kJ	
Principaux composants	Glucides	9,01 g
	- Amidon	0 g
	- Sucres	8,02 g
	Fibres alimentaires	1,7 g
	Protéines	0,9 g
	Lipides	0,207 g
	- Saturés	0,0193 g
	Eau	86,1 g
Minéraux et oligo-éléments	Calcium	15,6 mg
	Cuivre	0,066 mg
	Fer	0,32 mg
	Iode	0,29 mg
	Magnésium	8,67 mg
	Manganèse	0,16 mg
	Phosphore	16,6 mg
	Potassium	237 mg
	Sélénium	0,01 mg
	Sodium	< 2,2 mg
	Zinc	0,139 mg
Vitamines	Vitamine A	1,63 mg
	Vitamine B2	0,0367 mg
	Vitamine B3 (ou PP)	0,5 mg
	Vitamine B5	0,24 mg
	Vitamine B6	0,0627 mg
	Vitamine B9	6,2 mg
	Vitamine C	5,45 mg
	Vitamine E	0,61 mg

I.5. Principales variétés de l'abricot

Les principales variétés sont :

BULIDA : Variété espagnole, essentiellement cultivée dans la région de Murcie, elle représente près de 80 % de la production Espagnole. Sa productivité est élevée. Le fruit de calibre moyen est de couleur jaune orangé clair [6].

LUIZET : Arbre de grande vigueur, a port buissonnant. La production est faible et irrégulière. La culture de LUIZET est réservée aux zones de climat continental. Le fruit moyen à gros, est juteux, et de bonne qualité, assez sensible au transport, sensible aux gelées de printemps [11].

LOUZI : Originaire de M'Sila, cette variété autostérile, vigoureuse, à port étalé, avec des ramifications grêles, fertile, et peu exigeante en repos végétatif, est cultivée en basses et moyennes altitudes, produit des fruits moyens à chair très fine [12].

I.6. Production mondiale

La culture de l'abricotier s'est développée autour du bassin méditerranéen et en Asie centrale, aujourd'hui encore, c'est dans ce périmètre que se situent les principaux pays producteurs. Nous trouvons ailleurs quelques bassins secondaires, dont les plus importants sont les USA, la Chine et l'Afrique du Sud. Selon les chiffres donnés par la FAO en 2017, la Turquie est le principal producteur d'abricots et plus particulièrement dans la région de Malatya, elle domine ainsi la production mondiale comme le montre le tableau ci-dessous :

Tableau 02 : Abricot, Production mondiale de l'abricot durant l'année 2017 (tonnes) Données de FAOSTAT (FAO)	
Turquie	985 000
Ouzbékistan	532 565
Italie	266 372
Algérie	256 890
Iran	239 712
Pakistan	178 957
Espagne	162 872
France	148 500
Afghanistan	131 816
Maroc	112 538

I.7. Production en Algérie

Avec une production de 256 890 tonnes en 2017, l'Algérie occupait la quatrième place mondiale. Néanmoins, la production algérienne d'abricots demeure faible compte tenu du nombre d'abricotiers existants et ceux plantés ces dernières années dans le cadre du fond de soutien destiné aux agriculteurs et encore loin d'atteindre celles enregistrées dans certains pays du monde [13].

Les principales zones traditionnelles de culture et de production d'abricotier en Algérie sont :

Khenchela, Batna (N'Gaous), Msila, Biskra, et Tiaret.

I.8. Importance économique

I.8.1. Dans l'alimentation

-L'abricot peut être consommé frais, séché, en compote, en confitures, en conserves, ou en jus :

- **Abricot frais** : l'abricot est extrêmement aisé à manger, c'est l'aliment parfait pour les petits, il est tendre et ne coule pas.
- **Abricot séché** : Venant essentiellement de Turquie (goût de muscat, belle couleur), de Californie (peu sucré, goût acidulé), d'Australie (acidulé, parfois trempé dans un bain de sucre) ou d'Iran (de couleur jaune-pâle). Ce genre d'abricot est largement consommé seul comme par les sportifs et les cosmonautes ou associé comme on l'utilise par exemple ici en Algérie dans nos recettes des Tajines lors des occasions, dans les fêtes ou pendant le mois de Ramadhan [14]. Parmi les régions célèbres pour leurs abricots séchés : le Ladakh en Inde et les Aurès en Algérie (abricot très sec se dit Affermas en Chaoui ou Fermas en arabe parlée, on l'utilise presque à l'échelle de toute l'Algérie comme ingrédient lors de la préparation de plusieurs recettes traditionnelles tel que le Couscous à gros grains [8].
- **Abricot confit** : c'était l'une des spécialités de la conserverie Doxa en suisse.
- **Jus d'abricot** : C'est le jus de fruit à base d'abricot produit à la conserverie de N'gaous qui a rendu célèbre cette ville.

-L'abricot peut être utilisé pour la fabrication du pain à l'abricot, on le trouve aussi en conserve, en confiture, et dans les tartes [15].

-L'amande du noyau d'abricot peut être ajoutée aux produits de boulangerie et également consommé comme amuse-gueule [16]. Elle peut être utilisée aussi pour la fabrication de yaourts [17].

-L'huile extraite à partir de l'amande du noyau d'abricot a été utilisée en Allemagne et aux États-Unis dans la préparation de pétrole fixe, de la pâte de macaron et pour l'enrichissement des nouilles [18].

-La farine d'amande de noyaux d'abricot détoxifiée et les isolats de protéines semblent être aussi de bonnes sources de protéines pour les produits alimentaires [19].

I.8.2. En cosmétique et médecine

L'huile de d'amande du noyau d'abricot renferme 90% d'acides gras insaturés (dont 2/3 sont des acides oléiques et 1/3 sont des acides linoléiques). Les acides gras insaturés assurent l'état liquide du corps gras à température ambiante. Ils ont des fonctions de défense, de préservation et de réparation vitales pour l'organisme. De plus, ils permettent de rééquilibrer l'apport lipidique de la peau. Ainsi, l'huile d'amande du noyau d'abricot est nourrissante, convient bien pour les massages et revitalise les peaux fatiguées, ainsi elle est très utilisée pour la fabrication de produits cosmétiques telle que, les crèmes de soins, baumes, et shampoing [20].

L'amande du noyau d'abricot ainsi que l'huile extraite, ont été utilisés en médecine et cosmétique, comme remèdes à diverses maladies, telles que, les infections vaginales, tumeurs et ulcères [21]. L'Amygdalin ou la vitamine B17 a été utilisé pour traiter le cancer en Russie, et en très petites quantités pour prévenir et traiter l'asthme, la toux, la constipation, la migraine, l'hypertension, inflammation chronique, pour améliorer la fonction cérébrale, ainsi que pour traiter plusieurs autres maladies [22].

I.8.3. En alimentation de bétail

De par son apport nutritionnel non négligeable, et son intérêt économique, l'amande du noyau d'abricot est utilisée dans l'alimentation de bétail notamment au niveau des zones steppiques lieu de prédilection de l'abricotier et de l'élevage du cheptel ovin. Les amandes de noyaux d'abricot et leurs tourteaux sont des sources énergétiques et protéiques de bonnes valeurs nutritionnelles [23].

I.8.4. Dans la fabrication du charbon actif

Durant les dernières années, un regain d'intérêt a été constaté pour les charbons actifs issus de matériaux naturels. L'attention s'est portée sur les différents matériaux solides, qui sont capables d'éliminer les polluants des eaux usées contaminées à faible cout.

À cet égard, un certain nombre d'œuvres portés sur la conversion thermochimique des sous-produits agricoles et d'autres sources de biomasse en tant que précurseurs pour la préparation des adsorbants à base de carbone. Demirbas & Kobya en 2008 [24], ont étudié les capacités d'adsorption du charbon actif d'abricot (ASC) pour l'élimination des Astrazon colorant jaune 7GL à partir des solutions aqueuses synthétiques. Les études expérimentales

ont indiqué que l'ASC avait le potentiel d'un adsorbant pour l'élimination des colorants de ces solutions. Par ailleurs, Mouni et al., en 2011 [25], ont estimé que les capacités d'adsorption maximales des ions de plomb par du charbon actif d'abricot activée à l'acide sulfurique étaient de 21,38 mg/g. On s'attend à ce que l'adsorbant dérivé de ce matériau soit un produit économique pour l'assainissement des ions métalliques de l'eau et des eaux usées. De plus, Petrova et al., en 2010 [26], ont constaté que la capacité d'adsorption de ce dernier est de 152 mg/g et 179 mg/g respectivement pour l'élimination du phénol et nitrophénol des eaux.

II. Les Polyphénols

II.1. Généralités

Les composés phénoliques ou les polyphénols sont des phytomicronutriments synthétisés par les végétaux et qui appartiennent à leur métabolisme secondaire. Ils participent à la défense des plantes contre les agressions environnementales [27].

Les polyphénols, qui forment une immense famille de plus de 8000 composés naturels, sont divisés en plusieurs catégories : les flavonoïdes qui représentent plus de la moitié des polyphénols, les tanins qui sont des produits de la polymérisation des flavonoïdes, les acides phénoliques, les coumarines, les lignanes et d'autres classes existent en nombres considérables [28]. L'élément structural fondamental qui caractérise les composés phénoliques est la présence d'au moins un noyau benzénique auquel est directement lié au moins un groupement hydroxyle ainsi que des groupes fonctionnels (ester, méthyle ester, glycoside, etc.) [29].

II.2. Classification des composés phénoliques

Une classification de ces substances a été proposée par Fardet et al., (2003) [30]. On peut distinguer les différentes classes des polyphénols en se basant d'une part, sur le nombre d'atomes constitutifs et d'autre part, sur la structure du squelette de base:

- Les flavonoïdes ;
- Les phénols simples ;
- Les acides phénoliques ;
- Les stilbènes ;
- Les tanins.

II.2.1. Acides phénoliques (C6-C1 et C6-C3)

Les acides phénoliques font partie des formes les plus simples des composés phénoliques et se séparent en deux grands groupes distincts qui sont les acides hydroxybenzoïques et les acides hydroxycinnamiques.

II.2.1.1. Acides hydroxybenzoïques (C6-C1)

Les acides hydroxybenzoïques sont dérivés de l'acide benzoïque et ont une formule de base de type C6-C1. Ils sont particulièrement représentés chez les Gymnospermes et les Angiospermes d'où ils sont souvent libérés après hydrolyse alcaline du matériel végétal. Les acides hydroxybenzoïques existent fréquemment sous formes d'esters ou de glycosides [31]. Les principaux acides hydroxybenzoïques retrouvés dans les végétaux sont les acides parahydroxybenzoïque, protocatéchique, vanillique, gallique et syringique [32].

II.2.1.2. Acides hydroxycinnamiques (C6-C3)

Les acides hydroxycinnamiques représentent une classe très importante dont la structure de base, C6-C3, dérive de celle de l'acide cinnamique. Le degré d'hydroxylation du cycle benzénique et son éventuelle modification par des réactions secondaires sont un des éléments importants de la réactivité chimique de ces molécules. De plus, l'existence d'une double liaison dans la chaîne latérale conduit à deux séries isomères (cis ou Z et trans ou E) dont les propriétés biologiques peuvent être différentes. Les formes trans sont cependant naturellement prépondérantes et il est possible que les formes cis ne correspondent que des artefacts d'extraction [31].

II.2.2. Les flavonoïdes

Du latin flavus, jaune, sont des substances généralement colorées très répandues chez les végétaux: on les trouve dissoutes dans les vacuoles à l'état d'hétérosides ou comme constituant des plastes particuliers, les chromoplastes [33].

Les flavonoïdes ont tous la même structure chimique de base, ils possèdent un squelette carboné de quinze atomes de carbones constitué de deux cycles aromatiques (A) et (B) qui sont reliés entre eux par une chaîne en C3 en formant ainsi l'hétérocycle (C) [34].

Généralement, la structure des flavonoïdes est représentée selon le système C6-C3-C6 [35], en formant une structure de type diphenyle propane dont des groupements hydroxyles, oxygènes, méthyles, ou des sucres peuvent être attachés sur les noyaux de cette molécule [36].

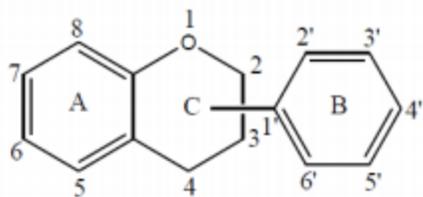


Figure 02 : Structure de base des flavonoïdes [34].

II.2.2.1. Les flavonols

Ils sont caractérisés par la présence d'une double liaison en position 2-3 et d'un groupement hydroxyle en C3. Ils sont les flavonoïdes les plus répandus dans le règne végétal, leur couleur varie du blanc au jaune, sont essentiellement représentés par la quercétine, le kaempférol et la myricétine. Les flavonols qui s'accumulent dans les tissus végétaux sont presque toujours sous la forme conjugués glycosylés [37].

II.2.2.2. Les flavanones

Ces composés ne comportent pas des groupements OH en position 3, et présentent de fortes similitudes de structures avec les flavonols. Dans cette catégorie, il faut ranger les flavonoïdes responsables de la saveur amère de certaines pamplemousses, citrons, orange: lanaringénine, l'hespéridine et l'éridictyol [38].

II.2.2.3. Les flavones

Ils dérivent des flavonones par une oxydation qui introduit une seconde double liaison dans l'hétérocycle [39]. Dans plus de 90 % de cycle A est substitué par de hydroxyles phénolique en C5 et C7 [29], par exemple glucoside d'apigénine [40].

II.2.2.4. Flavanols ou Flavan-3-ols

Ces molécules sont toujours hydroxylées en C3 et se caractérisent par l'absence du groupe carboxyle en C4. Elles sont souvent à l'origine des polymères flavoniques appelés proanthocyanidols ou tanins condensés. Les flavan-3-ols sont très abondant dans les fruits et légumes comme les abricots, les raisins [37].

II.2.2.5. Anthocyanes

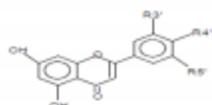
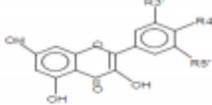
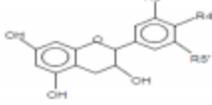
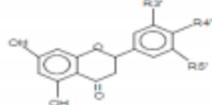
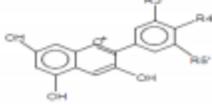
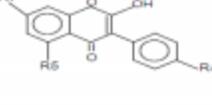
Sont des pigments hydrosolubles présents dans la plupart des espèces [41]. Ces pigments sont des dérivés du cation 2-phénylbenzopyrylium plus communément appelé cation flavylum. Ils sont accumulés dans les vacuoles cellulaires [42]. Ils sont responsables des couleurs rouges, violettes et bleues dans les fruits, les légumes, les fleurs et les graines, mais aussi jouent un rôle important dans la physiologie végétale comme attracteurs des insectes et dans la dispersion des graines [43].

La partie phénolique seule est désignée sous le nom d'anthocyanidine, alors que l'hétéroside (molécule+sucre associé) est appelé anthocanine [29,31].

II.2.2.6. Isoflavones

Les isoflavones sont considérées comme des dérivés des flavones, elles représentent une sous-classe importante et très distinctive des flavonoïdes [44]. Contrairement à la plupart des autres flavonoïdes, les isoflavones sont caractérisées par la présence d'un cycle B fixé à C3 plutôt que la position C2. Ils ont une distribution très limitée dans le règne végétal [37].

Tableau 03 : Classification des flavonoïdes [29].

Classes	Structures chimiques	R3'	R4'	R5'	Exemples
Flavones		H	OH	H	Apigénine
		OH	OH	H	Lutéoline
		OH	OCH3	H	Diosmétine
Flavonols		H	OH	H	Kaempférol
		OH	OH	H	Quercétine
		OH	OH	OH	Myricétine
Flavanols		OH	OH	H	Catéchine
Flavanones		H	OH	H	Naringénine
		OH	OH	H	Eriodictyol
Anthocyanidines		H	OH	H	Pelargonidine
		OH	OH	H	Cyanidine
		OH	OH	OH	Delphéridine
Isoflavones		R5	R7	R4'	
		OH	OH	OH	Genistéine
		H	O-Glu	OH	Daïdezine

II.2.3. Stilbènes (C6-C2-C6)

Les stilbènes présentent une structure en C6-C2-C6, avec un cycle A portant deux fonctions hydroxyles en position méta et un cycle B portant des fonctions hydroxyles ou méthoxyles en méta, ortho et para. Les deux noyaux aromatiques sont reliés par une double liaison, formant un système conjugué. Cette particularité leur confère une grande réactivité due à la délocalisation des électrons π sur la totalité de la molécule. Les stilbènes sont présents dans une large source alimentaire comme les fruits rouges, les pistaches ou les cacahuètes [45]. Cependant le vin représente la principale source de stilbènes [46].

II.2.4. Tanins

Les tanins sont des composés phénoliques ayant des poids moléculaires compris entre 500 et 3000 Da. Selon leurs structures on distingue les tanins hydrolysables et les tanins condensés [47]. Les tanins hydrolysables sont des molécules complexes dont la structure de base est constituée d'un glucide, habituellement le glucose, elles font intervenir des liaisons de type ester, et donnent, par hydrolyse, une fraction glucidique et une fraction phénoliques constituée elle-même, soit par l'acide gallique, soit par l'acide ellagique, dimère du précédent [47,48].

Les tanins condensés sont des polymères d'unités flavonoïdes reliées par de liaisons fortes carbone-carbone [48].

Tableau 04 : Les principales classes de composés phénoliques [49].

Squelette Carbone	Classe	Exemple	Sources
C6	Phénols simples	Catéchol	
C6-C1	Acides hydroxybenzoiques	p-Hydroxybenzoiques	Epices, fruits
C6 - C3	Acides hydroxycinnamiques Coumarines	Acides caféique, férulique Scopolétine, esculétine	Citrus Citrus
C6 – C4	Naphtoquimones	Juglone	Noix
C6 –C3 – C6	Flavonoïdes · Flavonols · Anthocyanes · Flavanols · Flavanones Isoflavonoïdes	Kaempférol, quercétine Cyanidine, pélargonidine Catéchine, épicatechine Naringénine Déidzéine	Fruits, légumes, fleurs Fleur, fruits rouges Pomme, raisin Citrus Soja, pois
(C6 – C3)2	Lingnanes	Pinorésinol	Pin
(C6 – C3) n	Lignines		Bois, noyau des fruits
(C15) n	Tannins		Raisin rouge, Kaki

II.3. Rôles des polyphénols

II.3.1. Rôles organoleptiques

Les polyphénols interviennent dans la qualité alimentaire des fruits. Les anthocyanes et certains flavonoïdes participent à la coloration des fruits murs, ils confèrent aux fruits et légumes leurs teinte rouge ou bleuté, ils sont aussi responsables des qualités sensorielles et alimentaires des aliments végétaux. L'astringence et l'amertume des nourritures et des boissons dépendent de leurs teneurs [50].

II.3.2. Rôles physiologiques

Des travaux plus anciens ont montré que les phénols seraient associés à de nombreux processus physiologiques : croissance cellulaires, différenciation, organogenèse, dormance des bourgeons, floraison et tubérisation. Les flavonoïdes sont des pigments responsables de la coloration des fleurs, des fruits et des feuilles. Ils sont universellement présents dans la cuticule foliaire et dans les cellules épidermiques des feuilles, ils sont susceptibles d'assurer la protection des tissus contre les effets nocifs des rayonnements UV [51].

De nombreux travaux ont démontré que les polyphénols sont des antioxydants [52], des anti-agrégants plaquettaires, des anti-inflammatoires, des antithrombotiques et des anti-tumoraux [53, 54, 55, 52]. Des expériences *in vivo* réalisées par (Yeh et al., 2005) [56], ont montré que l'administration orale de l'acide p-coumarique présent dans le fruit de dattes augmente l'expression des gènes des enzymes antioxydantes dans le tissu cardiaque chez le rat. Ce pouvoir antioxydant est ainsi attribué aux anthocyanines, flavonoïdes et les procyanidines présents dans les dattes. Des études ont démontré que les extraits aqueux de dattes réduisent le stress oxydant et diminuent la peroxydation lipidique et protéique chez les rats [57, 58, 59, 60]. Ils sont impliqués dans la réaction de défense du palmier dattier contre le bayoud, maladie infectieuse due à un champignon telle que *Fusarium oxysporum* [61]. Ayachi et al., (2009) [62], ont démontré que les extraits méthanoliques et butanoliques de trois variétés de dattes Deglet-Nour, Ghars et Mech-Degla exercent une activité antibactérienne. Bokhari et Perveen (2012) [63], ont démontré que l'extrait des dattes inhibe la croissance de *Streptococcus pyogenes* et neutralise leur effet hémolytique par l'inhibition de la sécrétion de l'enzyme «Streptolysine».

III. L'adsorption

III.1. Aspects théoriques du procédé d'adsorption

III.1.1. Généralités

L'adsorption, par définition, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou liquide appelées « adsorbat » sont accumulées et fixées par des forces d'interaction sur des surfaces solides (ou liquides) appelées « adsorbants » selon deux processus principaux [64,65, 66,67] :

- **Adsorption physique** (ou physisorption) : la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface adsorbante s'établit par des forces physiques faibles (forces de Van der Waals, interactions électrostatiques)
- **Adsorption chimique** (ou chimisorption) : la fixation des molécules d'adsorbat sur l'adsorbant se réalise en établissant des liens chimiques qui peuvent être des liaisons covalentes ou ioniques très fortes.

Tableau 05 : Caractéristiques générales de la physisorption et chimisorption [68].

Physisorption	Chimisorption
Faible interaction : liaison électrostatique, liaison Van der Waals, liaison hydrogène	Forte interaction : liaison covalente, liaison de complexation, échange d'ions
Réaction rapide (quelques minutes)	Réaction lente (peut aller à plusieurs jours)
Favorisée à des faibles températures	Favorisée à des hautes températures
Energie d'activation faible	Energie d'activation élevée
Réversible	Irréversible / difficilement réversible

Dans le cas d'un adsorbat liquide et un adsorbant solide, la nature des interactions adsorbat-adsorbant dépend éventuellement de plusieurs facteurs physicochimiques [69,70,71]:

- Les propriétés de l'adsorbat : pH, température et le Eh (potentiel électrique d'oxydo-réduction exprimé en mV qui résulte du transfert d'électrons d'un donneur à un récepteur).
- La nature chimique des molécules de l'adsorbat, leurs formes, leurs concentrations et leurs poids moléculaires.
- Les caractéristiques structurelles du solide (adsorbant) comme la porosité, la surface spécifique, le degré de gonflement et la taille des particules adsorbantes.

- La nature de charges électrostatiques des molécules du soluté (adsorbat) et des sites actifs du solide adsorbant.
- La polarité des molécules de soluté et du site de liaison de la matrice solide.
- Le temps de contact adsorbat-adsorbant.
- La vitesse d'agitation.
- Le ratio solide / liquide.

III.1.2. Cinétique et mécanismes d'adsorption

Par définition, la cinétique d'adsorption exprime l'évolution du processus d'adsorption des solutés sur la surface adsorbante en fonction du temps. C'est un critère crucial qui est pris en considération pour l'évaluation des performances de l'adsorbant choisi.

En effet, un bon adsorbant ne devrait pas seulement avoir une bonne capacité d'adsorption, mais aussi une bonne vitesse d'adsorption [70]. D'une façon générale, le processus d'adsorption sur un matériau adsorbant poreux se déroule essentiellement en trois étapes (Figure 3) [70,72, 73, 74]:

- Diffusion externe : ou la diffusion de film où la solution est transférée sur la surface extérieure de l'adsorbant à travers la couche limite extérieure. Cette étape est relativement rapide.
- Diffusion des molécules du soluté de la surface extérieure vers l'intérieur de l'adsorbant, des macropores jusqu'aux micropores (diffusion intraparticulaire), c'est une étape lente et dure plus longtemps que l'étape précédente. Elle est souvent considérée comme l'étape limitante de l'adsorption.
- L'adsorption proprement dite des molécules du soluté sur la surface adsorbante et dans les pores de l'adsorbant. C'est là où s'établissent les liaisons d'interaction adsorbat-adsorbant. Normalement, cette étape est plus rapide que les deux étapes précédentes.

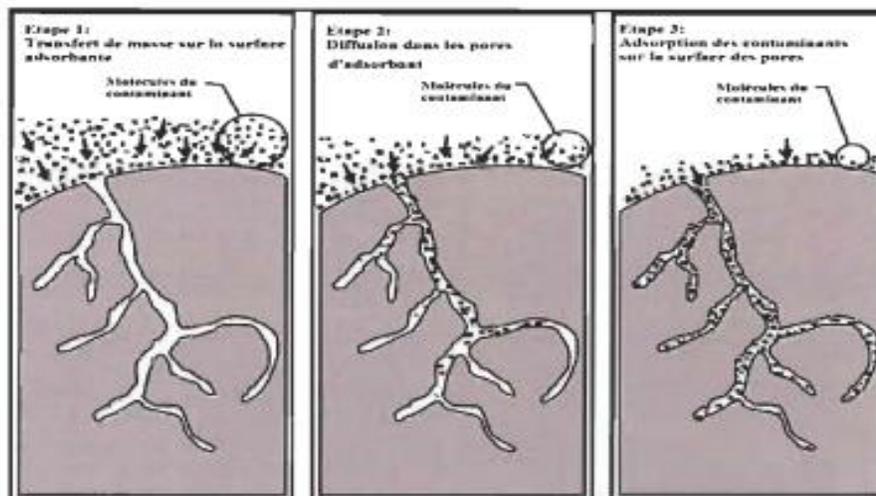


Figure 03 :
Les étapes
d'adsorption
liquide/solide

➤ Modèles cinétiques d'adsorption

Le phénomène d'adsorption correspond à la fixation de molécules sur la surface solide d'un adsorbant. Ce transfert de matière peut-être représenté et étudié d'un point de vue cinétique où la quantité adsorbée évolue au cours du temps. L'adsorption peut aussi être analysée par les courbes isothermes. Ces dernières représentent, pour des conditions de température et de pressions données, la relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre du soluté, q_e , et la concentration du soluté, C_e en solution à l'équilibre.

La quantité, q_e , fixée à l'équilibre est obtenue par un bilan de conservation de la matière :

$$q_e \cdot m = (C_0 - C_e) \cdot V \quad (1)$$

où q_e : la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg ou mmol/g sec d'adsorbant);
 m : la masse sèche d'adsorbant introduite dans le réacteur (g),
 C_0 : la concentration initiale en solution (mg ou mmol/L),
 C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg ou mmol/L),
 V : le volume du réacteur (L).

Plusieurs modèles décrivant les cinétiques et isothermes de sorption ont été développés. Ils sont utilisés non seulement pour approcher les mécanismes mais aussi pour quantifier les valeurs des vitesses initiales de sorption ainsi que les capacités de sorption des matériaux sorbants.

Une bonne connaissance des différents mécanismes de sorption est nécessaire même si ces derniers peuvent être multiples dans le cas de la sorption sur des matériaux hétérogènes. De nombreux modèles cinétiques sont disponibles pour décrire la fixation des colorants ou autres solutés sur divers matériaux naturels mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier ordre par rapport à la quantité de soluté fixé, q_t , à tout instant t . Pourtant c'est principalement l'expérimentation ainsi qu'une connaissance précise du support qui doit orienter le choix d'une loi de vitesse plutôt qu'une autre. Certains modèles se montrent particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur adéquation avec l'expérience.

❖ Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Il s'agit du modèle de Lagergren [75], qui est basé sur la quantité du soluté fixée à la surface du matériau. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique irréversible pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes. L'expression de la vitesse dépend directement de la quantité, q_t de soluté fixée en surface à tout instant t ainsi que de la quantité, q_e , fixée à l'équilibre, comme suit

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

où k_1 : la constante cinétique du premier ordre (min^{-1}),
 q_t : la quantité de soluté adsorbé au temps t (mg.g^{-1} d'adsorbant sec),
 q_e : la quantité soluté adsorbée à l'état d'équilibre (mg.g^{-1} d'adsorbant sec),
 t : le temps (min).

L'intégration de l'équation (2) aux conditions limites ($q_t = 0$ quand $t = 0$), donne :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - k_1 t \quad (3)$$

La détermination des paramètres q_e et k_1 peut être obtenue par régression linéaire de la courbe $\text{Ln}(q_e - q_t) = f(t)$, à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine si une droite linéaire est obtenue.

❖ Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, Ho et McKay [76], ont opté plutôt pour un modèle cinétique d'ordre 2 qui a permis de décrire très correctement la fixation du cuivre, du nickel et du plomb sur la tourbe [77]. En effet, l'hétérogénéité des sites réactionnels de ce type de matériau ne permet pas d'imaginer que la fixation métallique est simplement d'ordre 1. Plus généralement, Ho et Mc Kay [78], ont recensé 70 systèmes impliquant l'adsorption de divers solutés (métaux, colorants, composés organiques) sur de nombreux sorbants de faibles coûts. L'analyse, par ces auteurs, des données cinétiques des études rapportées dans la littérature révèle qu'un modèle irréversible de second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordre inférieur. Cette meilleure description des cinétiques s'explique par l'hétérogénéité réelle des sites de fixation.

Ces cinétiques se caractérisent globalement par deux phases : une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus actifs et une seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de plus faible énergie.

En faisant l'hypothèse que l'énergie de sorption pour chaque soluté est constante et indépendante du taux de recouvrement des sites et qu'il n'y a aucune interaction entre les molécules fixés, Ho et Mckay ont posé [78] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Où k_2 , est la constante de vitesse de pseudo-second ordre du modèle (g/mg.min).

L'intégration de l'équation (4), avec application des conditions aux limites ($q_t = 0$ à $t = 0$), donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

qui représente l'expression du modèle du pseudo-second ordre le plus couramment utilisée dans la littérature.

En reportant expérimentalement $\frac{t}{q_t} = f(t)$, une droite peut être obtenue dont la pente représente

l'inverse de la capacité de fixation de l'adsorbat à l'équilibre et l'ordonnée à l'origine, l'inverse de la vitesse initiale de la fixation (à partir de laquelle, on déduit la valeur de k_2).

III.1.3. Equilibre d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est un processus non stationnaire qui s'arrête au moment où s'établit un équilibre thermodynamique entre adsorbat et adsorbant.

Cet équilibre est conditionné par la nature des deux phases, la pression partielle (ou concentration) de l'adsorbat et la température. L'adsorption est facilement réversible, semblable à la condensation dans une transformation évaporation-condensation.

Étant plus facile (au point de vue expérimental) de se placer dans des conditions isothermes que dans des conditions isobares, on présente de préférence les données relatives à l'adsorption par une isotherme dite d'adsorption (ou isotherme de Gibbs) sur un diagramme de coordonnées : quantité (volume) de soluté adsorbé - pression partielle (ou concentration) en phase non adsorbée [79].

III.1.3.1. Classification des isothermes d'adsorption

En fonction du couple adsorbat-adsorbant et de la façon à obtenir l'adsorbant, il est possible de classer les isothermes comme suit sur la figure suivante [79] :

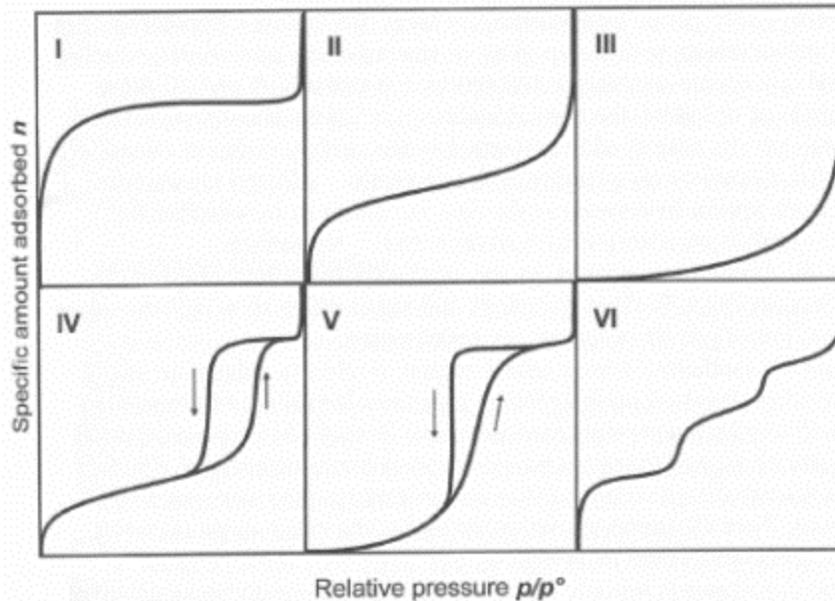


Figure 04 : Différents types de courbes isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC.

L'étude systématique des isothermes de nombreux systèmes, a permis de conclure que les trois premières formes sont les plus représentatives, et la seconde de loin la plus répandue [79].

III.1.3.2. Modèles d'équilibre

L'analyse d'un procédé de sorption exige la connaissance de l'équilibre de sorption. L'analyse des données expérimentales d'équilibre est importante pour développer une relation qui les représente avec précision et qui pourrait être utilisée lors de la conception d'un procédé de sorption. Une équation d'isotherme est caractérisée par certaines constantes dont les valeurs expriment les propriétés de surface et l'affinité du sorbant vis-à-vis du soluté. Elle peut être aussi utilisée pour déterminer la capacité maximale sorptive d'un sorbant pour un soluté donné et aussi faire une comparaison avec les résultats de la littérature. A titre d'exemple la constante de l'équation de Langmuir, q_m , représente la saturation de la

monocouche à l'équilibre. L'autre constante, K_L , indique l'affinité du sorbant pour le soluté : une grande valeur de K_L signifie une grande affinité.

❖ Modèles de Langmuir

Le modèle de Langmuir [80], rend compte de l'équilibre thermodynamique entre la quantité adsorbée du soluté par un adsorbant et sa concentration en solution à l'équilibre. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption maximale correspond à un recouvrement monocouche de la surface de l'absorbant,
- Les sites d'adsorption sont homogènes avec une énergie d'adsorption constante quel que soit le taux de recouvrement,
- Les molécules adsorbées ne présentent pas d'interactions entre elles.

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

où C_e : la concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg.L^{-1}),

q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1} d'adsorbant sec),

K_L : la constante d'équilibre (L.mg^{-1}).

L'équation (6) peut être linéarisée sous la forme :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

Les valeurs de q_m et K_L sont déterminées respectivement à partir de la pente et

l'ordonnée à l'origine de la courbe $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$.

❖ Modèles de Freundlich

L'équation empirique de Freundlich traduit une variation des énergies d'adsorption avec la quantité adsorbée [81]. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de

Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'équation de Freundlich s'écrit comme suit :

$$q_e = K_F C_e^n \quad (8)$$

Où: K_F et n sont les constantes du modèle.

L'équation (8) peut être linéarisée sous la forme :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + n\text{Ln}C_e \quad (9)$$

Les constantes du modèle sont déterminées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine du graphe $\text{Ln}q_e = f(\text{Ln}C_e)$.

Le modèle de Langmuir demeure, malgré les hypothèses faites, le plus utilisé aussi bien en physisorption qu'en chimisorption.

III.2. Principaux matériaux adsorbants

Beaucoup d'études dans ces dernières années sont orientées vers le domaine des matériaux adsorbants. Ces derniers sont appliqués dans différents domaines. On distingue cinq grands types d'adsorbants :

- Les charbons actifs,
- Les zéolithes,
- Les alumines,
- Les gels de silice
- Les argiles activées.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolithes sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant ; sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable d'où son utilisation dans des domaines très variables.

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques [82]:

- Porosité interne ;
- Masse volumique de La particule ;
- Masse volumique réelle ;
- Surface spécifique des pores ;
- Rayon moyen des pores.

III.2.1. Les critères de choix d'adsorbants industriels

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont :

- ✓ Haute capacité d'adsorption ;
- ✓ Grande efficacité ;
- ✓ Sélectivité élevée ;
- ✓ Résistance physique ;
- ✓ Inertie chimique ;
- ✓ Aptitude à être régénéré facilement ;
- ✓ Prix peu élevé [83].

III.2.2. Le charbon actif

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau qui peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [84]. Ces matières premières peuvent être du bois, du charbon de bois, du noix de coco, du lignite, de la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. Le charbon actif est donc un matériau peu coûteux. De plus, l'utilisation de sous produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [85].

III.2.2.1. Types du charbon actif

Le charbon actif peut se trouver sous 03 formes [86] :

- Charbon actif en poudre :
 - Des particules avec une taille de moins de 0,18 mm ;
 - Principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux ;
 - Moins coûteux que le charbon actif en granulé.

- Charbon actif en granulé :
 - Des particules de forme irrégulière de taille allant de 0,2 mm à 5 mm ;
 - Utilisé pour des applications en phases liquide (traitement des eaux) et gazeuse ;
 - De faible poids moléculaire, favorise une durée de vie prolongée, avec une grande capacité d'adsorption.
- Charbon actif extrudé :
 - De forme cylindrique avec des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm ;
 - Principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, et de sa faible teneur en poussière

III.2.2.2. Méthodes de préparation du charbon actif

❖ Choix du matériau d'origine (précurseurs)

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique peut servir à fabriquer des charbons actifs [84]. L'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit donc, dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets. La nature du matériau de départ, ainsi que les conditions de pyrolyse détermineront la structure et la largeur des pores.

❖ Carbonisation (préparation du charbon) [87]

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000 °C. Le matériau devient plus riche en carbone, Les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysat sont :

- La vitesse de chauffage du four ;
- La température finale de pyrolyse ;
- Le temps de séjour dans le four.

❖ Les Procédés d'activation

L'activation d'un charbon peut être effectuée par deux méthodes différentes : chimique, ou physique. La différence entre eux est principalement dans le procédé et les agents d'activations utilisées [88].

a. Activation physique

Elle consiste en une activation poussée avec un agent oxydant gazeux tel que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou un mélange des deux à haute température (750 - 1000 °C). En fonction du gaz oxydant utilisé, la structure poreuse du charbon obtenu peut changer, par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges. A basse température, la cinétique d'oxydation est lente et l'activation conduit à une distribution homogène des tailles des pores dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

Cette étape conduit à l'ouverture des pores et à une très grande surface spécifique [89].

b. Activation chimique

Contrairement à l'activation physique, la carbonisation et l'activation peuvent être effectuées simultanément. L'activation chimique consiste à imprégner le précurseur par des agents oxydants tels que : $ZnCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH , etc [90], ensuite le calciner à une température comprise entre 400 et 600 °C. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation (masse de l'oxydant /masse du précurseur). Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [91].

❖ L'oxydation

Une étape d'oxydation peut avoir lieu après celle de l'activation ; elle conduit à une modification de la porosité et des fonctions de surface du charbon actif. Elle peut se faire soit par des agents oxydants liquides (eau oxygénée, acide nitrique ou peroxydi sulfate d'ammonium) ou gazeux (air, vapeur d'eau ou dioxyde de carbone). Ce traitement permet d'introduire des fonctions acides de surface (acide carboxylique, quinone, lactone ou hydrox phénol), mais aussi des fonctions basiques ou neutres et même de modifier la structure poreuse du charbon tout en retenant sa microporosité [92].

En général, les procédés d'oxydations permettent d'augmenter le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique, ce qui décroît la basicité à la surface du charbon [93].

Tableau 06 : Comparaison des méthodes d'activation utilisées dans la préparation des charbons actifs [94].

<i>Méthodes d'activation</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Chimique	<ul style="list-style-type: none"> -Les charbons actifs sont obtenus en une seule étape (pyrolyse-activation). -Le temps d'activation est plus court. -Les températures de pyrolyse sont plus basses (400 à 700 °C). -Meilleur contrôle des propriétés texturales. -Meilleur rendement. -Grande surface spécifique du charbon actif. 	<ul style="list-style-type: none"> -Corrosivité du processus. -Nécessite d'une étape de lavage. -Génération d'impuretés inorganiques.
Physique	<ul style="list-style-type: none"> -Evite l'incorporation d'impuretés provenant de l'agent d'activation. -Non corrosivité du processus. -Pas de nécessité d'une étape de lavage. 	<ul style="list-style-type: none"> -Les charbons actifs sont obtenus en deux étapes. -Hautes températures d'activation (800 - 1000 °C). -Contrôle de la porosité difficile.

Deuxième partie

Matériel et méthodes

MATERIEL UTILISE

- Verrerie de laboratoire ;
- Balance analytique ;
- Etuve ;
- Four à moufle ;
- pH mètre ;
- Broyeur ;
- Tamiseur ;
- Agitateur magnétique à plaque chauffante ;
- Bain Marie ;
- Spectrophotomètre UV-Visible (Jenway 7300) ;

PRODUITS UTILISES

- Acide phosphorique ;
- Eau distillée ;
- Réactif de Folin – ciocalteu ;
- Carbonate de sodium ;
- Acide gallique ;
- Acide sulfurique ;
- Phenol ;
- Coque du noyau d'abricot ;
- Sirop de dattes.

I. Fabrication du charbon actif à partir de la coque du noyau d'abricot**I.1. Préparation de la coque du noyau d'abricot****➤ Lavage**

De la coque de noyaux d'abricot (CNA) a été lavée abondamment à l'eau courante pour élimination de toute impureté jusqu'à obtention d'une eau de lavage limpide, puis rincée à l'eau distillée.

➤ Séchage

La CNA lavée a été séchée dans l'étuve à une température de 100 °C pendant toute une nuit.

➤ **Broyage et tamisage**

La CNA lavée et séchée, a été broyée puis tamisée pour obtenir une dimension finale comprise entre 1 mm et 2 mm.



Figure 05 : Coque du noyau d'abricot lavée et séchée.



Figure 06 : Coque du noyau d'abricot broyée et tamisée.

I.2. Imprégnation

La CNA préparée (précurseur) est imprégnée par l'agent chimique H_3PO_4 à différentes concentrations, avec un rapport d'imprégnation (agent chimique/CNA préparée) égal à 2. Le mélange est agité pendant une heure à une température voisine de $60\text{ }^{\circ}C$, puis mis dans l'étuve à $120\text{ }^{\circ}C$ jusqu'à évaporation totale [95].

I.3. Activation

L'activation est réalisée par voie chimique, au moyen d'un four à moufle à une température de 700 °C pendant 30 min [95].

I.4. Lavage et séchage

Le charbon actif obtenu (CA), est lavé à l'eau distillée bouillante jusqu'à obtention d'un pH du liquide résiduel compris entre 6 et 7 [96]. Puis séché toute une nuit dans l'étuve à une température de 100 °C et conservé dans des flacons hermétiques.

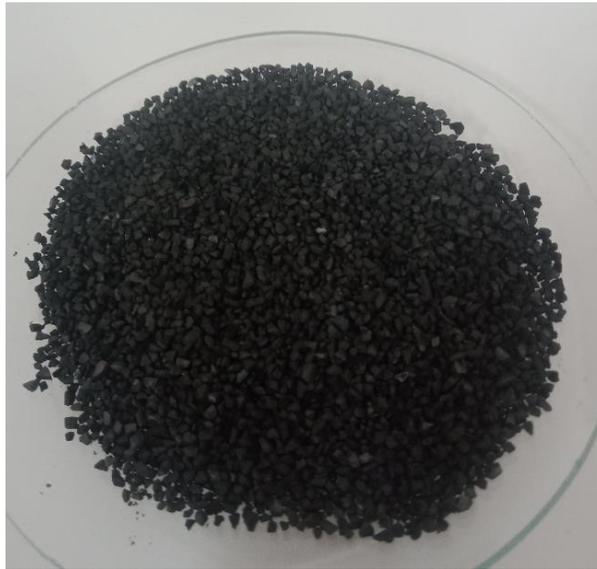


Figure 07 : Charbon obtenu après activation

II. Etude de la capacité d'adsorption des charbons actifs

L'objet de la présente étude, était de déterminer la capacité des charbons actifs fabriqués à partir de la coque de noyaux d'abricot à décolorer les solution de sirop de dattes par l'analyse des concentration résiduelles des solution obtenues en polyphénols totaux, et vérifier la corrélation entre la concentration de ces derniers et la décoloration des solutions de sirop de dattes.

II.1. Cinétique d'adsorption des polyphénols totaux

La détermination de la cinétique d'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif, a été réalisée par la mise en contact d'une solution de sirop de dattes avec le charbon actif, et ce, comme suit :

-01 g de charbon actif de granulométrie inférieure à 45 μm (obtenue par broyage et tamisage), a été mis en contact avec une solution de sirop de dattes de concentration de 1 %, avec agitation sur agitateur magnétique a une vitesse de 600 tr/min, pendant 4h et une température de 21 ± 1 °C.

-Des prélèvements de solutions, ont été réalisés à des temps bien déterminés afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle en polyphénols totaux au cours du temps.

-Le dosage des polyphénols totaux a été effectué au moyen d'un spectrophotomètre UV-visible (Jenway 7300) vérifiant la loi de Beer-Lambert, selon la méthode de Folin-ciocalteu (1927) [97] :

- **Principe**

En milieu basique le mélange d'acide phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) et de l'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) du réactif de Folin Ciocalteu est réduit en un mélange d'oxyde bleu de Tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (M_8O_{23}) lors de l'oxydation des phénols [98]. La coloration bleue produite est proportionnelle aux taux de composés phénoliques et elle est dosée par spectrophotomètre à 760 nm.

- **Mode opératoire**

On prend 500 μl de la solution à doser et 2500 μl du réactif de Folin-Ciocalteu (diluée à 10 %). Après une agitation vigoureuse du mélange, une prise de 2000 μl de Na_2CO_3 (7,5 %) est additionnée suivie d'une agitation. Après 01 heure d'incubation à l'obscurité à température ambiante, la lecture de l'absorbance est effectuée à une longueur d'onde de 760 nm. Les teneurs en polyphénols sont exprimées en mg d'équivalent acide gallique par gramme de matière sèche.

-05 solutions d'acide gallique de concentrations allant de 10 à 50 $\mu\text{l/ml}$ sont préparées, et dosées selon le même protocole décrit ci-dessus, et dont la lecture de leurs absorbances a permis de dessiner la courbe d'étalonnage. Un essai à blanc est préparé en remplaçant l'acide gallique par l'eau distillée.

-La détermination de la concentration des différents échantillons a été effectuée par la lecture de leurs absorbances à 760 nm, et déduction à partir de la courbe d'étalonnage, et ainsi déterminer la quantité des polyphénols totaux fixée par gramme d'adsorbant selon la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V$$

où q_t : la quantité de soluté adsorbé au temps t (mg ou mmol/g sec d'adsorbant);
 m : la masse sèche d'adsorbant introduite dans le réacteur (g),
 C_0 : la concentration initiale en solution (mg ou mmol/l),
 C_t : la concentration du soluté au temps t (mg ou mmol/l),
 V : le volume du réacteur (l).

II.2. Equilibre d'adsorption des polyphénols totaux

-Plusieurs solutions de sirop de dattes de différentes concentrations ont été préparées. La mise en contact avec les charbons actifs a été réalisée selon le même protocole décrit précédemment. Le dosage des polyphénols totaux dans les solutions résiduelles à l'équilibre a au moyen du spectrophotomètre UV-visible (Jenway 7300), a permis de déterminer les quantités des polyphénols totaux adsorbées par différence entre les concentrations initiales et celles à l'équilibre.



Figure 08 : Spectrophotomètre Jenway modèle 7300

II.3. Principe de la spectroscopie UV-visible

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée [99]. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi de Beer-Lambert permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration comme suit :

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon.l.C \quad (10)$$

- Ou I_0 : intensité du faisceau incident.
 I : intensité du faisceau émergent.
 C : concentration de la solution à analyser.
 ε : coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).
 l : épaisseur de la cuve.

On appelle absorbance ou densité optique, l'expression $\log \frac{I_0}{I}$, ainsi l'équation (10) devient :

$$A = \varepsilon.l.C$$

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale et les fluctuations minimales. L'absorbance (grandeur la plus utilisée) est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé « domaine de validité de la méthode », déterminé par étalonnage.

II.4. Effet de la concentration de la solution d'imprégnation d'acide phosphorique H_3PO_4

Plusieurs solutions d'acide phosphorique ont été préparées avec des concentrations allant de 10 % à 70 %. De ce fait, sept charbons actifs ont été obtenus : CA01(10 %), CA02(20 %), CA03(30 %), CA04(40 %), CA05(50 %), CA06(60 %), CA07(70 %).

La mise en contact a été effectuée par le mélange d'1g de charbon actif de granulométrie inférieur à 45 μm , avec 200 ml d'une solution de sirop de dattes de concentration de 1 % sous agitation constante de 600 tr/min pendant 3 h, à une température de 21 ± 1 °C.

En fin d'agitation, les solutions ont été filtrées, et des prélèvements ont été effectués du filtrat pour dosage des polyphénols totaux afin de déterminer la concentration résiduelle.

II.5. Effet de la masse du charbon actif

Les essais ont été réalisés par agitation constante, de 200 ml à 600 tr/min d'une solution de sirop de dattes de concentration de 1 % avec différentes masses de charbon actif CA07 (1 g, 0.5 g, 0.25 g, 0.125g), de granulométrie inférieure à 45 μm , pendant 03 h, à une température de 21 ± 1 °C. Les solutions obtenues en fin d'agitation, ont été filtrées, et des prélèvements ont été effectués du filtrat pour dosage des polyphénols totaux.

II.6. Effet de la granulométrie du charbon actif

Le charbon actif CA07 a été broyé et tamisé pour dissocier les différentes granulométries. Nous avons ainsi, sélectionné 05 fractions : $g < 45 \mu\text{m}$, $45 \mu\text{m} < g < 100 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m} < g < 150 \mu\text{m}$, $150 \mu\text{m} < g < 200 \mu\text{m}$, $200 \mu\text{m} < g < 250 \mu\text{m}$. Après une agitation de 03 h à 600 tr/min, avec 200 ml de la solution de sirop de dattes de concentration de 1 %, à une température de 21 ± 1 °C, les solutions obtenues après filtrations des prélèvements effectués sont ensuite dosées pour détermination de la concentration résiduelle en polyphénols totaux.

II.7. Effet de la température

Des essais de mise en contact, ont été réalisés sous agitation constante, de 200 ml à 600 tr/min d'une solution de sirop de dattes de concentration de 1 % avec 1 g du charbon actif CA de granulométrie inférieure à 45 μm , pendant 03h, à différentes températures (20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C). Après fin d'agitation des échantillons ont été prélevés et filtrés, pour doser ensuite les polyphénols totaux résiduels dans ces filtrats.

II.8. Dosage des sucres totaux

L'intérêt des essais réalisés, était d'étudier la capacité des charbons actifs fabriqués à décolorer une solution de sirop de dattes par adsorption des polyphénols totaux sans pour autant altérer le pouvoir sucrant de la solution décolorée. De ce fait, il était important de vérifier les concentrations avant et après décoloration.

- **Principe**

Les oses et leurs dérivés méthylés réagissent avec le phénol et l'acide sulfurique concentré pour donner un produit de coloration jaune orangée stable pendant plusieurs heures, le maximum d'absorption se situe à 490 nm pour les hexoses et à 480 nm pour les pentoses.

- **Mode opératoire**

La méthode d'analyse utilisée est celle de Dubois [100], et elle est décrite comme suit :

A 1 ml d'échantillon, on ajoute 1 ml de solution de phénol à 5 % (v/v), puis on agite.

L'essai à blanc est préparé de la même manière avec 1 ml d'eau distillée à la place de la solution d'échantillon, on ajoute rapidement 5 ml de H₂SO₄ concentré, on agite le mélange réactionnel puis on bouche les tubes. Au bout de 10 minutes ils sont agités de nouveau avant d'être placés dans un bain Marie dont la température est réglée à 30 °C pendant 30 minutes. On procèdera alors à la lecture de l'absorbance du produit coloré formé. On effectuera aussi une série de dilution du glucose anhydre à doser, afin d'établir la courbe d'étalonnage.

Troisième partie

Résultats et discussion

Afin d'étudier les équilibres de sorption des solutions de sirop de dattes par les différents charbons actifs élaborés à partir de la coque de noyaux d'abricot, nous avons, en premier lieu, commencé par déterminer la cinétique de sorption afin de définir le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption.

I. Cinétique d'adsorption des polyphénols totaux

I.1. Choix du charbon actif

Sachant que la couleur d'une solution aqueuse contenant une espèce chimique colorée est directement liée à sa concentration, et que l'absorbance d'une solution colorée est la capacité qu'elle a à absorber une partie du spectre de la lumière visible. Et partant du fait que la loi de Beer-Lambert traduit, pour une longueur d'onde donnée, la proportionnalité entre absorbance et concentration d'une espèce chimique colorée dissoute dans une solution aqueuse. Sept solutions de sirop de dattes ont été préparées avec une concentration de 1 %, et mises en contact sous agitation à 600 tr/min, avec les sept charbons actifs élaborés préalablement broyés et tamisés pour ainsi obtenir une granulométrie inférieure à 45 μm , et ce, pendant 04 heures.

Après fin d'agitation, la lecture de l'absorbance des filtrats récupérés à 400 nm, a permis d'établir la courbe ci-dessous :

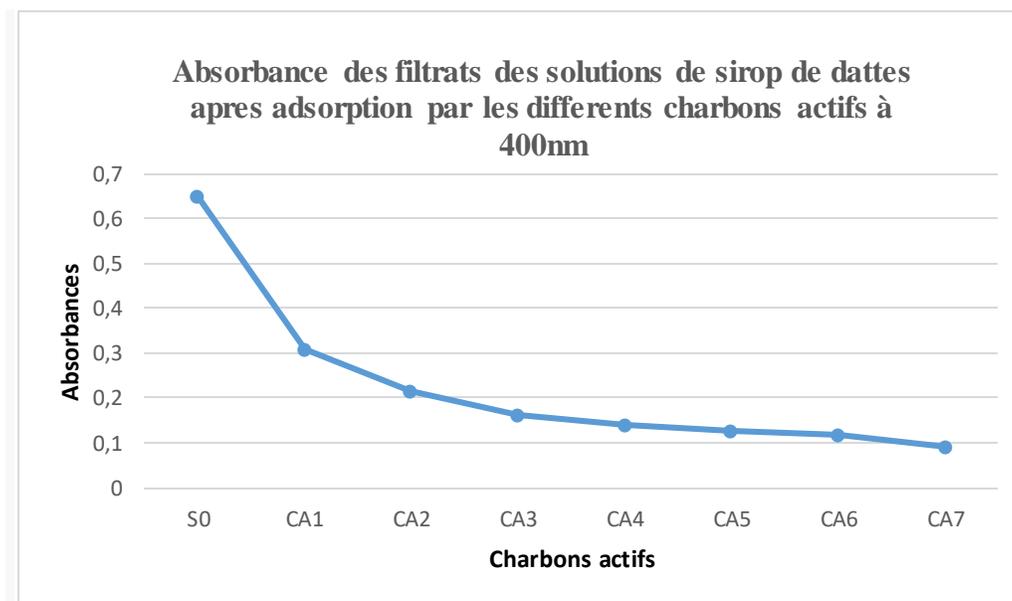


Figure 09 : Valeurs de l'absorbance des filtrats de solutions de sirop de dattes décolorées par les divers charbons actifs préparés. (S0 : solution de sirop de dattes initiale, $C_0 = 10 \text{ g/L}$, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $N = 600 \text{ tr/min}$)

Nous remarquons que la plus faible absorbance a été obtenue avec le charbon actif préparé par imprégnation avec une solution d'acide phosphorique à 70 % : CA07. Ce qui implique que le filtrat correspondant, était le moins colorés, d'où le choix porté, pour l'étude de la cinétique et l'équilibre de l'adsorption des polyphénols totaux.

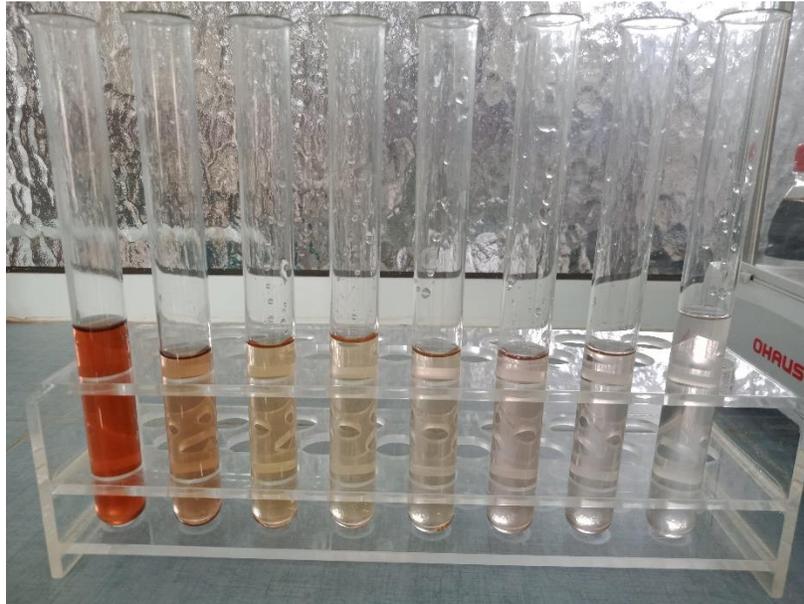


Figure 10 : Résultat de décoloration des solutions de sirop de dattes par les différents charbons actifs élaborés. ($C_0 = 10 \text{ g/L}$, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $N = 600 \text{ tr/min}$)

I.2. Rendement de synthèse des charbons actifs

Le rendement de synthèse des charbons actifs est défini comme le rapport du poids du charbon actif obtenu (P_1) à celui de la coque du noyau d'abricots sec (P_0)

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{P_1}{P_0} \cdot 100$$

P_1 : poids du charbon actif obtenu.

P_0 : poids de la coque du noyau d'abricot sec.

Les rendements obtenus sont résumés comme suit :

Charbon actif	CA01	CA02	CA03	CA04	CA05	CA06	CA07
Rendement (%)	48,74	48,82	48,98	47,46	45,60	44,31	43,88

I.3. Courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, le domaine des concentrations en acide gallique variait entre 0 à 50 µg/ml. Les valeurs de l'absorbance des solutions préparées en fonction de leurs concentrations en acide gallique, sont présentées sur le tableau ci-dessous :

Tableau 07 : Valeurs de l'absorbance en fonction des concentrations en acide gallique ($\lambda = 760$ nm)

C (µg/ml)	0	10	20	30	40	50
Absorbance	0	0.119	0.231	0.336	0.435	0.566

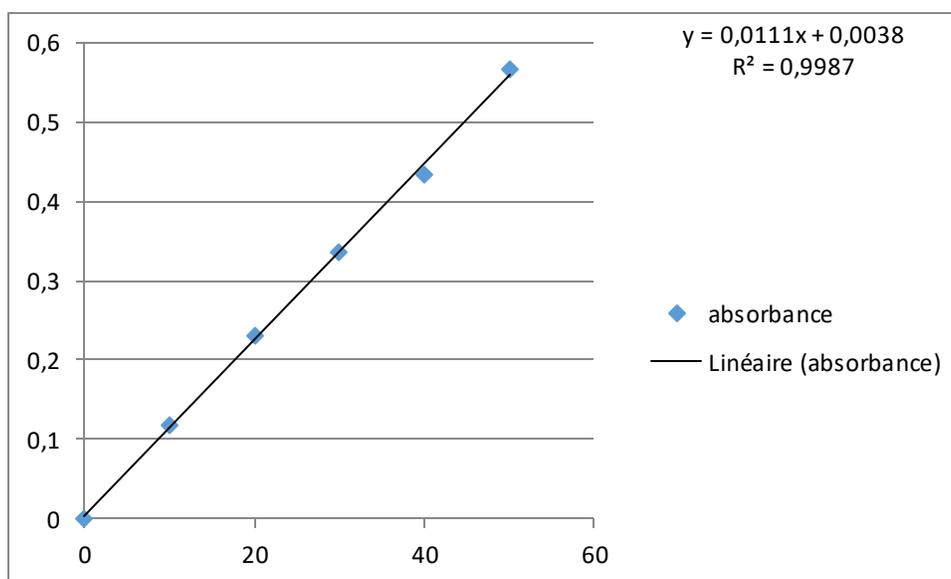


Figure 11 : Courbe d'étalonnage avec l'acide gallique

I.4. Effet du temps de contact

La figure 12, représente la cinétique d'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07, avec une concentration initiale de 0,12727 mg/ml de la solution de sirop de dattes.

La courbe obtenue présente une allure caractérisée par une forte adsorption durant les trente premières minutes de contact solution-adsorbant, qui va s'atténuer pour atteindre un état d'équilibre après environs 150 minutes de contact.

Ce phénomène peut être expliqué en premier lieu, par l'existence de sites d'adsorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un état d'équilibre.

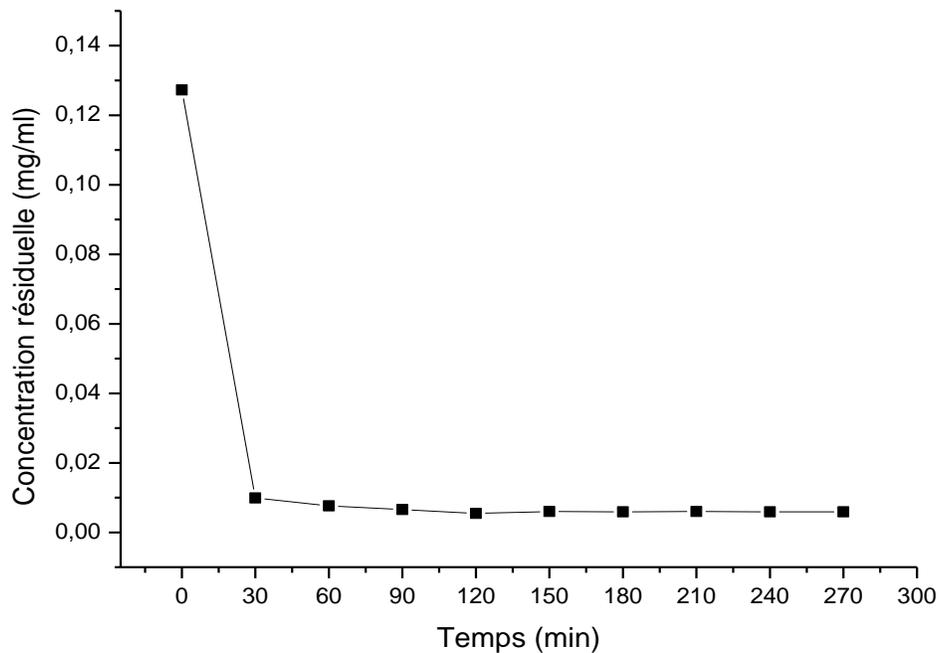


Figure 12 : Effet du temps de contact sur l'adsorption des polyphénols totaux de la solution de sirop de dattes par le charbon actif CA07. ($C_0 = 0.12727$ mg/ml, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1$ °C, $N = 600$ tr/min, $m_{CA} = 1$ g, $V = 200$ ml)

I.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption

➤ Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

La figure 13, ainsi que le tableau 08, représentent respectivement, la linéarisation du modèle cinétique du pseudo-premier ordre, ainsi que les valeurs des constantes du modèle pour l'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07 :

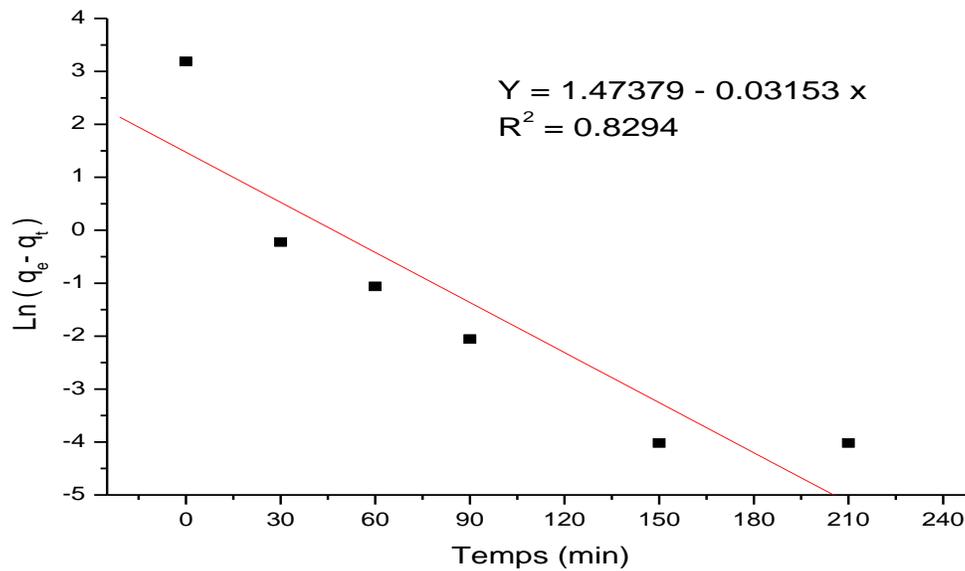


Figure 13 : Modélisation de la cinétique d'adsorption des polyphénols totaux de la solution de sirop de dattes par le charbon actif CA07 selon le modèle du pseudo-premier ordre.

($C_0 = 0.12727$ mg/ml, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1$ °C, $N = 600$ tr/min, $m_{CA} = 1$ g, $V = 200$ ml).

Tableau 08 : constantes du modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07, obtenues par régression linéaire :

C_0 (mg/ml)	0.12727
q_e exp (mg/g)	24.272
q_e cal (mg/g)	4.366
k_1 (min^{-1})	0.032
R^2	0.8294

➤ Modèle cinétique du pseudo-second ordre

La figure 14, ainsi que le tableau 09, représentent respectivement, la linéarisation du modèle cinétique du pseudo-second ordre, ainsi que les valeurs des constantes du modèle pour l'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07 :

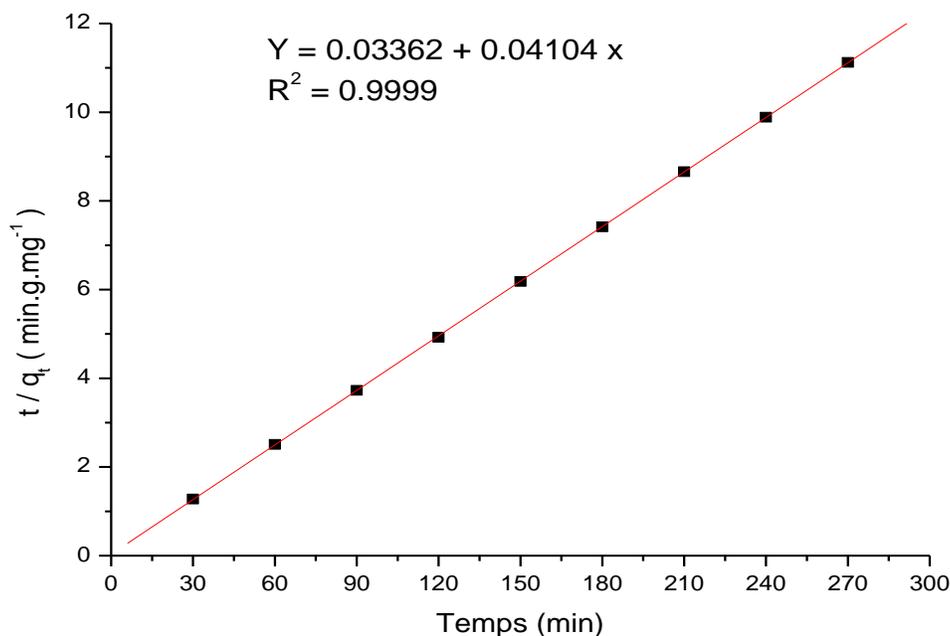


Figure 14 : Modélisation de la cinétique d'adsorption des polyphénols totaux de la solution de sirop de dattes par le charbon actif CA07 selon le modèle du pseudo-second ordre. ($C_0 = 0.12727$ mg/ml, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1$ °C, $N = 600$ tr/min, $m_{CA} = 1$ g, $V = 200$ ml).

Tableau 09 : constantes du modèle du pseudo-second ordre pour l'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07, obtenues par régression linéaire :

C_0 (mg/ml)	0.12727
q_e exp (mg/g)	24.272
q_e cal (mg/g)	24.366
k_2 (min ⁻¹)	0.050
R^2	0.9999

Comme le montrent les tableaux 08 et 09, et les figures 13 et 14, les faibles valeurs du coefficient de régression, R^2 , et de q_e calculée, obtenues à l'aide du modèle du pseudo-premier ordre pour une même série de données expérimentales, indiquent qu'il n'est pas adéquat pour décrire de manière satisfaisante les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif objet de l'étude. Ainsi, le modèle cinétique du pseudo-second ordre sous la forme t/q_t en fonction du temps confirme son adéquation pour cette tâche.

II. Equilibre d'adsorption des polyphénols totaux

II.1. Isotherme d'adsorption

Le temps nécessaire pour l'obtention de l'équilibre étant déterminé précédemment, et qui se situait à environs 2H30 min, a été prolongé à 4 h pour éviter toute obtention d'un pseudo équilibre. La figure 15 représente l'isotherme d'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07. La courbe est caractérisée par une importante augmentation de la quantité adsorbée pour les faibles concentrations en polyphénols totaux à l'équilibre, qui va s'atténuer pour atteindre finalement l'état de saturation. L'allure de l'isotherme ressemble à celle de type I.

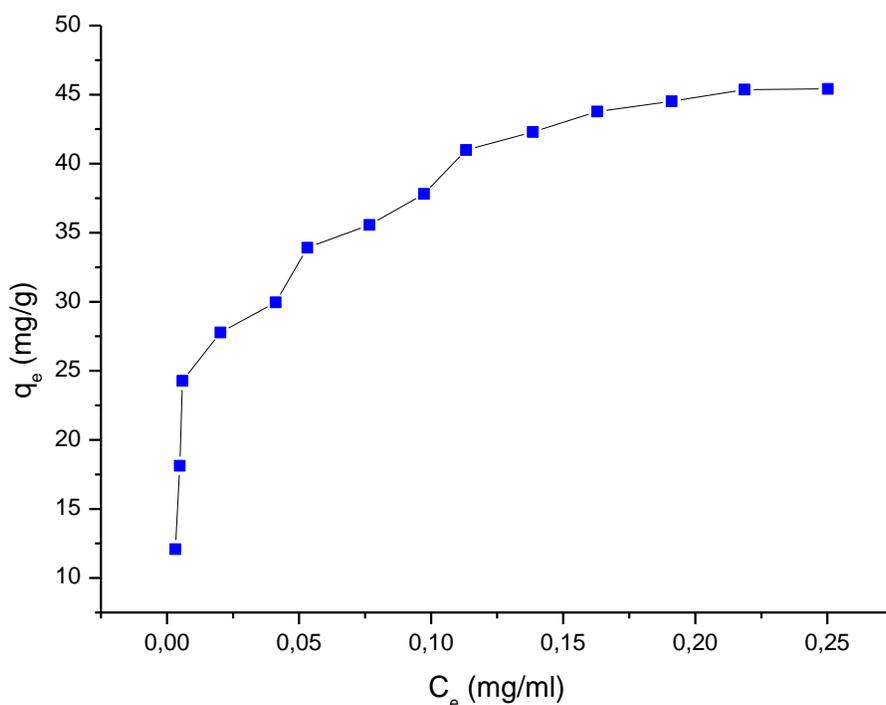


Figure 15 : Isotherme d'adsorption des polyphénols totaux de la solution de sirop de dattes par le charbon actif CA07 ($m_{CA} = 1$ g, $V = 200$ ml, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1$ °C, $N = 600$ tr/min).

II.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Deux modèles simples et très utilisés dans la littérature, ont été utilisés pour décrire mathématiquement les résultats d'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07, à savoir, le modèle de Langmuir [80] et le modèle de Freundlich [81].

➤ Modèle de Langmuir

La figure 16 décrit la linéarisation de l'isotherme d'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07 selon la forme C_e/q_e en fonction de C_e du modèle de Langmuir.

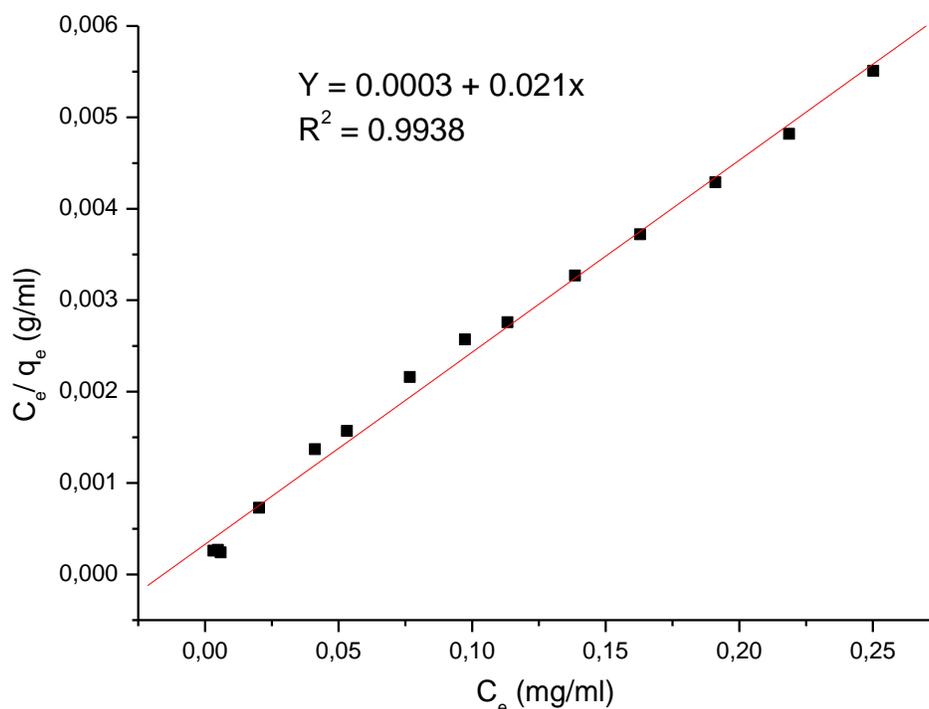


Figure 16 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption des polyphénols totaux de la solution de sirop de dattes par le charbon actif CA07 selon le modèle de Langmuir ($m_{CA} = 1$ g, $V = 200$ ml, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1$ °C, $N = 600$ tr/min).

Tableau 10 : Constantes du modèle d'équilibre de Langmuir pour l'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07, obtenues par régression linéaire :

q_m (mg/g)	47.619
K_L (ml/mg)	70,000
R^2	0.9938

➤ Modèle de Freundlich

La figure 17 décrit la linéarisation de l'isotherme d'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07 selon le modèle de Freundlich :

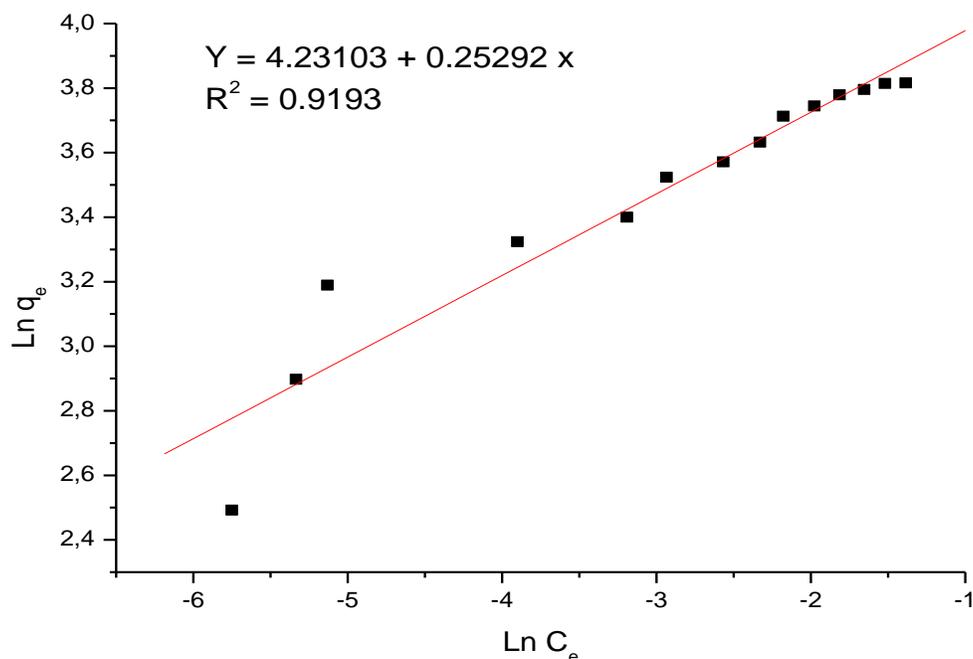


Figure 17 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption des polyphénols totaux de la solution de sirop de dattes par le charbon actif CA07 selon le modèle de Freundlich ($m_{CA} = 1$ g, $V = 200$ ml, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1$ °C, $N = 600$ tr/min).

Tableau 11 : Constantes du modèle d'équilibre de Freundlich pour l'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07, obtenues par régression linéaire :

K_F	68,788
N	0.2529
R^2	0.9193

Les tableaux 10 et 11, ainsi que les figures 16 et 17, montrent les valeurs des paramètres des modèles testés pour décrire les données d'équilibre d'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07, ainsi que les coefficients de régression, R^2 . Il est observé que la valeur de R^2 du modèle de Langmuir est supérieure à celle de Freundlich. Ceci témoigne de l'adéquation du modèle de Langmuir sous la forme C_e/q_e en fonction de C_e , à décrire les données expérimentales d'équilibre du système adsorbant/adsorbat étudié ici, et de son utilisation fréquente dans la littérature.

III. Etude paramétrique de l'adsorption des polyphénols totaux

Une étude de l'effet de différents paramètres influant sur la capacité d'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif élaboré à partir de la coque de noyau d'abricot a été réalisée. Le choix de ces paramètres, était influencé par la facilité de la mise en œuvre à l'échelle industrielle. Cette étude consiste à faire varier un seul paramètre à la fois, tout en gardant les autres fixes. Une fois optimisé, il sera conservé pour les autres tests d'adsorption.

III.1. Effet de la concentration de la solution d'imprégnation d'acide phosphorique

La figure 18, illustre l'effet de la concentration de la solution imprégnation du précurseur par l'acide phosphorique sur la capacité d'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif obtenu. Les concentrations des solutions d'acide phosphoriques étaient comme suit :

10 % (CA01), 20 % (CA02), 30 % (CA03), 40 % (CA04), 50 % (CA05), 60 % (CA06), 70 % (CA07).

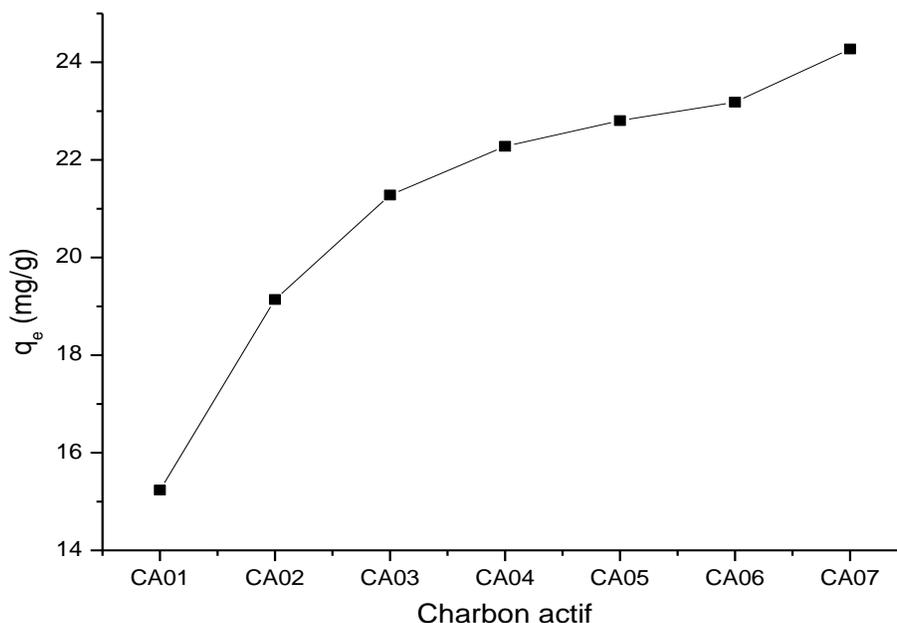


Figure 18 : Effet de la concentration de la solution d'imprégnation d'acide phosphorique sur la capacité d'adsorption du charbon actif. ($C_0 = 0.12727$ mg/ml, $m_{CA} = 1$ g, $V = 200$ ml, granulométrie : < 45 μ m, $T = 21 \pm 1$ °C, $N = 600$ tr/min).

On constate d'après la figure 18, que la capacité d'adsorption maximale obtenue, était par l'imprégnation avec une solution d'acide phosphorique à 70 %.

III.2. Effet de la masse du charbon actif

La figure 19, illustre l'effet de la masse du charbon actif CA07, sur la capacité d'adsorption des polyphénols totaux. Les masses du charbon actif utilisé étaient comme suit :

0.125 g, 0.25 g, 0.5 g, 1 g.

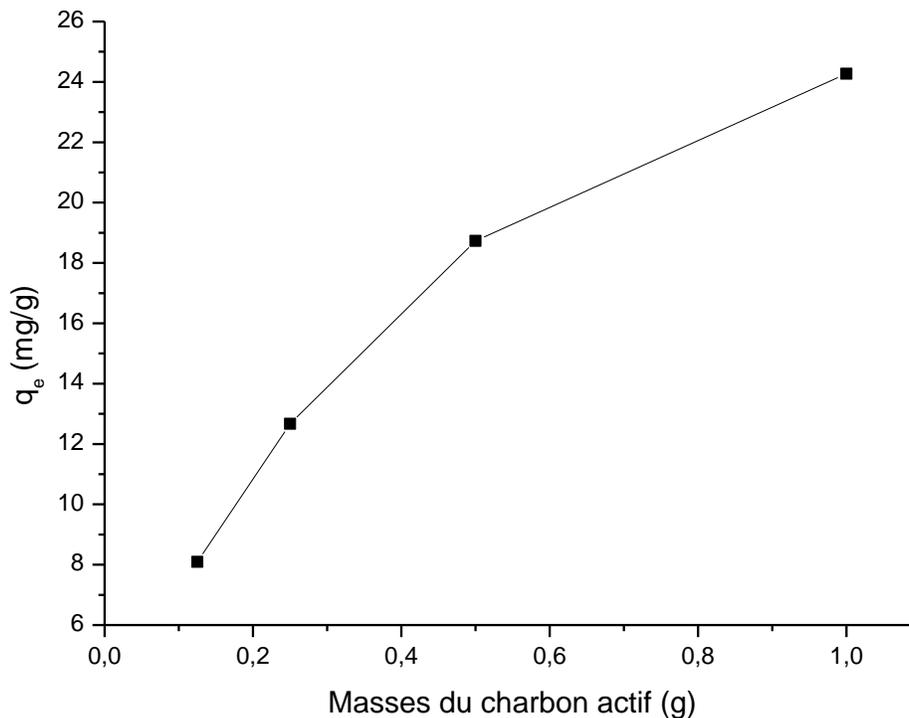


Figure 19 : Effet de la masse du charbon actif CA07 sur la capacité d'adsorption. ($C_0 = 0.12727$ mg/ml, $V = 200$ ml, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $T = 21 \pm 1$ °C, $N = 600$ tr/min).

D'après la figure 19, nous remarquons que la capacité d'adsorption varie dans le même sens que la masse de l'adsorbant. Le maximum d'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07, est observé pour une dose optimale de l'adsorbant de 5 g/L.

III.3. Effet de la granulométrie du charbon actif

La figure 20, illustre l'effet de la granulométrie du charbon actif CA07, sur la capacité d'adsorption des polyphénols totaux. Les granulométries du charbon actif utilisé étaient comme suit :

$g < 45 \mu\text{m}$, $45 \mu\text{m} < g < 100 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m} < g < 150 \mu\text{m}$, $150 \mu\text{m} < g < 200 \mu\text{m}$,
 $200 \mu\text{m} < g < 250 \mu\text{m}$.

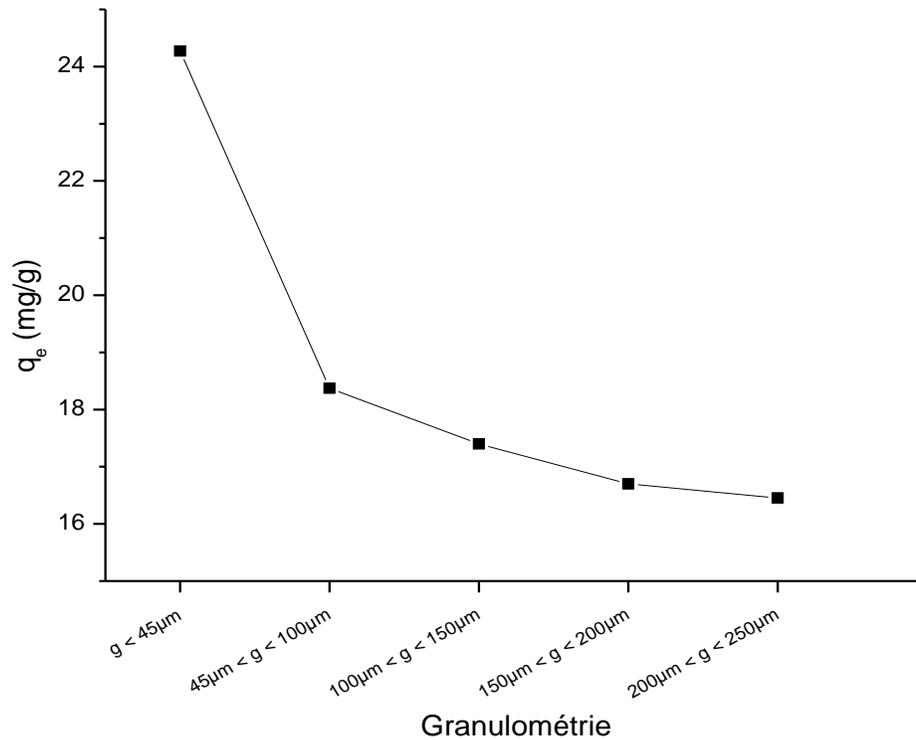


Figure 20 : Effet de granulométrie du charbon actif CA07 sur la capacité d'adsorption. ($C_0 = 0.12727 \text{ mg/ml}$, $m_{CA} = 1 \text{ g}$, $V = 200 \text{ ml}$, $T = 21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $N = 600 \text{ tr/min}$).

D'après la figure 20, nous remarquons que la capacité d'adsorption maximale est obtenue pour la granulométrie se situant en dessous de $45 \mu\text{m}$.

III.4. Effet de la température

La figure 21, illustre l'effet de la température sur la capacité d'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07. Les températures variaient comme suit :

$20 \text{ }^\circ\text{C}$, $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

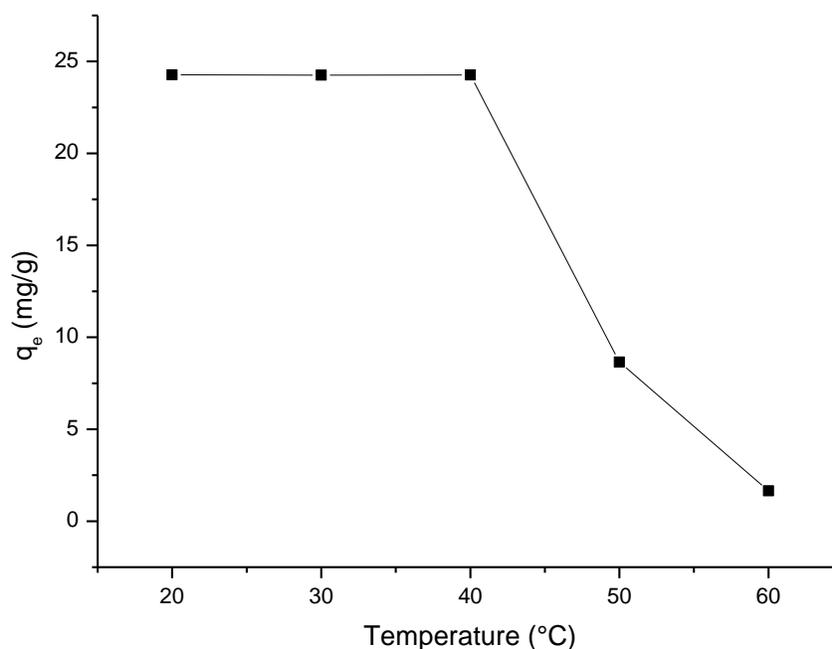


Figure 21 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du charbon actif CA07. ($C_0 = 0.12727$ mg/ml, $m_{CA} = 1$ g, $V = 200$ ml, granulométrie : < 45 μ m, $N = 600$ tr/min).

Nous remarquons, d'après la figure 21, que la capacité d'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif CA07, est favorisée pour une température ≤ 40 °C, et elle maximale à 20 °C. Nous assistons alors à un phénomène de désorption pour les températures supérieures à 40 °C.

IV. Dosage des sucres totaux de la solution décolorée

IV.1. Courbe d'étalonnage

Plusieurs solutions de glucose ont été préparées pour établir la courbe d'étalonnage. Les concentrations de ces solutions, ainsi que la lecture des absorbances correspondantes à 485 nm, sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 12 : Valeurs de l'absorbance en fonction des concentrations en glucose ($\lambda = 485$ nm)

C (g/l)	0	0.009	0.013	0.019	0.024	0.031	0.035	0.039	0.046	0.052
Absorbance	0	0.110	0.136	0.180	0.241	0.292	0.357	0.380	0.502	0.530

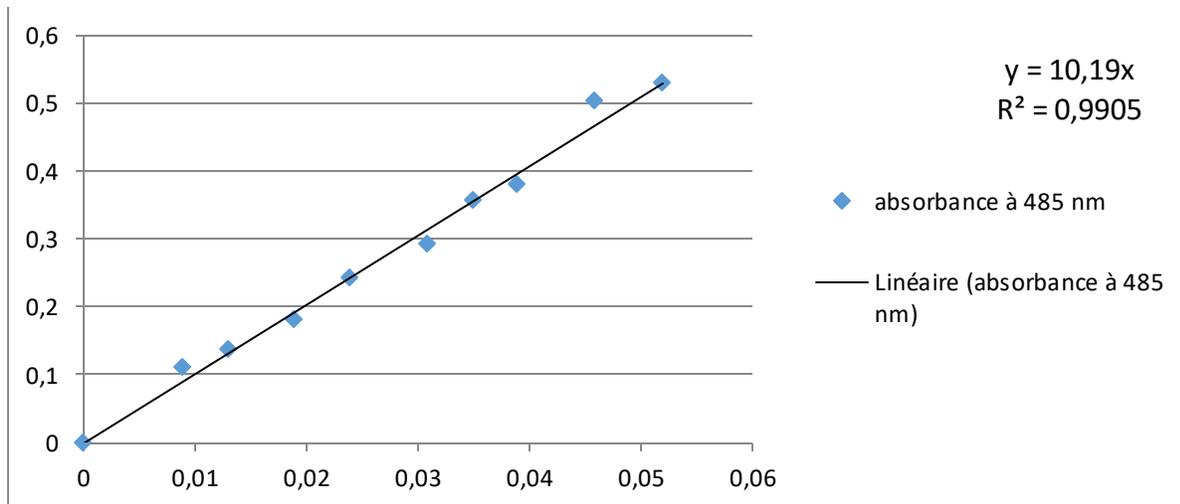


Figure 22 : Courbe d'étalonnage avec le glucose

IV.2. Dosage des sucres totaux

La lecture de l'absorbance à 485 nm, de la solution de sirop de dattes en partant d'une concentration initiale de $C_0 = 0.12727$ mg/ml en polyphénols totaux, avec les conditions : $m_{CA07} = 1$ g, $V = 200$ ml, granulométrie : $< 45 \mu\text{m}$, $N = 600$ tr/min, et $T = 21 \pm 1$ °C, a permis de constater les résultats suivant :

$t = 0$: % sucres totaux = 0.57 %.

$t = t_{eq}$: % sucres totaux = 0.52 %.

Donnant ainsi un taux de perte en sucres totaux de 8.77 %.

Conclusion

Ce travail s'inscrit dans une démarche de valorisation d'un déchet de l'industrie agroalimentaire, par son exploitation pour des applications industrielles.

L'application, consistait en la décoloration de solutions de sirop de dattes, par adsorption des polyphénols totaux, responsables de la coloration des fruits et de leurs extraits, sur charbons actifs élaborés à partir de la coque du noyau d'abricot.

L'approche adoptée, consistait en l'étude de l'influence de certains paramètres, sur la capacité d'adsorption des polyphénols totaux par les charbons élaborés, et vérification de la corrélation existante entre couleur, et concentrations en polyphénols totaux des solutions étudiées.

Le choix des paramètres émanait d'un intérêt d'une gestion et d'une mise en œuvre facile à l'échelle industrielle, et une optimisation des opérations sans sacrifice de la qualité.

Les paramètres étudiés, étaient :

- La concentration de la solution d'imprégnation, dont le choix de l'agent chimique était orienté par une recherche bibliographique ;
- La masse du charbon actif ;
- La granulométrie du charbon actif ;
- La température.

Les résultats expérimentaux obtenus, ont montré que la cinétique d'adsorption des polyphénols totaux par le charbon CA07 qui offrait une meilleure décoloration, s'établissait au bout de 150 min, et que le mécanisme d'adsorption peut être décrit par une cinétique du pseudo-second ordre. Ainsi que, le tracé de l'isotherme d'adsorption montre que le modèle de Langmuir représente parfaitement l'adsorption des polyphénols totaux par ce charbon actif avec une capacité d'adsorption maximale de 47,62 mg/g.

Ainsi, nous avons constaté, que la capacité d'adsorption des polyphénols totaux, croît avec la quantité du charbon actif, sa surface de contact, et la concentration de la solution d'imprégnation par l'agent chimique. Néanmoins, elle est favorisée à faibles températures, et une température supérieure à 40 °C aurait pour effet, le phénomène inverse (désorption).

On peut avancer alors, que l'adsorption des polyphénols totaux par le charbon actif, a été optimisée pour une concentration d'agent chimique de 70 %, 1 g de charbon actif, granulométrie inférieure à 45 µm, et une température proche de 20 °C.

Il est à noter aussi, qu'une parfaite décoloration, non perceptible à l'œil nu, a été obtenue avec une concentration résiduelle en polyphénols totaux de 20,23 mg/ml. Le choix du degré de décoloration

reste alors, tributaire du résultat recherché. L'extrait du fruit ainsi décoloré, pourra ensuite être concentré par des techniques bien spécifiques sans altération de la couleur.

Une comparaison a été effectuée avec un charbon actif commercial utilisé dans l'industrie alimentaire, dans les mêmes conditions optimales. La quantité adsorbée des polyphénols totaux par ce dernier à l'équilibre était de 23,93 mg/g, pour 24.27 mg/g obtenue par adsorption sur le charbon actif CA07.

De ce fait. A travers les résultats obtenus, nous avons pu démontrer la capacité non négligeable du charbon actif élaboré à partir de la coque du noyau d'abricot à décolorer les solutions de sirop de dattes, objet du présent travail ; avec l'espoir, que ce modeste travail, puisse être une initiation pour d'autres travaux de valorisation des coproduits de l'industrie agroalimentaire.

Références bibliographiques

- [1] Legifrance (2020). "Code de l'environnement, article L541-1."
- [2] Arévalo-Pinedo, A. and F. E. X. J. J. o. f. e. Murr (2007). "Influence of pre-treatments on the drying kinetics during vacuum drying of carrot and pumpkin." **80**(1): 152-156.
- [3] Faust, M., et al. (1998). "Origin and dissemination of apricot." **22**: 225-260.
- [4] Vavilov, N. I., et al. (1992). Origin and geography of cultivated plants, Cambridge University Press.
- [5] Mehlenbacher, S. A. J. H. (1990). "Chilling requirements of hazelnut cultivars." **25**(9): 1106f-1106.
- [6] Lichou J., A. A., CTIFL Centre Technique Interprofessionnel des Fruits et Légumes., Paris. (1989). "L'abricotier."
- [7] Bretaudeau, J. J. B. d. h. p. (1963). "Atlas d'arboriculture fruitière."
- [8] Bourgeois, C. F. (2003). Les vitamines dans les industries agroalimentaires, Tec & Doc Lavoisier.
- [9] Rai, I., et al. (2016). "A review on phytochemical, biological screening and importance of Wild Apricot (*Prunus armeniaca* L.)." **16**(1): 1-15.
- [10] Ciqual, A. T. J. C. I. (2012). "Composition nutritionnelle des aliments." **3**(12): 2012.
- [11] Gautier, M. J. T. e. D., Paris (1987). "La culture fruitière, V 1, L'arbre fruitier."
- [12] I.T.A.F (2001). "Plantation de l'abricotier., Brochure de vulgarisation., Imprimerie du 1 mai - Alger.": 24.
- [13] Bahlouli, F., et al. (2008). "Etude des différentes méthodes de séchage d'abricot, point sur les méthodes de séchage traditionnelles dans la région du Hodna, wilaya de M'Sila." **8**: 61-66.
- [14] BIMBENET, J.-J. J. T. d. I. i. A. (1998). "Bases conceptuelles du génie des procédés agroalimentaires." **1**(F1000): F1000. 1001-F1000. 1015.
- [15] Bauman, I., et al. (2005). "Time and speed of fruit drying on batch fluid-beds." **30**(5): 687-698.
- [16] Demir, A. D., et al. (2005). "Modelling the kinetics of textural changes in hazelnuts during roasting." **13**(2): 97-107.
- [17] Suping, W. and N. J. F. I. Wenjuan (2003). "Development of apricot kernel yogurt." **1**: 20-21.
- [18] Femenia, A., et al. (1995). "Chemical composition of bitter and sweet apricot kernels." **43**(2): 356-361.
- [19] Abd El-Aal, M., et al. (1986). "Apricot kernel oil: Characterization, chemical composition and utilization in some baked products." **19**(4): 287-298.
- [20] Cengel Yunus, A. (2002). Heat transfer: a practical approach, Exclusive rights by the McGraw-Hill companies, Inc.

-
- [21] Rieger, M. (2006). *Mark's Fruit Crops*. Athens: University of Georgia.
- [22] Milazzo, S., et al. (2006). "Laetrile treatment for cancer." (2).
- [23] Arbouche, R. (2013). Incorporation du tourteau d'amande d'abricot en substitution au tourteau de soja dans l'alimentation des animaux domestiques, UB1.
- [24] Demirbas, E., et al. (2008). "Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon." **99**(13):5368-5373.
- [25] Mouni, L., et al. (2011). "Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone." **276**(1-3):148-153.
- [26] Petrova, B., et al. (2010). "Removal of aromatic hydrocarbons from water by activated carbon from apricot stones." **165**(1): 258-264.
- [27] Gee, J. and I. J. C. m. c. Johnson (2001). "Polyphenolic compounds: interactions with the gut and implications for human health." **8**(11): 1245-1255.
- [28] Dacosta, Y. (2003). Les phytonutriments bioactifs: 669 références bibliographiques, Ed. Yves Dacosta.
- [29] Bruneton, J. (1995). Pharmacognosy, phytochemistry, medicinal plants, Lavoisier publishing.
- [30] Fardet, A., et al. (2013). Structure des aliments et effets nutritionnels, Editions Quae.
- [31] Macheix, J.-J., et al. (2005). Les composés phénoliques des végétaux: un exemple de métabolites secondaires d'importance économique, PPUR presses polytechniques.
- [32] Chanforan, C. (2010). Stabilité de microconstituants de la tomate (composés phénoliques, caroténoïdes, vitamines C et E) au cours des procédés de transformation: études en systèmes modèles, mise au point d'un modèle stoechio-cinétique et validation pour l'étape unitaire de préparation de sauce tomate, Avignon.
- [33] Guignard, J.-L. (2001). "Botanique systématique moléculaire."
- [34] Erdman Jr, J. W., et al. (2007). "Flavonoids and heart health: proceedings of the ILSI North America flavonoids workshop, May 31–June 1, 2005, Washington, DC." **137**(3): 718S-737S.
- [35] Emerenciano, V. P., et al. (2007). "Self-organizing maps in chemotaxonomic studies of Asteraceae: a classification of tribes using flavonoid data." **18**(5): 891-899.
- [36] Narayana, K. R., et al. (2001). "Bioflavonoids classification, pharmacological, biochemical effects and therapeutic potential." **33**(1): 2-16.
- [37] Fraga, C. G. J. I. I. (2007). "Plant polyphenols: how to translate their in vitro antioxidant actions to in vivo conditions." **59**(4-5): 308-315.
- [38] Munier, P. (1973). "Le palmier-dattier."
- [39] Heller, R., et al. (1989). "Physiologie végétale, Tome 1-Nutrition." **2**: 288-289.

[40] Shahidi, F. and M. J. I. E. L. Naczk, Pennsylvania, USA (1995). "Foods phenolics. Sources, Chemistry, Effects, Application. Tecnmomic, Publishing CO."

[41] Kong, J.-M., et al. (2003). "Analysis and biological activities of anthocyanins." **64**(5):923-933.

[42] Kerio, L., et al. (2012). "Characterization of anthocyanins in Kenyan teas: Extraction and identification." **131**(1): 31-38.

[43] Shipp, J. and E.-S. M. J. T. o. f. s. j. Abdel-Aal (2010). "Food applications and physiological effects of anthocyanins as functional food ingredients." **4**(1).

[44] Bouheroum, M. (2007). "Etude phytochimique des plantes médicinales algériennes."

[45] Sebastià, N., et al. (2012). "A preliminary study of presence of resveratrol in skins and pulps of European and Japanese plum cultivars." **92**(15):3091-3094.

[46] Zamora-Ros, R., et al. (2008). "Concentrations of resveratrol and derivatives in foods and estimation of dietary intake in a Spanish population: European Prospective Investigation into Cancer and Nutrition (EPIC)-Spain cohort." **100**(1): 188-196.

[47] Ribéreau-Gayon, P. (1968). Les Composés phénoliques des végétaux: par Pascal Ribéreau-Gayon, Dunod.

[48] Hopkins, W. G. J. B., 514p (2003). "Physiologie végétale. 2 ème édition. de Boeck." **43**: 193-205.

[49] Bellebcir, L. J. M. d. M., Université Mentouri de Constantine (2008). "Etude des composés phénoliques en tant que marqueurs de biodiversité chez les céréales." **119**.

[50] Lugasi, A. J. A. b. s. (2003). "The role of antioxidant phytonutrients in the prevention of diseases." **47**(1-4):119-125.

[51] Hadi, M. J. T. d. à. l. u. L. P. (2004). "La quercétine et ses dérivés: molécules à caractère pro-oxydant ou capteurs de radicaux libres; études et applications thérapeutiques."

[52] Baydar, N. G., et al. (2013). "Phenolic compounds, antiradical activity and antioxidant capacity of oil-bearing rose (*Rosa damascena* Mill.) extracts." **41**: 375-380.

[53] Nani, A., et al. (2019). "Polyphenols from *Pennisetum glaucum* grains induce MAP kinase phosphorylation and cell cycle arrest in human osteosarcoma cells." **54**:422-432.

[54] Middleton, E., et al. (2000). "The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease, and cancer." **52**(4): 673-751.

[55] Falleh, H., et al. (2013). "Polyphenol content and biological activities of *Mesembryanthemum edule* organs after fractionation." **42**:145-152.

-
- [56] Yeh, C.-C., et al. (2005). "Superoxide anion radical, lipid peroxides and antioxidant status in the blood of patients with breast cancer." **361**(1-2): 104-111.
- [57] Vayalil, P. K. J. C. r. i. f. s. and nutrition (2012). "Date fruits (Phoenix dactylifera Linn): an emerging medicinal food." **52**(3): 249-271.
- [58] Al-Farsi, M., et al. (2005). "Compositional and sensory characteristics of three native sun-dried date (Phoenix dactylifera L.) varieties grown in Oman." **53**(19): 7586-7591.
- [59] Liolios, C., et al. (2009). "Fatty acids, sterols, phenols and antioxidant activity of Phoenix theophrasti fruits growing in Crete, Greece." **64**(1): 52-61.
- [60] Chaira, N., et al. (2009). "Simple phenolic composition, flavonoid contents and antioxidant capacities in water-methanol extracts of Tunisian common date cultivars (Phoenix dactylifera L.)." **60**(sup7): 316-329.
- [61] Daayf, F., et al. (2003). "Elicitation of soluble phenolics in date palm (Phoenix dactylifera) callus by Fusarium oxysporum f. sp. albedinis culture medium." **49**(1): 41-47.
- [62] Ayachi, A., et al. (2009). "Antibacterial activity of some fruits; berries and medicinal herb extracts against poultry strains of Salmonella." **6**(1): 12-15.
- [63] Bokhari, N. A. and K. J. J. o. M. P. R. Perveen (2012). "In vitro inhibition potential of Phoenix dactylifera L. extracts on the growth of pathogenic fungi." **6**(6): 1083-1088.
- [64] Kang, J., et al. (2010). "Systematic study of synergistic and antagonistic effects on adsorption of tetracycline and copper onto a chitosan." **344**(1): 117-125.
- [65] Dambies, L., et al. (2001). "Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy." **177**(2-3): 203-214.
- [66] Shi, Y., et al. (2014). "Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters." **106**: 121-127.
- [67] Salvi, A. M., et al. (2012). "XPS characterization of (copper-based) coloured stains formed on limestone surfaces of outdoor Roman monuments." **6**(2): 1-13.
- [68] Kim, C., et al. (2000). "NEXAFS and XPS characterization of molecular oxygen adsorbed on Ni (100) at 80 K." **459**(1-2): L457-L461.
- [69] Teo, W. E. and S. J. N. Ramakrishna (2006). "A review on electrospinning design and nanofibre assemblies." **17**(14): R89.
- [70] Jansen, R. and H. J. C. Van Bekkum (1995). "XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon." **33**(8): 1021-1027.
- [71] Sidik, R. A. and A. B. J. J. o. E. C. Anderson (2002). "Density functional theory study of O₂ electroreduction when bonded to a Pt dual site." **528**(1-2): 69-76.
- [72] Giles, C., et al. (1960). "786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids." 3973-3993.
- [73] Roy, A. and J. Bhattacharya (2015). Nanotechnology in industrial wastewater treatment, IWA Publishing.

[74] Cecen, F. and O. Aktas (2012). "Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment Integration of Adsorption and Biological Treatment Concluding Remarks and Future Outlook."

[75] Lagergren, S. (1898). "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe."

[76] Ho, Y., et al. (1998). "A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents." **76**(4): 332-340.

[77] Ho, Y.-S. and G. J. W. r. McKay (2000). "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat." **34**(3): 735-742.

[78] Ho, Y.-S. and G. J. P. b. McKay (1999). "Pseudo-second order model for sorption processes." **34**(5): 451-465.

[79] KOLLER, E. J. G. c., l'usine nouvelle, Edition Dunod Paris (2001).

[80] Langmuir, I. J. J. o. t. A. C. s. (1918). "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum." **40**(9): 1361-1403.

[81] Freundlich, H. and H. J. L. Hatfield, London (1926). "Colloid and capillary chemistry, Methuen and Co." 110-114.

[82] Bouziane, N. (2007). "Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre."

[83] Chebira, N. A. S. (2008). "Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales."

[84] Rodríguez-Reinoso, F., et al. (1998). "Textural and chemical characterization of microporous carbons." **76**: 271-294.

[85] Sedira, N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, University of Souk Ahras.

[86] Tadjia, D. (2011). Étude de la préparation d'un charbon actif a partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologi.

[87] Berrima, B. (2015). Etude structurale et chimique de la lignine d'Alfa et sa valorisation comme macromonomère et/ou précurseur du charbon actif, Université de Sfax. Faculté des sciences.

[88] Lillo-Ródenas, M., et al. (2003). "Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism." **41**(2): 267-275.

[89] Grant, T. M., et al. (1990). "Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons." **29**(2): 264-271.

[90] Slasli, M. A. (2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Université de Neuchâtel.

[91] Couderc, G. (2002). Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux, Université de Neuchâtel.

[92] Lautrette, S. (2004). Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O-et N-glycosylation: Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides, Limoges.

[93] Maciá-Agulló, J., et al. (2004). "Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation." **42**(7): 1367-1370.

[94] Hernández-Montoya, V., et al. (2012). "Thermal treatments and activation procedures used in the preparation of activated carbons." 19-36.

[95] Ounas, A., et al. (2009). "Préparation des charbons actifs à partir des déchets de l'industrie oléicole." 393-397.

[96] Hadoun, H. (2010). Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de tiges de dattes.

[97] Folin, O. and V. J. J. o. b. c. Ciocalteu (1927). "On tyrosine and tryptophane determinations in proteins." **73**(2): 627-650.

[98] Ribéreau-Gayon, P. (1968). Les Composés phénoliques des végétaux: par Pascal Ribéreau-Gayon, Dunod.

[99] Chehama, A. and H. J. R. E. R. P. e. V. B. Longo (2001). "Valorisation des sous-produits du palmier dattier en vue de leur utilisation en alimentation du bétail." 59-64.

[100] Dubois, M., et al. (1956). "Colorimetric method for determination of sugars and related substances." **28**(3): 350-356.