

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des sciences de l'ingénieur

Thèse de Doctorat

Présentée par : **TRACHI Mahmoud**

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

Filière : Génie des Procédés

Option : Technologie Alimentaire

**Caractérisation physicochimique des amandes
amères (*Prunus amygdalus*). Possibilité de
valorisation.**

Devant le jury composé de :

Mr NAMOUNE	Hacène	Professeur	Constantine 1	Président
Mr BENAMARA	Salem	Professeur	UMBB	Directeur
Mr KOCEÏR	El Hadj-Ahmed	Professeur	USTHB	Examineur
Mr NOUANI	Abdelouahab	MC/A	UMBB	Examineur

Je dédie ce travail :

Aux deux êtres les plus chers, mon père et ma mère, pour leur amour, leur soutien et leurs sacrifices, en témoignage de ma grande estime et mon amour pour eux..

A mes frères et mes sœurs sans exception...

Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse :

• *Merci à Monsieur **NAMOUNE Hacène**, Professeur à l'I.N.A.T.A.A, université Constantine 1 d'avoir accepté la présidence du Jury, pour sa gentillesse et son amitié.*

• *Egalement, je tiens à remercier Monsieur **NOUANI Abdelouhab**, Maitre de conférences, classe A et Ex-Chef du Département de Technologie Alimentaire, FSI, université de Boumerdès, pour ses aides et son soutien. Qu'il trouve ici l'expression de mes considérations les plus distinguées. Je le remercie également d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

• *Je remercie infiniment Monsieur **KOCEÏR El Hadj-Ahmed**, Professeur à l'université de Beb Ezzouar (USTHB) pour avoir accepté de juger cette thèse.*

*Je tiens à exprimer également mes remerciements à Monsieur **BENAMARA Salem**, Professeur à la faculté des sciences de l'ingénieur, université de Boumerdès. Quoique je dise, les mots ne sauraient exprimer ma profonde gratitude pour avoir suivi et orienter ce travail. Sa disponibilité, sa patience et ses encouragements m'ont beaucoup aidé à surmonter toutes les difficultés. Je le remercie vivement d'avoir dirigé cette thèse.*

▪ *Mes remerciements sont adressés à Mademoiselle **HADERBACHE Latifa.**, maitre-assistant/A, université de Boumerdès, pour son soutien particulier et surtout d'avoir été à côté de nous aux moments délicats...jour des premières inscriptions...*

▪ *Mes remerciements sont aussi à Madame **GOUGAM Hassina** pour ses idées particulières.*

▪ *Je remercie également Madame **BOURFIS Nassima** qui avait contribué en une bonne partie dans cette thèse lors de la préparation de son mémoire de Magistère.*

▪ *Merci à Monsieur **HACHMI Messaoud**, Professeur et Doyen d la faculté FSI, université de Boumerdès, pour ses aides personnelles. Qu'il trouve ici l'expression de mes meilleures considérations.*

▪ *Mes remerciements sont également à Mademoiselle **HAMSSAS Sabrina** maitre assistante-A, université de Boumerdès, pour ses aides particulières.*

▪ *Mes remerciements sont également adressés aux laborantines de recherche LRTA et pour leur gentillesse et leur sympathie.*

▪ *Merci à ma mère, mon père, mes frères et mes sœurs qui ont toujours été derrière ma réussite. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon amour et de mon éternelle reconnaissance pour leur grand soutien et leurs sacrifices.*

Résumé

La présente étude porte principalement sur la caractérisation physicochimique des amandes (*Prunus amygdalus*) amères et leur valorisation. Le matériel végétal utilisé provient d'une plante sauvage poussant dans la région d'Ait-Ouerthilène (Sétif). Dans un premier temps, différentes propriétés physiques (morphologiques, géométriques, gravimétriques et de frottement) ont été déterminées sur la graine entière et sur le noyau et comparées à celles d'une autre variété d'amandes douces (*Prunus dulcis*) cultivées dans la région d'Oued-Zenati (Guelma). L'analyse de variance (ANOVA) a prouvé que globalement, les graines d'amandes sauvages et douces ont des propriétés semblables ($p < 0,05$), les deux variétés n'étant jamais été étudiées avant. D'autre part, il importe de souligner que 74% du poids total de la graine d'amande amère se concentre dans la coquille, ce qui met en évidence l'intérêt à accorder à sa valorisation. Dans notre travail la valorisation consiste en la préparation, par différentes méthodes, d'un adsorbant actif. La coquille a été caractérisée avant et après activation par différentes analyses physicochimiques et sa capacité d'adsorption a été étudiée. Cinq modèles ont été appliqués pour décrire la cinétique d'adsorption : Pseudo-premier-ordre, Pseudo-deuxième-ordre, Elovich, modèle de diffusion et celui de Peleg. Celui-ci, n'a jamais été employé dans l'étude du phénomène d'adsorption. Ce modèle s'est avéré, dans notre cas, le plus adéquat ($R^2 = 0,99$) aussi bien avant qu'après activation. Ces résultats concordent avec ceux obtenus par le modèle de Pseudo-deuxième-ordre. Pour la modélisation des isothermes d'adsorption les modèles de Freundlich, Langmuir et Tempkin ont été vérifiés. Ce dernier a donné les résultats les plus concluants pour l'adsorption par la coquille brute. Après l'activation de cette matière, il semble que le modèle de Freundlich décrit mieux cette adsorption.

Mots clés : adsorption, Ait-Ouerthilène, amande amère, caractérisation, coquille, charbon actif, valorisation.

Abstract

This study focuses on the physicochemical characterization of almond (*Prunus amygdalus*) bitter and their valorization. The plant material used comes from a wild plant that grows in the region of Ait-Ouerthilène (Setif). First, different physical properties (morphological, geometric, gravity and friction) were determined on the whole seed and the kernel and compared with those of another variety of sweet almonds (*Prunus dulcis*) grown in the region Oued-Zenati (Guelma). Analysis of variance (ANOVA) showed that, in general, wild and sweet almond seeds have similar properties ($p < 0.05$), both varieties being never studied before. On the other hand, it is important to note that 74% of the total weight of the bitter almond seed is concentrated in the shell, which highlights the great interest to its valorization. In our work the valorization consists in the preparation, by different methods, an active adsorbent. The obtained shell has been characterized before and after activation using various physicochemical analyses and its adsorption capacity was studied. Five models were applied to describe the adsorption kinetics: Pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, diffusion model and Peleg's one. This last, never was used in the adsorption phenomenon before. This model has proven, in our case, the most appropriate ($R^2 = 0.99$) both before and after activation. These results concord with those obtained by the pseudo-second-order model. For the modeling of adsorption isotherms the Freundlich, Langmuir and Tempkin models were tested. The last presented the most conclusive results for rough shell. After activation, Freundlich model was the more representative of the phenomenon.

Keywords: adsorption, Ait-Ouerthilène, bitter almond, characterization, shell, activated carbon, valorization.

المخلص

تهدف دراستنا هذه أساسا إلى دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للوز (*Prunus amygdalus*) المر و تثمينه. هذا اللوز هو عبارة عن ثمار لشجرة برية تنمو بأعالي جبال منطقة بني ورتيلان (ولاية سطيف) في البداية بعض الخصائص الفيزيائية لحبة اللوز كاملة, و كذا لللب الداخلي تم تعيينها ومقارنتها مع الخصائص المميزة لحبة اللوز الحلو (*Prunus dulcis*). ان تحليل المتغير (ANOVA) اثبت ان للوز المر خصائص متقاربة ($p < 0.05$) على العموم مع اللوز الحلو. النوعين من اللوز لم تتم دراستهما من قبل. تجدر الإشارة إلى ان 74 بالمئة من الوزن الكلي للحبة يعود إلى القوقعة. وهوما يبرز اهمية تثمينها. هذا الأخير يهدف إلى تحضير فحم منشط انطلاقا من هذه القوقعة و بطرق مختلفة. الفحم المحصل عليه كان قد خضع إلى تحاليل فيزيوكيميائية مختلفة كما تم كذلك دراسة قدرته على الامتصاص. لقد تم تطبيق خمسة نماذج من اجل دراسة التحريك الإمتصاصي لهذا المنشط. هم نموذج بولاق, نموذج شبه درجة أولى, شبه درجة ثانية و نموذج الانتشار و كذا نموذج إلفيتش. نشير إلى ان الاول لم يستعمل ابدا في دراسة ظاهرة الامتصاص عن طريق الفحم. زيادة على ذلك, أن هذا النموذج يبدو الاكثر توافقا للنتائج التجريبية و هذا قبل و بعد عملية التنشيط. هذه النتائج تتطابق مع التي وجدت بالنموذج شبه درجة ثانية. بالنسبة الى نمذجة الامتصاص عند التوازن, لقد تم تحقيق نموذج فرنديتتش, نموذج تومبكين و نموذج لونقمير, هذا الأخير اعطى نتائج جد مهمة قبل و بعد التنشيط.

الكلمات الدالة: اللوز المر, تثمين, فحم منشط, تخصيص, بني ورتيلان, قوقعة.

La partie IV de cette thèse a fait l'objet d'une publication dans la revue Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement (BASE).

Lexique

θ : angle dynamique de repos

ε : porosité

α : angle de l'inclinaison de la table.

Φ : sphéricité

φ_b : densité en vrac

φ_t : densité réelle

μ : coefficient de frottement statique

A : acidité titrable (%)

AFNOR: association française de la normalisation

ARE : erreur relative moyenne

BM : bleu de méthylène

C₀ : concentration initiale

Ca : calcium

CA : charbon actif

CAC : coquille activée avec l'acide phosphorique

CAct. : coquille activée

CAL : coquille activée avec la base, hydroxyde de potassium

CB : coquille brute

C_e : concentration d'équilibre

cm : centimètre

Cn : cendres

Cu : Cuivre

D_g : diamètre géométrique

DO : densité optique à une longueur d'onde donnée.

D_p : est le diamètre de la pente

E : épaisseur

g : gramme

G: gravité (unité de vitesse de rotation).

h : hauteur de la pente

H : humidité

HYBRID : fonction d'erreur partielle hybride

K : potassium.

l : largeur

L : longueur

ln : logarithme népérien.

log : logarithme décimal.

m : masse

M₁₀₀₀ : masse de mille graines

Mg : Magnésium

MPSD : Écart type du pourcentage de Marquart

Na : Sodium

Ni : Nickel

Pb : Plomb

R : constante des gaz parfaits (8,3145 J/mol.°K).

R² : Coefficient de corrélation.

RMSE : erreur de la racine des moyennes carrées

S : surface

T : Température de séchage (en °C, ou en °K).

t : temps en min.

tan : tangente

tr/mn : tour par minute

V : volume

XOs : xylooligo-saccharides

Zn : Zinc

Liste des figures

	page
PARTIE I	
Figure I.1 Quelques graines d'amandes amères sauvages originaires des Ait-Ouerthilène (wilaya de Sétif, Algérie)	04
Figure I.2 Site de prélèvement des amandes amères (<i>Prunus amygdalus</i>) analysées dans la présente étude	05
Figure I.3 Dimensions de la graine d'amande: L, longueur ; l, largeur ; E, épaisseur	06
Figure I.4 Fréquence de distribution du poids et dimensions des graines d'amandes amères (A) et leurs noyaux (B)	12
Figure I.5 Fréquence de distribution du poids et dimensions des graines d'amandes douces (A) et leurs noyaux (B)	13
Figure I.6 Comparaison entre le diamètre géométrique (A), la sphéricité (B), la surface (C) et le volume (D) des graines d'amandes et leurs	16
Partie II	
Figure II.1. Préparation préliminaire des graines amandes aux différentes analyses physicochimiques	27
Figure II.2 Réduction du DNSA par les sucres réducteurs	33
Partie III	
Figure III.1 Préparation de la coquille et noyau d'amandes amères	41
Figure III.2 Squelette de base des flavonoïdes	43
Figure III.3 Formes libre et liée du DPPH	45
Figure III.4 Polyphénols totaux (A) et flavonoïdes totaux (B) contenus dans la coquille et noyau d'amandes (<i>Prunus amygdalus</i>) amères et douces	47
Figure III.5 Pouvoir réducteur des extraits phénoliques de la coquille et noyau d'amandes (<i>Prunus amygdalus</i>) amères et douces comparé à celui des acides ascorbique et gallique	49
Figure III.6 Corrélation entre le pouvoir réducteur et la concentration en polyphénols totaux contenus dans l'extrait méthanolique des deux types d'amandes	50
Figure III.7 Pourcentage d'inhibition du peroxyde d'hydrogène par les extraits	

phénoliques de la coquille et noyau d'amandes (<i>Prunus amygdalus</i>) amères et douces comparé à celui des acides ascorbique et gallique	51
Figure III.8 Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux des différents extraits et le pouvoir d'inhibition du peroxyde d'hydrogène	53
Figure III.9. EC ₅₀ caractérisant les différents extraits phénoliques préparés	54

PARTIE IV

Figure VI.1 a- Différentes parties de la graine d'amande, b- Broyat de la coquille d'amande	59
Figure VI.2 Préparation de la coquille pour l'obtention du CA	60
Figure IV.3 Activation de la coquille d'amande avec H ₃ PO ₄ à 85%	61
Figure VI.4 Activation de la coquille d'amande	62
Figure IV.5. Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons «EDX» (A dispersion d'énergie)	65
Figure IV.6 formule développée du BM	66
Figure IV 7. Micrographie de la coquille brute (G*500)	77
Figure IV.8 Micrographie du charbon activé avec H ₃ PO ₄ (G*500)	78
Figure IV.9. Micrographie du charbon activé avec KOH (G*500)	78
Figure IV.10. Spectre IR-TF de la coquille d'amande avant et après son activation	79
Figure IV.11. Thermogramme obtenu par pyrolyse de la coquille d'amande	80
Figure IV.12. Thermogramme obtenu par pyrolyse de la coquille activée avec H ₃ PO ₄ ...	81
Figure IV.13. Thermogramme obtenu par pyrolyse de la coquille activée avec KOH	82
Figure IV.14. Superposition comparative des thermogrammes TDA de la coquille d'amandes brute et activée par différentes méthodes	82
Figure IV.15 Superposition comparative des thermogrammes TG de la coquille d'amandes brute et activée par différentes méthodes	83
Figure IV.16. Effet de diamètre des particules sur la différence moyenne de la concentration avant et après adsorption	84
Figure IV.17 Effet de la vitesse d'agitation sur la différence moyenne de la concentration avant et après adsorption	85
Figure IV.18. Effet de la concentration de l'adsorbant sur la différence moyenne de la concentration avant et après adsorption	85

Figure IV.19 Effet du pH sur la différence moyenne de la concentration avant et après adsorption	85
Figure IV.20. Cinétique d'adsorption du BM par la CB (a) et la CAct (b)	86
Figure IV.21 Comparaison des données expérimentales de la cinétique d'adsorption du BM par la CB avec celles obtenues par différents modèles	87
Figure IV.22 Comparaison des données expérimentales de la cinétique d'adsorption du BM par la CAct. avec celles obtenues par différents modèles	88
Figure IV.23. Corrélation entre les données expérimentales de la cinétique d'adsorption de la CB et celles calculées par les cinq modèles	90
Figure IV.24 Corrélation entre les données expérimentales de la cinétique d'adsorption de la CB et celles calculées par les cinq modèles	91
Figure IV.25 Isothermes d'équilibre d'adsorption du BM par la CB (a) et la CA (b) à 26°C	95
Figure IV.26 Isothermes d'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène par la CB et celui des trois modèles utilisés à 26°C	95
Figure IV.27 Isothermes d'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène par la CAct. et celui des trois modèles utilisés à 26°C	96
Figure IV.28 Corrélation entre les données expérimentales de la coquille brute et celles calculées par les trois modèles	98
Figure IV.29 Corrélation entre les données expérimentales de la coquille activée et celles calculées par les trois modèles	99

Liste des tableaux

PARTIE I

Tableau I.1 Classification des graines d'amandes amères et douces selon la longueur (L), la largeur (l) et l'épaisseur (E)	11
Tableau I.2 Rapports et corrélation entre les différents paramètres de forme et poids des graines entières et leurs noyaux des deux variétés d'amandes amères et douces	14
Tableau I.3 Propriétés gravimétriques des graines entières et leurs noyaux d'amandes amères et celles douces	17
Tableau I.4 Propriétés de frottement des graines entières et leurs noyaux des amandes amères et douces	19

PARTIE II

Tableau II.I Préparation de la gamme étalon pour doser les protéines	32
Tableau II.2 Propriétés chimiques de la coquille et du noyau d'amandes amères (<i>Prunus amygdalus</i>) de la région d'Ait-Ouethilène	35

PARTIE III

Tableau III.1 Préparation de la gamme standard de l'acide gallique	42
Tableau III.2 Gamme étalon pour le dosage des flavonoïdes totaux	43
Tableau III.3 Préparation de la gamme standard de l'acide ascorbique	44

PARTIE IV

Tableau IV.1 Paramètres et niveau d'adsorption	67
Tableau IV.2. Arrangement des paramètres d'adsorption en L_9 (3:4)	67
Tableau IV.3. Coefficient de frottement statique et angle de repos des charbons préparés	74
Tableau IV.4. Densité en vrac, dureté, conductivité et taux de cendres	75
Tableau IV.5. Composition en éléments minéraux de la coquille brute et celle activée par différentes méthodes	76
Tableau IV.6. Arrangement des paramètres dans la table orthogonale L_9 de Taguchi	83
Tableau IV.7. Paramètres cinétiques des différents modèles utilisés (cas de l'adsorption du BM par la CB, à 26°C)	88
Tableau IV.8. Paramètres cinétiques des différents modèles utilisés (cas de	

l'adsorption du BM par la CAct., à 26°C)	89
Tableau IV.9. Comparaison entre les constants de Peleg de l'adsorption du BM par la coquille d'amandes et ceux de l'absorption de l'eau	93
Tableau IV.10. Paramètres des isothermes obtenues par l'adsorption du BM par la CB à 26°C	96
Tableau IV.11. Paramètres des isothermes obtenues par l'adsorption du BM par la CAct. à 26°C	97

TABLE DES MATIERES

Page

Dédicace	i
Remerciement	ii
Résumé	iv
Lexique	vii
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xii
Table des matières	xiii

PARTIE I- CARACTERISATION PHYSIQUE DES GRAINES D'AMANDES

(*Prunus amygdalus*) AMERES

Résumé	01
1. Introduction	01
2. Matériel et méthodes	04
2.1. Présentation des amandes analysées	04
2.2. Détermination des propriétés physiques des graines d'amandes	05
2.2.1. Poids et forme	06
2.2.2. Densité et porosité	07
2.2.3. Diamètre géométrique, sphéricité, surface et volume	08
2.2.4. La masse de mille graines (M_{1000})	08
2.2.5. Coefficient du frottement statique (μ) et angle du repos (θ)	08
2.3. Analyses statistiques	10
3. Résultats et discussion	10
3.1. Morphologie des amandes	10
3.1.1. Distribution de la taille des graines	10
3.1.2. Propriétés géométriques	15
3.2. Propriétés gravimétriques	16
3.3. Propriétés de frottement	18
4. Conclusion	20
Références bibliographiques	21

PARTIE II- CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES GRAINES

(*Prunus amygdalus*) AMERES

Résumé	25
1. Introduction	25
2. Matériel et méthodes	26
2.1. Présentation des échantillons	26
2.2. Préparation de la matière première	26
2.3. Caractérisation physicochimique de la coquille et du noyau d'amandes	27
2.3.1. Détermination de la teneur en eau	28
2.3.2. Détermination de la teneur en cendres	28
2.3.3. Détermination de la teneur en éléments minéraux	29
2.3.4. Détermination du pH	29
2.3.5. Détermination de l'acidité titrable	30
2.3.6. Extraction et dosage des lipides	31
2.3.7. Extraction et dosage des protéines	31
2.3.8. Extraction et dosage des glucides	33
2.3.9. Hydrates de carbone	34
2.4. Analyses statistiques	34
3. Résultats et discussion	35
4. Conclusion	36
Références bibliographiques	37

PARTIE III- ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DES GRAINES D'AMANDES (*Prunus amygdalus*) AMERES

Résumé	39
1. Introduction	39
2. Matériel et méthodes	40
2.1. Présentation des amandes étudiées	40
2.2. Préparation des échantillons	40
2.3. Préparation des extraits phénoliques	41
2.4. Quantification des polyphénols totaux	42

2.5. Quantification des flavonoïdes totaux	42
2.6. Evaluation de l'activité antioxydante	44
2.6.1. Détermination du PR	44
2.6.2. Détermination du pouvoir antiradicalaire par le test au DPPH°	45
2.6.3. Détermination du pouvoir d'inhibition du peroxyde d'hydrogène (PIPH) ...	46
2.6.4. Corrélation entre l'activité antioxydante et les composés phénoliques	46
2.7. Analyses statistiques des données	46
3. Résultats et discussion	47
3.1. Quantification des composés phénoliques	47
3.2. Evaluation de l'activité antioxydante	48
3.2.1. Détermination du pouvoir réducteur (PR)	49
3.2.3. Pouvoir d'inhibition du peroxyde d'hydrogène (PIPH)	51
3.2.5. Réduction du DPPH°	53
4. Conclusion	55
Références bibliographiques	55

PARTIE IV- UTILISATION DE LA COQUILLE D'AMANDES (*Prunus amygdalus*) AMERES COMME ADSORBANT DE BLEU DE METHYLENE

Résumé	58
1. Introduction	58
2. Matériel et méthodes	59
2.1. Présentation de la coquille d'amandes	59
2.2. Préparation de la coquille d'amande	59
2.3. Obtention de charbon actif	60
2.3.1. Carbonisation	60
2.3.2. Activation	60
2.3.2.1. Activation avec l'acide phosphorique	61
2.3.2.2. Activation avec l'hydroxyde de potassium concentré	62
2.3.3. Degré d'activation	63
2.3.4. Rendement du processus	63
2.4. Caractérisation des adsorbants	63
2.4.1. Caractérisation physique	63

2.4.2. Caractérisation physicochimique	63
2.4.2.1. Teneurs en cendres et en éléments minéraux	63
2.4.2.2. Détermination de la conductivité électrique	64
2.4.2.3. Evaluation de la dureté	64
2.4.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage	64
2.4.2.5. Analyse par infrarouge	65
2.4.2.6. Analyse thermique	65
2.4.3. Etude de l'adsorption	66
2.4.3.1. Optimisation de l'adsorption par les adsorbants actifs	66
2.5.3.2. Etude de la cinétique d'adsorption	68
2.5.3.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption	68
2.5.3.4. Détermination de l'équilibre d'adsorption	71
2.5.3.5. Modélisation de l'équilibre d'adsorption	72
2.6. Analyse statistique des résultats	73
2.6.1. Calcul d'erreur: vérification de l'adéquation des modèles	73
3. Résultats et discussion	74
3.1. Caractérisation physicochimique des adsorbants obtenus	74
3.1.1. Analyse par MEB	77
3.1.2. Analyse par infrarouge	79
3.1.3. Analyse thermique	80
3.2. Optimisation des paramètres de l'adsorption	83
3.3. Etude de la cinétique d'adsorption	86
3.3.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption	87
3.3.2. Isothermes d'adsorption	94
4. Conclusion	99
Référence bibliographiques	100
PERSPECTIVES DE L'ETUDE.....	
ANNEXE.....	

Partie I:

CARACTERISATION PHYSIQUE DES GRAINES
D'AMANDES (*Prunus amygdalus*) AMERES

Résumé

En dépit de leur disponibilité, aucun travail scientifique n'a été consacré aux amandes algériennes (*Prunus amygdalus*). Dans la présente étude, des propriétés physiques ont été déterminées pour deux variétés d'amandes : 1) amères (*Prunus amarum*), dites sauvages, provenant de la région d'Ait- Ouarthilène (Sétif) et 2) douces (*Prunus dulcis*), cultivées dans la région d'Oued Zenati (Guelma). Les amandes ont été caractérisées pour leurs graines entières (GE) et leurs noyaux (N). Les propriétés étudiées sont :1) morphologiques telles que les dimensions axiales, le diamètre géométrique, la surface et le volume ; 2) gravimétriques comme la masse de mille graines, les densités réelle et en vrac et 3) de frottement qui sont l'angle de repos et le coefficient de frottement. L'analyse de variance (ANOVA) a montré que les deux variétés sont seulement significativement différentes ($p < 0,05$) par la masse de mille graines, l'angle de repos, le coefficient de frottement statique et le degré de sphéricité. Les propriétés morphologiques des GE étaient de 4g (poids), de 20 millimètres (diamètre), 1300 mm² (surface) et 3000 mm³ (volume), contre 1g, 12mm, 500mm² et 600mm³ respectivement pour leurs noyaux. Les GE et les N ont des valeurs comparables en densité réelle, densité en vrac et porosité qui sont respectivement de 1,01g/ml, de 0,55g/ml et 45%.

1. INTRODUCTION

Avec un goût, une valeur nutritionnelle et une texture distinctifs, les amandes (*Prunus dulcis*) peuvent être considérées comme un des aliments les plus précieux dans le monde (Moore et al., 2007). Leurs applications sont diverses en industrie alimentaire, en pharmaceutique et en cosmétique (Moayedi et al., 2010). Les amandes s'utilisent comme ingrédients dans de nombreux produits alimentaires (Moayedi et al., 2010). D'autre part, leur huile est employée comme crème hydratante de peau, antiride et anti-âge (Jackson,

1992). Les amandes amères sont aussi utilisées dans la production des arômes (**Yada et al., 2011**).

Les amandes, les espèces amères comprises, sont des aliments riches en éléments nutritifs. Elles sont des sources importantes de lipides et de protéines (**Yada et al., 2011**) et leur consommation réduit le risque des maladies cardiovasculaires (**Moayedi et al., 2010**). Cette propriété fonctionnelle est attribuée à l'effet : 1) hypocholestérolémique, lui-même dû à la teneur élevée en fibres diététiques, en stérols et en acides gras monoinsaturés, et : 2) antioxydant de la vitamine E et des sphingolipides (**Moayedi et al., 2010**).

Lors de leur transformation, les amandes peuvent subir différents traitements, allant de la récolte jusqu'au conditionnement et stockage.

De nombreuses études ont été effectuées pour la détermination des propriétés chimiques, thérapeutiques, médicales et aromatiques des amandes. Cependant, un nombre limité de recherches scientifiques est consacré à leurs propriétés physiques qui peuvent considérablement affecter la transformation technologique des graines: relation entre la taille et la force de rupture des noyaux d'amandes (**Kalyoncu, 1990**), effet de l'humidité sur les propriétés physiques des amandes (**Aydin, 2003**), effet du régime d'irrigation, type de fertilisation et année de culture sur les propriétés physiques (**Valverde et al., 2006**), quelques propriétés physiques et modélisation des propriétés dimensionnelles (**Mirzabe et al., 2013**).

Les propriétés physiques sont surtout nécessaires à prendre en compte pour la conception des équipements et des divers processus de traitement (récolte, transport, séchage...) de la matière première (**Sessiz et al., 2007; Solomon et Zewedu, 2009**). Dans le cas contraire, ceci peut donner de nombreux impacts négatifs telle que l'augmentation des pertes de produit (**Kabas et al., 2006**) et l'obtention d'un produit fini de qualité moindre (**Sessiz et al., 2007**).

La taille, la forme et les dimensions sont d'un intérêt particulier pour la classification des graines d'amandes, en particulier le triage, la séparation et le conditionnement (**Cetin, 2007; Solomon et Zewedu, 2009**). Elles sont également importantes dans les processus de germination et d'absorption d'eau (**Firatligil-Durmus et al., 2010**).

La densité réelle joue un rôle irremplaçable dans le procédé de séparation alors que la densité en vrac et la porosité sont importantes dans l'aération et le séchage parce qu'elles affectent la résistance à la circulation d'air dans la masse stockée (**Cetin et al., 2007; Solomen et Zewedu, 2009**). Ces propriétés, ainsi que l'angle de repos et le coefficient de frottement statique sont également utiles dans les opérations de conditionnement et de stockage (**Sessiz et al., 2007; Vanesa et al., 2008**).

Plusieurs propriétés physiques ont été déterminées pour de nombreuses graines, légumes et fruits comme: graines de sorgho (**Mwithiga et Sifuna, 2006**), grains de maïs (*Zeamayssaccharata* Sturt.) (**Coskun et al., 2006**), citron (*Citrus medica*) (**Mirasheh et Mobli, 2007**), orange (var. *Tompson*) (**Sharifi et al., 2007**), graines sauvages de tournesol (**Perez et al., 2007**), berbérís (**Fathollahzadeh et Rajabipour, 2008**), arachide de bambara (*Vigna subterranea* (L.) verdc.) (**Mpotokwane et al., 2008**), cresson (*lepidiumsativum* L.) (**Moser et al., 2009**), graines du Niger (*Guizotia Cass abyssinica.*) (**Solomon et Zewedu, 2009**), fruit de palme à huile (**Akinoso et Raji, 2011**), fruit de kumquat (**Jaliliantabar et al., 2013**),

Le but de cette étude est de participer, par la détermination des propriétés physiques de deux variétés d'amandes algériennes (*Prunus amygdalus*), à la vulgarisation des connaissances au sujet des ressources phylogénétiques locales, s'inscrivant dans une stratégie globale de sauvegarde de la biodiversité. Malgré leur large disponibilité, aucun travail scientifique, y compris les statistiques de production agricole, n'a été, à notre connaissance, consacrée aux amandes algériennes.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1. Présentation des amandes analysées

2.1.1. Amandes amères (aa)

Les amandes amères analysées dans cette étude sont des amandes sauvages appartenant au sous espèce *Prunus amarus* (Figure I.1). Elles ont été prélevées dans la région des Ait-Ouerthilène (wilaya de Sétif, Algérie) (Figure 1.2) au moment de leur récolte en juillet 2010.

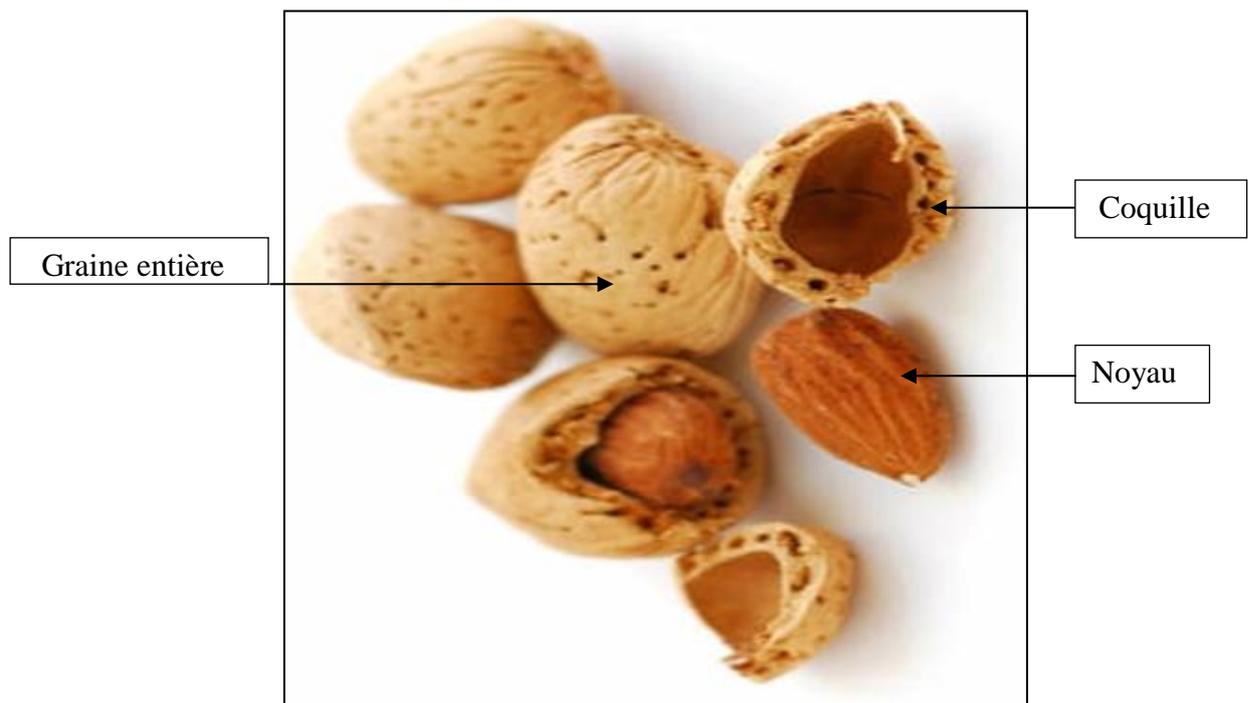


Figure I.1 Quelques graines d'amandes amères sauvages originaires des Ait-Ouerthilène (wilaya de Sétif, Algérie) (photo originale).

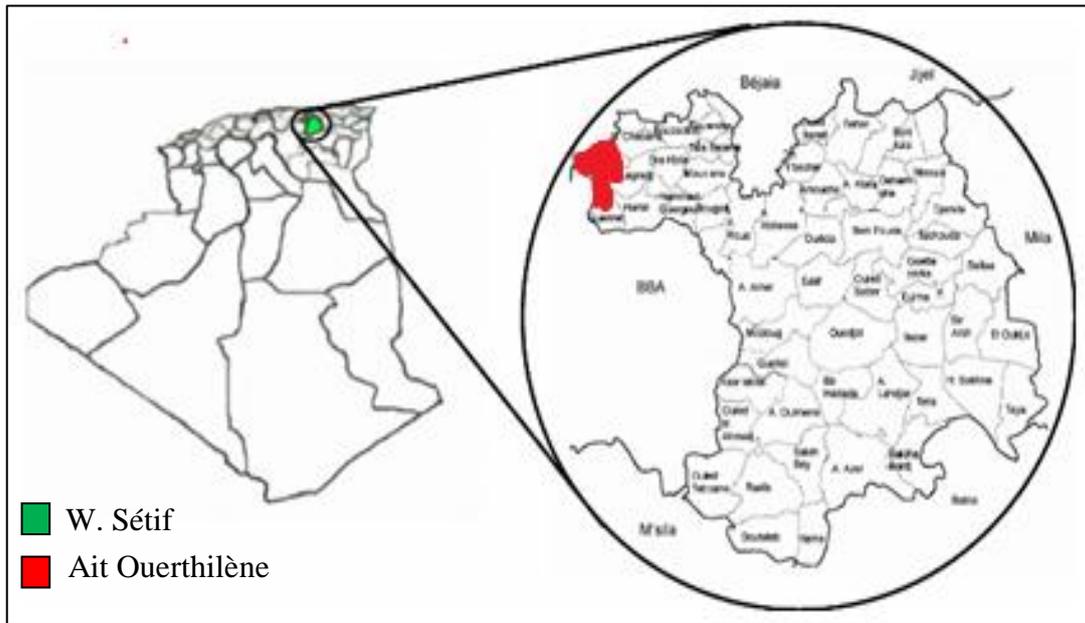


Figure I.2 Site de prélèvement des amandes amères (*Prunus amygdalus*) analysées dans la présente étude.

Il s'agit des fruits issus d'une plante poussant spontanément et en abondance dans la région.

Une fois prélevées, les amandes ont été conditionnées dans des sacs en plastiques et conservées au laboratoire à la température ambiante.

2.1.2. Amandes douces (ad)

A des fins de comparaison, des amandes douces (*Prunus dulcis*) d'origine d'Oued Zenati (W. Guelma) ont été prélevées (pendant la même période de l'année de 2010) et analysées dans les mêmes conditions que celles des amères.

2.2. Détermination des propriétés physiques des graines d'amandes

Les méthodes d'analyses physiques se rapportent aux expériences suivantes:

- Détermination du poids (m) et des indices de forme (Figure 1.3) longueur (L), largeur (l) et épaisseur (E);
- Détermination d'autres paramètres physiques:
 - Densité en vrac (φ_b), densité réelle (φ_t) et porosité (ε);
 - Masse de 1000 graines (M_{1000});
 - Coefficient du frottement statique (μ);
 - Angle dynamique du repos (θ).

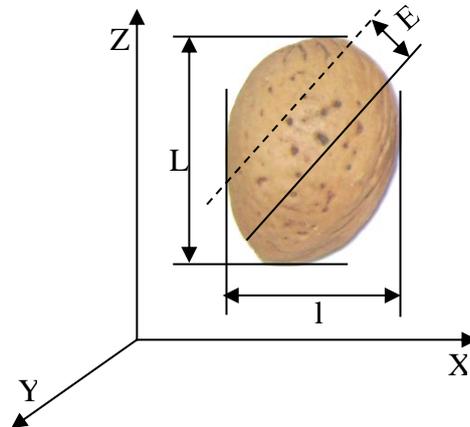


Figure I.3 Dimensions de la graine d'amande: L, longueur ; l, largeur ; E, épaisseur.

2.2.1. Poids et forme

Pour déterminer le poids, la taille et la forme des graines d'amandes, 100 fruits ont été aléatoirement choisis. La masse (en g) de chaque graine avec ou sans coquille est déterminée au moyen d'une balance analytique (KERNALS 220-4N) de 0,001g de précision. Pour chaque graine, ont été mesurées les trois principales dimensions suivantes (en cm): la longueur (L), la largeur (l) et l'épaisseur (E). Pour ce faire, un « pied à coulisse » a été utilisé avec une exactitude de lecture de 0,01 cm.

2.2.2. Densité et porosité

La densité en vrac (φ_b), qui est définie comme étant le rapport de la masse des graines sur leur volume total, a été déterminée en utilisant la méthode du poids (**Singh et Goswami, 1996**).

Un récipient de 1225 ml est d'abord rempli de graines puis pesé. La masse en vrac est calculée sur la base de la masse (m_0) des graines et le volume (v_0) du récipient selon la formule (I.1).

$$\varphi_b = \frac{m_0}{V_0} \quad (I.1)$$

La densité réelle (masse volumique, φ_t), définie comme étant le rapport de la masse (m) des graines de l'échantillon au volume (v) plein occupé par celles-ci, a été déterminée en utilisant la méthode du déplacement du liquide (**Mohsenin, 1980**). Le liquide utilisé est de l'eau distillée. Dix sous-échantillons, chacun contenant 10 graines ont été pris en considération. La lecture rapide, de façon à rendre l'absorption de l'eau par les graines négligeable, est effectuée dans un cylindre gradué contenant 60 ml de liquide (**Ogunjimi et al., 2002**).

La densité réelle est déterminée par l'équation suivante (I.2):

$$\varphi_t = \frac{m}{V} \quad (I.2)$$

La porosité (ε) des graines en vrac, conformément à la définition donnée par **Thompson et Isaacs (1967)** est calculée selon la relation suivante **I.3 (Mohsenin, 1980)** :

$$\varepsilon = \frac{\varphi_t - \varphi_b}{\varphi_t} 100 \quad (I.3)$$

2.2.3. Diamètre géométrique, sphéricité, surface et volume

Le diamètre géométrique (D_g), la sphéricité (Φ) et la surface (S) sont déterminés en utilisant les expressions suivantes (I.4, I.5 et I.6) (Mohsenin, 1980 ; Jain et Bal, 1997) :

$$D_g = \sqrt[3]{L.l.E} \quad (I.4)$$

$$\Phi = \frac{D_g}{L} \quad (I.5)$$

$$S_u = \pi D_g^2 \quad (I.6)$$

Les volumes (V) en (cm^3), d'une seule graine et celui d'un seul noyau ont été déterminés selon la formule suivante (I.7 et I.8) (Jain et Bal, 1997) :

$$V_u = \frac{\pi B^2 L^2}{6(2L - B)} \quad (I.7)$$

où:

$$B = \sqrt{l.E} \quad (I.8)$$

2.2.4. La masse de mille graines (M_{1000})

Afin de déterminer la M_{1000} , quatre sous-échantillons composés chacun de 250 graines ont été aléatoirement tirés du lot d'échantillons puis pesés sur une balance électronique (KERN PLS 2100-2) de précision (0,01g).

Pour obtenir le poids de 1000 graines, la masse moyenne de 250 graines est multiplié par quatre (Al-Mahasneh et Rababah, 2007 ; Coskuner et Karababa, 2007). Pour les amandes décortiquées (noyau), la M_{1000} est mesurée, en comptant 1000 graines.

2.2.5. Coefficient du frottement statique (μ) et angle du repos (θ)

Le coefficient du frottement statique des graines d'amandes est mesuré sur différentes surfaces: fer, verre, aluminium, plastique et contre-plaqué, en utilisant la méthode du plan

incliné. Selon **Nimkar et Chattopadhyay (2001)**, un cylindre (50 mm de diamètre, 50 mm de hauteur) ouvert aux deux extrémités est employé. Le cylindre est placé sur une table (plan) d'inclinaison réglable sans permettre au cylindre de toucher la surface inclinée.

En inclinant la surface (table) au moyen d'une visse de réglage, une pente limite correspondant au début de glissement du cylindre est atteinte. A ce moment, l'angle de l'inclinaison est mesuré, et le coefficient du frottement est calculé comme étant la tangente de l'angle de cette inclinaison spécifique (équation I.9) (**Nimkar et Chattopadhyay, 2001**).

$$\mu = \tan \alpha \quad (\text{I.9})$$

α : Angle de l'inclinaison de la table.

μ : Coefficient du frottement.

Pour déterminer l'angle dynamique du repos, nous avons opté pour la méthode dite de «Vidange». Pour cela, un cylindre ouvert aux deux extrémités, ayant un diamètre de 8cm et une hauteur de 5cm, a été utilisé (**Taser et al., 2005 ; Garnayak et al., 2008**). Le cylindre rempli de graines d'amandes (celles non décortiquées, puis celles décortiquées) a été placé sur une surface en papier. Le tout (cylindre + graines) a été ensuite soulevé soigneusement; comme conséquence, les graines d'amandes coulent vers le bas pour former une pente normale.

L'angle dynamique du repos est calculé à partir de la hauteur et du diamètre de la pente formée par la distribution des graines après la levée du cylindre selon la relation suivante (I.10) (**Taser et al., 2005 ; Garnayak et al., 2008**) :

$$\theta = \tan^{-1} 2 \frac{h}{D_p} \quad (\text{I.10})$$

Avec:

θ : angle dynamique du repos; h: hauteur de la pente; D_p : diamètre de la pente.

2.3. Analyses statistiques

Les analyses statistiques descriptives ont été effectuées en utilisant le Microsoft EXcel 2010. La signification de la différence entre les moyennes a été évaluée par analyse de la variance (ANOVA) selon le test de Tukey (HSD) à un niveau de probabilité de $p < 0,05$, au moyen de XL-STAT-2009.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Morphologie des amandes

3.1.1. Distribution de la taille des graines

La distribution des dimensions axiales des graines d'amandes et leurs noyaux est présentée dans le tableau I.1. Basée sur la longueur, la largeur ou l'épaisseur, la majorité des graines ou des noyaux sont de taille moyenne. Pour les graines entières d'amandes douces, 71% de longueur sont situés entre 26,83 et 35,84mm, 66 % de largeur sont entre 17,85 et 21,72mm, et 79 % d'épaisseur se trouvent entre 13,51 et 17,22. Tandis que pour les graines entières d'amandes amères, 70 % de longueur sont entre 25,37et 30,04mm, 63% de largeur se situent entre 19,22 et 24,29mm et 70 % de l'épaisseur se trouvent entre 12,95 et 15,66mm. En ce qui concerne les noyaux, 76% de la longueur, respectivement, des noyaux des amandes douces et ceux des amères se situent dans l'intervalle de 20,35 à 26,0mm et de 19,18 à 22,29 mm, alors que 88% et 70% de leur largeur se situent respectivement dans la gamme 11,18 à 15,31 mm et 10,92 à 13,75mm. Tandis que 83 et 73 % de l'épaisseur se trouvent dans l'intervalle 5,35-8,27 et 6,03-8,87 mm, respectivement pour les noyaux doux et les noyaux amers.

Tableau I.1 Classification des graines d'amandes amères et douces selon la longueur (L), la largeur (l) et l'épaisseur (E)^A.

	Catégorie de taille				Moyenne ^B
	Non classifiée	petite	moyenne	Grande	
Longueur (L, mm)*					
GE-ad	23,9-43,2 (100)	23,9-26-83 (8)	26,83-35,84 (71)	35,84-43,2 (21)	31,34±4,5 ^a
GE-aa	22,40-34,4 (100)	22,40-25,37 (12)	25,37-30,04 (70)	30,04-34,4 (18)	27,71±2,33 ^b
N-ad	17,2-31,4 (100)	17,2-20,35 (7)	20,35-26,0 (76)	26,0-31,4 (17)	23,17±2,82 ^c
N-aa	16,40-25,9 (100)	16,40-19,18 (6)	19,18-22,29 (76)	22,29-25,90 (18)	20,74±1,55 ^d
Largeur (l, mm)					
GE-ad	16,6-29,7 (100)	16,6-19,22 (22)	19,22-24,29 (63)	24,29-29,7 (15)	21,75±2,53 ^b
GE-aa	15,10-25,1 (100)	15,10-17,85 (6)	17,85-21,72 (66)	21,72-25,10 (28)	19,78±1,93 ^a
N-ad	4,0-22,5 (100)	4,0-11,18 (1)	11,18-15,31 (88)	15,31-22,5 (11)	13,25±2,06 ^c
N-aa	9,10-15,3 (100)	9,10-10,92 (9)	10,92-13,75 (70)	13,75-15,30 (21)	12,34±1,41 ^d
Epaisseur (E, mm)					
GE-ad	11,8-20,8 (100)	11,8-13,51 (6)	13,51-17,22 (79)	17,22 -20,8 (15)	15,37±1,85 ^b
GE-aa	11,2-18,2 (100)	11,20-12,95 (10)	12,95-15,66 (70)	15,66-18,20 (20)	14,13±1,35 ^a
N-ad	3,0-11,1 (100)	3,0-5,35 (5)	5,35-8,27 (83)	8,27-11,10 (12)	6,81±1,46 ^c
N-aa	2,65-12,28 (100)	2,65-6,03 (4)	6,03-8,87 (73)	8,87-12,28 (23)	7,45±1,41 ^d

^Agamme et fréquence (%), entre les parenthèses, de distribution de la taille. ^Bmoyenne ±écart type. Les différents indices supérieurs dans la colonne montrent la différence significative ($p < 0,05$). * GE : graine entière; N : noyau; aa : amande amère ; ad : amande douce.

Selon le test de Tukey ($p < 0,05$), globalement, les amandes douces (graines entières ou noyaux) sont plus longues, plus larges et plus épaisses que celles d'amandes amères (graines entières ou noyaux).

Les courbes de distribution des fréquences de la longueur, de la largeur, de l'épaisseur et de la masse de ces graines sont présentées dans la Figure 1.4. Possédant des pics élevés, ces courbes étroites indiquent que les graines et les noyaux ont des dimensions et des masses variant autour de leurs valeurs moyennes. Elles présentent donc une tendance vers une distribution normale.

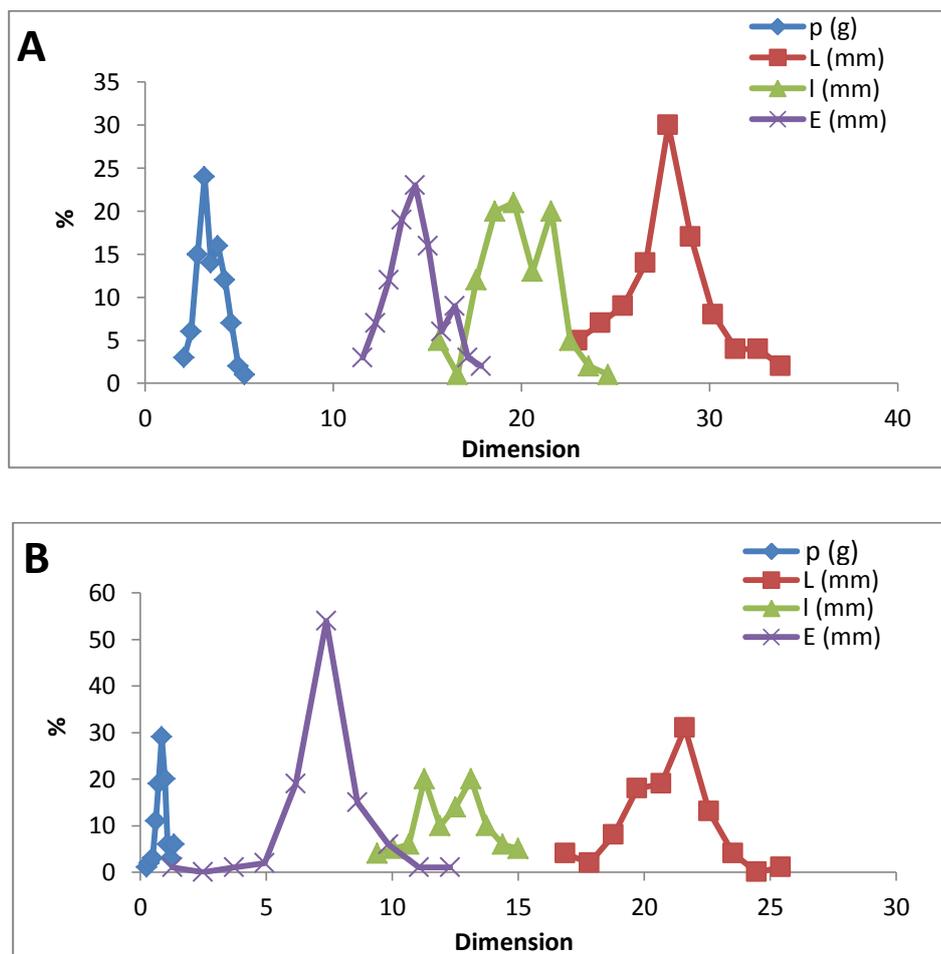


Figure I.4 Fréquence de distribution du poids et dimensions des graines d'amandes amères (A) et leurs noyaux (B).

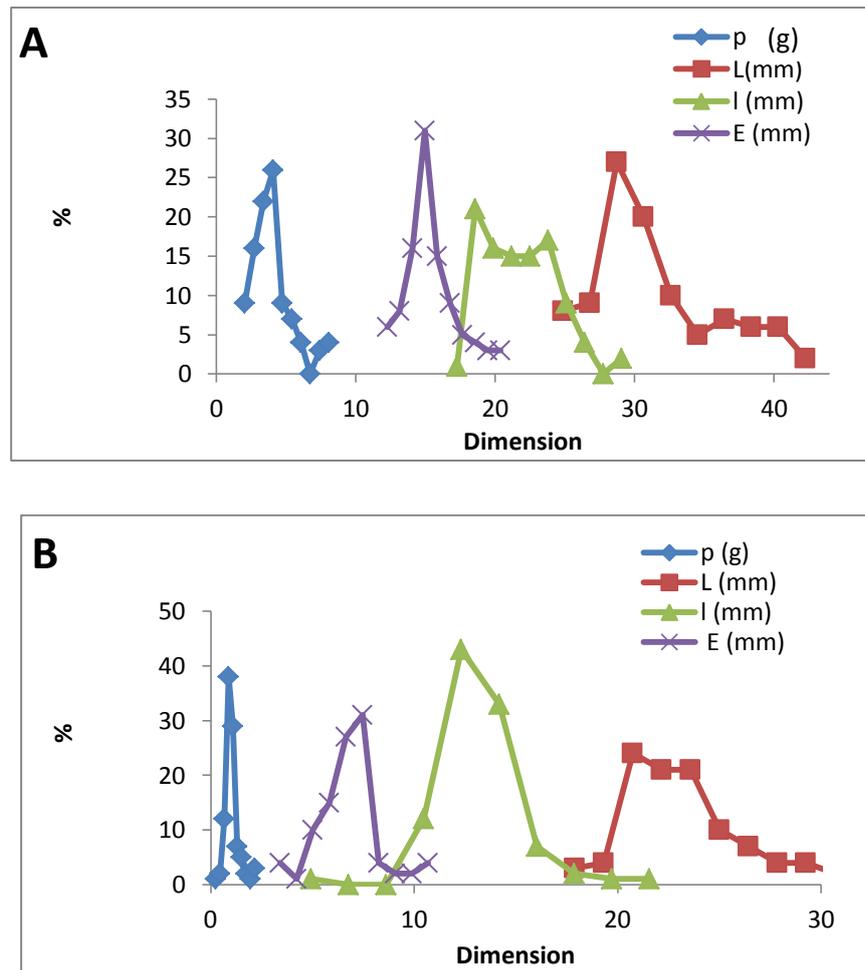


Figure I.5 Fréquence de distribution du poids et dimensions des graines d'amandes douces (A) et leurs noyaux (B).

Les rapports entre les dimensions caractéristiques d'une graine peuvent jouer un rôle important dans la définition et la précision de sa forme. Le Tableau I.2 regroupe les rapports et les corrélations entre la longueur d'une part et la largeur, l'épaisseur et le diamètre géométrique d'autre part. Afin de relier la masse des graines et des noyaux à leurs dimensions, le rapport entre la longueur et le poids est également calculé. Les résultats obtenus sont présentés dans le même tableau (Tableau I.2). Aussi bien pour les graines entières que pour les noyaux, les rapports obtenus entre les trois dimensions (L/l, L/E et l/E) sont inférieures à 1. De ce fait, les graines et les noyaux sont de forme allongée que large et

qu'épaisse. Le diamètre géométrique inférieur à la longueur est une indication de la forme non sphérique des graines et noyaux, et une confirmation de leur allongement.

Les expressions suivantes peuvent être employées pour décrire les rapports entre les dimensions elles-mêmes d'une part, et d'autre part entre la masse et les dimensions:

- GE-ad : $L=1,44l=2,039E=7,805P$;
- GE-aa : $L=1,386l=1,917E=7,876P$;
- N- ad : $1,79l=3,58E =24,67P$;
- N-aa : $L=1,69l=3,11E = 25,95P$.

Notons qu'en général, des faibles corrélations ($R^2 < 0,53$) sont trouvées entre les différentes dimensions des graines ; de même pour les noyaux.

Les caractéristiques dimensionnelles des graines et des noyaux sont utiles dans les différents procédés de séparation et de triage.

Tableau I.2 Rapports et corrélation entre les différents paramètres de forme et poids des graines entières et leurs noyaux des deux variétés d'amandes amères et douces^A.

	GE-ad		N-ad		GE-aa		N-aa	
	R	R ²	R	R ²	R	R ²	R	R ²
L/P	7,8059	0,5302	24,67	0,027	7,8766	0,1259	25,95	0,0096
L/E	2,0391	0,2158	3,58	0,074	1,9171	0,0107	3,11	0,0033
L/l	1,4405	0,2777	1,79	0,010	1,3866	0,0490	1,69	0,0032
l/E	1,4154	0,4106	2,02	0,046	1,3825	0,4291	1,86	0,0042
L/ D	1,4200	0,069	1,88	0,019	1,69	0,0002	1,39	0,0050

^AGE : graine entière ; N : noyau ; aa : amande amère ; ad : amande douce. R : rapport des dimensions ; R² : coefficient de corrélation entre les rapports.

3.1.2. Propriétés géométriques

Les propriétés géométriques des graines entières d'amandes et de leurs noyaux sont présentées dans la figure I.6.

Il est à noter que les graines entières occupent une surface et un volume, respectivement, de trois et six fois plus élevés que ceux qui sont occupés par les noyaux. Ainsi, la décortication peut être très utile car elle permet de libérer un espace considérable qui peut être, à son tour, pris en compte, notamment dans le conditionnement, le stockage ou autres traitements de transformation.

En outre, à l'exception de la sphéricité, les graines d'amandes douces ne diffèrent pas de manière significative ($P < 0,05$) de celles amères. Elles sont plus sphériques que ces dernières. Néanmoins, il n'y a pas de différence significative ($p < 0,05$) entre les noyaux pour cette propriété.

La sphéricité est importante dans la conception du dispositif de transport, des distributeurs et d'autres équipements de stockage. En particulier, une sphéricité élevée des graines leur permet de rouler plutôt que de glisser pendant le processus de transport (Mpotokwane et al., 2008).

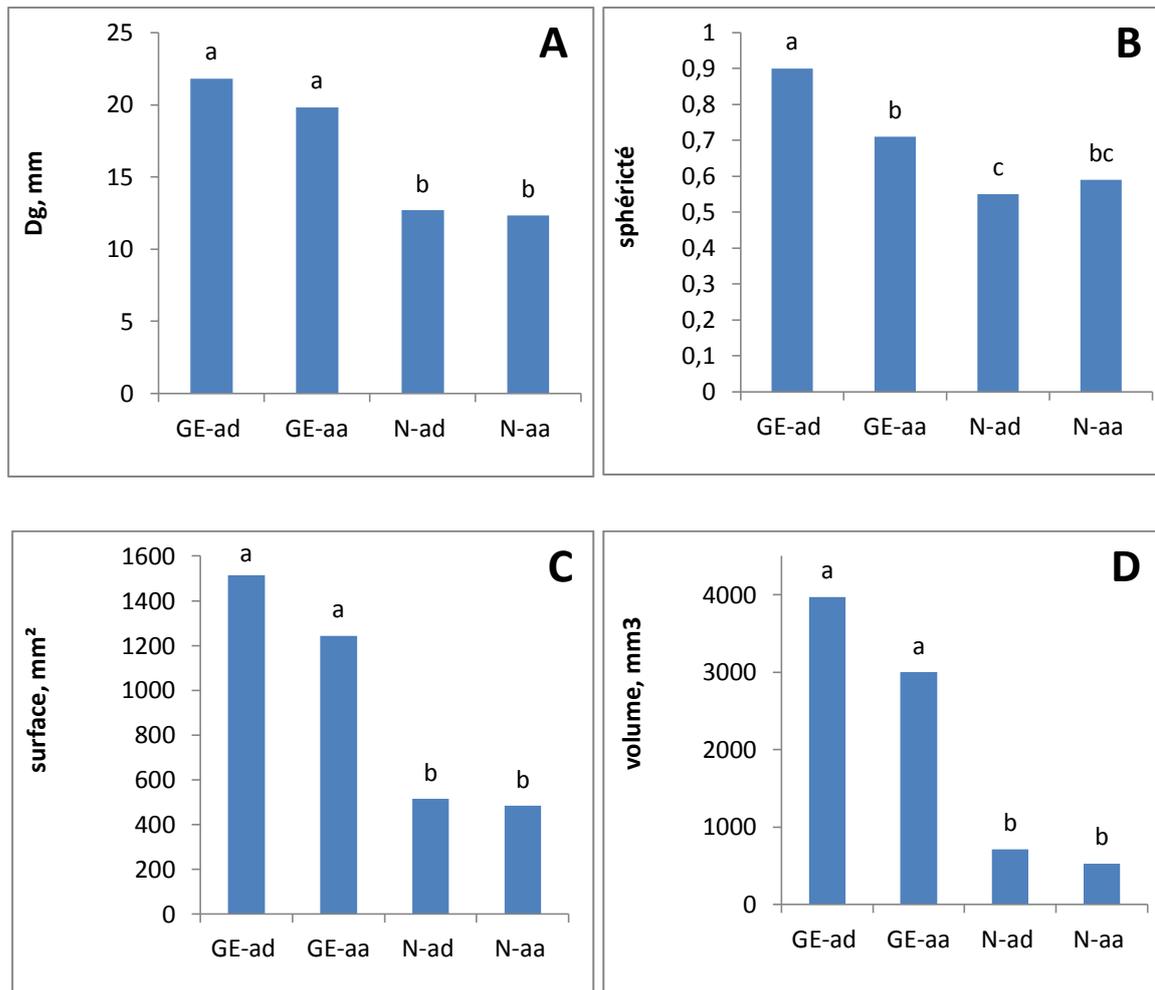


Figure I.6 Comparaison entre le diamètre géométrique (A), la sphéricité (B), la surface (C) et le volume (D) des graines d'amandes et leurs noyaux (GE : graine entière ; N : noyau ; aa : amande amère ; ad : amande douce).

3.2. Propriétés gravimétriques

Les résultats concernant les propriétés gravimétriques sont présentés dans le Tableau I.3. Il semble que les deux espèces ont des valeurs comparables, de densité réelle et de porosité. En particulier, la masse volumique apparente est un paramètre important car il détermine la capacité du stockage et du système de conditionnement (Sessiz et al., 2007).

Basé sur les deux autres paramètres (M et M_{1000}), le GE-ad sont plus lourdes que GE-aa ($P < 0,05$). Il convient de rappeler que la M_{1000} est utile pour déterminer le diamètre efficace

qui peut être utilisée dans l'estimation du volume théorique de la graine (**Ogunjimi et al., 2002**).

Les graines entières et leurs noyaux sont légèrement plus denses que l'eau (1g/ml), dans laquelle ils peuvent donc être immergés. Cette propriété est largement exploitée comme opération unitaire de séparation.

Les graines d'amande et leurs noyaux possèdent une porosité importante (voisinage de 50%) ce qui signifie que près de la moitié de la charge est vide. Cela est utile bien évidemment dans le procédé d'aération et de séchage des graines, puisque la porosité affecte la résistance de l'écoulement de l'air à travers la masse des graines (**Solomon et al., 2009 ; Cetin et al., 2007**).

Tableau I.3 Propriétés gravimétriques des graines entières et leurs noyaux d'amandes amères et douces ^{A,B}.

	Poids (P, g)	Masse de 1000 graines (M ₁₀₀₀ , g)	Densité en vrac (ρ_b , g/ml)	Densité réelle (ρ_t ,g/ml)	Porosité ϵ (%)
GE-ad	4,01±1,41 ^a	3828±0,84 ^a	0,55±0,013 ^a	1,013±0,11 ^a	45,706±1,08 ^a
GE-aa	3,48±0,68 ^a	3447,2±0,76 ^b	0,575±0,005 ^a	1,015±0,016 ^a	43,349±1,27 ^a
N-ad	1,04±0,33 ^b	993±1,89 ^c	0,59±0,02 ^a	1,02±0,031 ^a	42,156±0,92 ^a
N-aa	0,85±0,21 ^b	961,0±1,93 ^d	0,56±0,015 ^a	1,028±0,176 ^a	45,525±1,44 ^a

^AGE :graine entière ;N : noyau ;aa : amande amère ; ad :amande douce.

^B Les indices supérieurs dans la colonne montrent la différence significative ($p < 0,05$) entre les graines entières et les noyaux.

La densité en vrac est un paramètre important car il détermine la capacité de stockage et peut affecter le système de conditionnement des graines (**Sessiz et al., 2007**).

Le poids des graines entières (≈ 4 g) est presque 4 fois plus élevé que leurs noyaux (≈ 1 g), ce qui signifie qu'environ 75% du poids total de graines entières sont des coquilles. Ainsi, le processus de décorticage permet une utilisation plus efficace de transport. En outre, compte tenu de leur poids élevé et leur nature de ligno-cellulosique, les coquilles sont susceptibles de constituer une matière de déchets intéressante à être valorisée, pour la production de charbon actif par exemple.

3.3. Propriétés de frottement

L'estimation des propriétés de frottement, dont le coefficient de frottement statique sur différentes surfaces et angle de repos, liée aux graines d'amandes et leurs noyaux est donnée dans le Tableau I.4.

Comme on peut le voir, les amandes douces présentent toujours les valeurs, de l'angle de repos, les plus élevées que les graines et les noyaux d'amandes amères.

A partir des données expérimentales, il est clair de constater que l'angle de repos est considérablement affecté par la nature de la surface et la forme des graines. La surface lisses des graines leur permet de glisser facilement sur elles-mêmes, ce qui donne un petit angle de repos (**Vanesa et al., 2008**).

Le coefficient de frottement statique varie de 0,293 (plastique) à 0,721 (contreplaqué) selon la nature de la surface-support, mais aussi en fonction de la surface des graines frottées.

En général et en valeur absolue, le frottement sur le verre et le plastique donne les valeurs les plus faibles.

Tableau I.4 Propriétés de frottement des graines entières et leurs noyaux des amandes amères et douces^{A, B}.

	Angle de repos (θ , °)	Coefficient de frottement statique (μ)				
		Aluminium	Plastique	verre	acier	contreplaqué
GE-ad	27,09±1,84 ^a	0,456±0,01 ^{ab}	0,281±0,019 ^a	0,262±0,011 ^a	0,54±0,35 ^a	0,466±0,037 ^a
GE-aa	19,64 ±1,67 ^b	0,420±0,022 ^a	0,330±0,030 ^a	0,429±0,021 ^b	0,439±0,023 ^a	0,446±0,032 ^a
N-ad	33,11±1 ^c	0,431±0,012 ^a	0,293±0,005 ^a	0,394±0,02 ^b	0,586±0,059 ^a	0,721±0,03 ^b
N-aa	15,06 ± 2,16 ^b	0,518±0,031 ^b	0,338±0,009 ^a	0,496±0,025 ^c	0,498±0,027 ^a	0,680±0,041 ^b

^AGE : graine entière ; N : noyau ;aa : amande amère ; ad : amande douce.

^B Les indices supérieurs dans la colonne montrent la différence significative ($p < 0,05$) entre les graines entières et les noyaux.

Sur le verre, les coefficients de frottement de GE-aa sont plus de 1,5 fois plus élevés que celui des GE-ad ($p < 0,05$). En même temps, sur cette surface et sur l'aluminium, le coefficient de frottement de N-aa est supérieure à celui de N-ad ($p < 0,05$). D'autre part, il n'y a pas de différence significative ($p < 0,05$) entre les valeurs trouvées pour les noyaux des deux espèces d'amandes dans le cas de toutes les autres surfaces. En outre, la dernière observation peut être déclarée sur les graines entières et leurs noyaux quand la friction est contre l'acier ou le plastique. La classification de ce paramètre en fonction de la nature de la surface d'écoulement peut être présentée comme suit:

- 1)- pour les GE-ad: acier <contreplaqué <aluminium <plastique <verre;
- 2)- pour les GE-aa: contreplaqué <acier <verre <aluminium <plastique;
- 3) –pour les N-ad: contreplaqué <acier <aluminium <verre <plastique
- 4) –pour les N-aa: contreplaqué <aluminium<acier<verre<plastique.

Il est important de noter que l'angle de repos et le coefficient de frottement sont importants dans la conception des équipements, particulièrement, du système du stockage et du transport des graines (Mpotokwane et al, 2008;. Cetin, 2007;. Kabas et al, 2006).

4. CONCLUSION

L'étude expérimentale a prouvé que généralement, les graines d'amandes sauvages et douces ont des propriétés semblables. Les deux variétés sont significativement différentes ($p < 0.05$) seulement par la masses de mille graines, le degré de sphéricité, l'angle de repos et le coefficient de frottement statique contre le verre. Excepté la sphéricité, leurs noyaux sont également différents par ces mêmes paramètres. En outre, les dimensions axiales (longueur, largeur et épaisseur) des graines et de leurs noyaux sont statistiquement différentes, leurs courbes de distributions montrant une tendance de distribution normale. D' autre part, la densité réelle, la densité en vrac et la porosité sont comparables pour les graines et leurs noyaux.

Globalement, les amandes sauvages abondantes dans la localité d'Ait-Ouerthilene (région de Setif) ont une morphologie équivalente à celle des amandes douces cultivées dans la région d'Oued-Zenati (Guelma), les deux variétés n'étant jamais été étudiées avant.

Les résultats obtenus peuvent avoir un impact décisif sur la récolte, le transport, le stockage et d'autres traitements technologiques des graines ce qui peut, sans doute, favoriser le potentiel de valorisation des amandes, les espèces sauvages en particulier.

Références bibliographiques

- Al-Mahasneh M.A. and Rababah T.M., 2007.** Effect of moisture content on some physical properties of green wheat. *J. Food Eng.*, 79, 1467-1473.
- Akinoso R. and Raji A.O., 2011.** Physical properties of fruit, nut and kernel of oil palm. *Int. Agrophys.*, 25, 85-88.
- Aydin C., 2003.** Physical properties of almond nut and kernel. *J. Food Eng.*, 60(3), 315-320.
- Cetin M., 2007.** Physical properties of barbunia bean (*Phaseolus vulgaris* L. cv. 'Barbunia') seed. *J. Food Eng.*, 80, 353-358.
- Coskun M. B., Yalçın I. and Özarıslan C., 2006.** Physical properties of sweet corn seed (*Zea mays saccharata* Sturt.). *J. Food Eng.*, 74, 523-528.
- Coskuner Y. and Karababa E., 2007.** Physical properties of coriander seeds (*Coriandrum sativum* L.). *J. Food Eng.*, 80, 408-416.
- Fathollahzadeh H. and Rajabipour A., 2008.** Some mechanical properties of barberry. *Int. Agrophysics*, 22, 299-302.
- Fıratlıgil-Durmus E., Šarka E., Bubnik Z., Schejbal M. and Kadlec P., 2010.** Size properties of legume seeds of different varieties using image analysis. *J. Food Eng.*, 99, 445-451.
- Garnayak D.K., Pradhan R.C., Naik S.N. and Bhatnagar N., 2008.** Moisture-dependent physical properties of jatropha seed (*Jatropha curcas* L.). *Ind. Crops Prod.*, 27, 123-129.
- Jain R. K. and Bal S., 1997.** Properties of pearl millet. *J. Agr. Eng. Res.*, 66(2), 85-91.
- Jaliliantabar F., Lorestani A.N. and Gholami R., 2013.** Physical properties of kumquat fruit. *Int. Agrophysics*, 27, 107-109.

- Jackson E.M., 1992.** Facial moisturizers and wrinkles. *Dermatol. Nurs.*, 4(3), 205-207.
- Kabas O., Ozmerzi A., Akinci I., 2006.** Physical properties of cactus pear (*Opuntia ficus india* L.) grown wild in Turkey. *J. Food Eng.*, 73, 198-202.
- Kalyoncu I. H., 1990.** A selection study on determining important characteristics of almond trees in Turkey, Master thesis, University of Ondokuz Mays, Samsun, Turkey.
- Mirasheh R., and Mobli H., 2007.** Determining some physical properties of bergamot (*Citrus medica*). *Int. Agrophysics*, 21, 293-297.
- Mirzabe A.H., Khazaei J., Chegini G.R., and Gholami O., 2013.** Some physical properties of almond nut and kernel and modeling dimensional properties. *Agric. Eng. Int: CIGR Journal*, 15(2), 256-265.
- Moayedi A, Karamatollah R., Sohrab M. and Behnam K.** Chemical Compositions of Oils from Several Wild Almond Species. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, in press, doi: 10.1007/s11746-010-1701-z.
- Mohsenin, N.N., 1980.** Physical properties of plant and animal materials. Gordon and Breach Science Publishers, New York.
- Moser B.R., Shah S.N., Winkler-Moser J.K., Vaughn S.F. and Evangelista R.L., 2009.** Composition and physical properties of cress (*Lepidium sativum* L.) and field pennycress (*Thlaspi arvense* L.) oils. *Ind. Crops Prod.*, 30, 199-205.
- Moure A., Pazos M., Medina I., Domínguez H. and Parajó J. C., 2007.** Antioxidant activity of extracts produced by solvent extraction of almond shells acid hydrolysates. *Food Chem.*, 101, 193-201.
- Mpotokwane S.M., Gadithathelwe E., Sebaka A. and Jideani V.A., 2008.** Physical properties of Bambara groundnuts from Botswana. *J. Food Eng.*, 89, 93-98.

- Mwithiga G. and Sifuna M.M., 2006.** Effect of moisture content on the physical properties of three varieties of sorghum seeds. *J. Food Eng.*, 75, 480-486.
- Nimkar M. P., and Chattopadhyay, K. P., 2001.** Some physical properties of green gram. *J. Agr. Eng. Res.*, 80, 183-189.
- Ogunjimi L.A., Aviara N.A. and Aregbesola O.A., 2002.** Some engineering properties of locust bean seed. *J. Food Eng.*, 55, 95-99.
- Perez E.E., Crapiste G.H. and Carelli A.A., 2007.** Some Physical and Morphological Properties of Wild Sunflower Seeds. *Biosyst. Eng.*, 96 (1), 41-45.
- Sessiz A., Esgici R. and Kızıl S., 2007.** Moisture-dependent physical properties of caper (*Capparis ssp.*) fruit. *J. Food Eng.*, 79, 1426-1431.
- Sharifi M., Rafiee S., Keyhani A., Jafari A., Mobli H., Rajabipour A., and Akram A., 2007.** Some physical properties of orange (var. Tompson). *Int. Agrophysics*, 21, 391-397.
- Singh K. K. and Goswami T. K., 1996.** Physical properties of cumin seed. *J. Agr. Eng. Res.*, 64, 93-98.
- Solomon W.K. and Zewdu A.D., 2009.** Moisture-dependent physical properties of niger (*Guizotia abyssinica* Cass.) seed. *Ind. Crop. Prod.*, 29, 165-170.
- Taser O.F., Altuntas E. and Ozgoz E., 2005.** Physical properties of Hungarian and Common Vetch seeds. *J. Appl. Sci.*, 5, 323-326.
- Thompson R.A. and Isaacs, G.W. 1967.** Porosity determination of grains and seeds with air comparison pycnometer. *Trans. ASAE*, 10, 693-696.
- Valverde M., Madrid R., and Garcia A.L., 2006.** Effect of the irrigation regime, type of fertilization, and culture year on the physical properties of almond (cv. Guara). *J. Food Eng.*, 76(4), 584-593.

Vanesa Y. I., Susana M. N. and Mabel C. T., 2008. Physical properties of chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. *Ind. Crop. Prod.*, 28, 286-293.

Yada S., Lapsley K. and Huang G., 2011. A review of composition studies of cultivated almonds: Macronutrients and micronutrients. *J. Food Comp. Anal.*, 24(4), 469-480.

Partie II:

CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES
GRAINES D'AMANDES (*Prunus amygdalus*)
AMERES

Résumé

Cette étude porte sur la caractérisation physicochimique de la coquille et du noyau d'amandes amères (*Prunus amygdalus*) originaires de la région d'Ait-Ouerthilène (w. Sétif). Les deux parties de la graine sont analysées en déterminant plusieurs paramètres tels que la teneur en eau, le taux de cendres, l'acidité titrable, la teneur en protéines, le taux de lipides et le profil en minéraux. Les résultats obtenus ont montré que la différence dans la composition chimique entre le noyau et la coquille est très nette. En effet, pour la majorité des paramètres, les valeurs trouvées sont plus élevées dans le noyau. Seuls les carbohydrates et le cuivre présentent des valeurs plus importantes dans le cas de la coquille. Les noyaux des amandes amères constituent une bonne source de protéines ($30,73 \pm 0,78$ g/100g) de magnésium (125,0 mg/100g) et de matières grasses ($50,14 \pm 0,19$ g/100g).

1. INTRODUCTION

Les amandes sont les fruits des amandiers qui appartiennent à la famille des Rosaceae, au genre *Prunus* et au sous-genre *Amygdalus* (Özcan et al., 2011). Les amandes cultivées sont désignées comme *Prunus amygdalus dulcis* (Yada et al., 2011), celles amères sont dénommées *Prunus amygdalus amarus*.

Les amandes amères se différencient de celles dites douces par leur contenance en amygdaline, responsable de leur amertume ; la concentration de cette substance dans les graines est significative et peut atteindre en moyenne 9 % selon Yada et al. (2011). L'amygdaline est un diglucoside qui, par hydrolyse enzymatique, se transforme en benzaldéhyde (responsable du goût et de l'odeur caractéristiques des graines et de l'huile d'amandes), en glucose et en acide cyanhydrique (Wirthensohn et al., 2008).

La partie comestible de l'*amygdalus Prunus* est un aliment très nutritif (Özcan et al., 2011 ; Yada et al., 2011). Les amandes sont riches en matières grasses, en protéines, en minéraux et en vitamines. En plus de leur valeur nutritionnelle, elles sont douées de nombreuses vertus thérapeutiques et pharmacologiques comme les effets anti-stress (Bansal et al., 2009) , anti- oxydant (Pinelo et al., 2004) et immunostimulant (Puri et al., 2000). Les amandes sont un remède alimentaire utile pour l'anémie car elles contiennent du cuivre, du fer et des vitamines.

Les amandes sont utilisées comme ingrédients dans différents aliments et peuvent servir de matière première pour la préparation des arômes; elles trouvent application particulièrement en boulangerie et en confiserie (**Esfahlan et al., 2010, Yada et al., 2011**).

Malgré leur importance et disponibilité en Algérie, les amandes (*Prunus amygdalus*) restent, à notre connaissance, ignorées quant à leur caractérisation physicochimique. La présente étude a pour but d'aborder cette problématique en s'intéressant à la coquille et au noyau d'amandes amères sauvages (*Prunus amygdalus*), originaires de la région d'Ait-Ouarthilène.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1. Présentation des échantillons

Les amandes étudiées sont présentée dans la partie **I**, paragraphe **2.1**.

2.2. Préparation de la matière première

La préparation de la matière première aux différentes analyses est effectuée selon l'organigramme présenté dans la Figure II.1.

Cette étape de préparation est dictée par la complexité de la structure de la graine étudiée : présence d'une coquille et d'un noyau (analysés séparément).

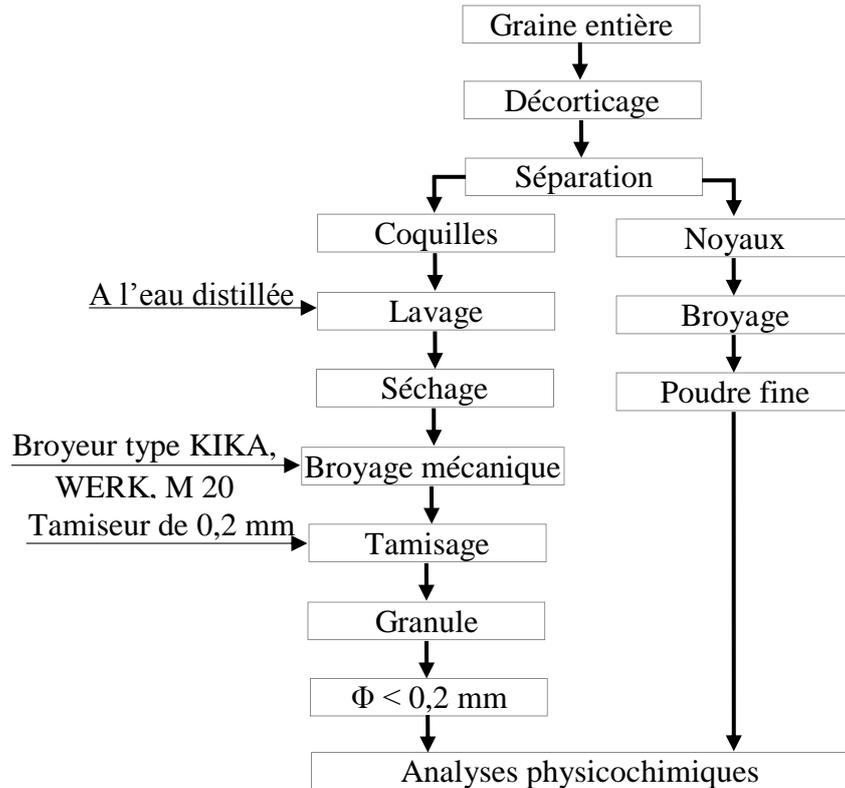


Figure II.1. Préparation préliminaire des graines d'amandes aux différentes analyses physicochimiques.

2.3. Caractérisation physicochimique de la coquille et du noyau d'amandes

Pour caractériser les deux parties de la graine, différentes analyses physicochimiques sont effectuées:

- Détermination de la teneur en eau;
- Détermination du taux de cendres;
- Détermination du pH;
- Détermination de l'acidité titrable;
- Dosage des sucres réducteurs;
- Dosage des protéines;
- Dosage des lipides.

2.3.1. Détermination de la teneur en eau

Les teneurs en eau de la coquille et du noyau sont déterminées par la méthode «NF T 60-305, Juin (1976)» normalisée, décrite par **AFNOR (1982)** et qui consiste en un étuvage d'un échantillon d'un gramme de matière à $105 \pm 0,5$ °C.

Les capsules vides sont séchées à l'étuve pendant 20 min à $103 \pm 0,5$ °C.

Avec une précision de 0,001 g, un gramme d'échantillon est pesé dans chaque capsule avant d'être placé à l'étuvage à $105 \pm 0,5$ °C durant 3 heures. Les capsules sont retirées de l'étuve puis placées dans le dessiccateur; elles sont pesées après refroidissement. L'opération est répétée jusqu'à l'obtention d'un poids constant (en réduisant la durée du séchage à 30 min).

La teneur en eau est déterminée selon la formule suivante (II.1):

$$H\% = [(M_1 - M_2) \times 100] / P \quad (\text{II.1})$$

Où:

H %: Humidité;

M₁: Masse de l'ensemble (capsule + matière fraîche avant étuvage);

M₂: Masse de l'ensemble après étuvage;

P: Masse de la prise d'essais.

La matière sèche est obtenue selon la formule suivante (II.2):

$$MS \% = 100 - H \% \quad (\text{II.2})$$

2.3.2. Détermination de la teneur en cendres

La teneur en cendres est déterminée selon la méthode **AOAC (2000)**.

Le principe de la méthode est basé sur la calcination de l'échantillon à 700 °C dans un four à moufle jusqu'à obtention de cendres blanchâtres de poids constant.

Un gramme de l'échantillon est placé dans une capsule en porcelaine qui est mise par la suite dans un four réglé à 700 ± 15 °C durant 4 heures jusqu'à l'obtention d'une couleur grise-claire ou blanchâtre. La capsule est ensuite retirée du four, refroidie dans un dessiccateur puis pesée. La teneur en cendres (Cn) est déterminée par la formule suivante (II.3):

$$C_n(\%) = \left[100 - \left(\frac{M_1 - M_2}{P} \right) \right] \quad (\text{II.3})$$

Avec:

M₁: Masse «capsule + prise d'essai» (en g);

M₂: Masse «capsule + cendres» (en g);

P: Masse de la prise d'essai (en g).

2.3.3. Détermination de la teneur en éléments minéraux

La quantification des éléments minéraux a été effectuée selon la méthode normalisée NF V 05-113, 1972 (**AFNOR, 1982**).

En absorption atomique, la concentration est déduite de la mesure de l'absorption de la lumière par les atomes de l'élément resté à l'état fondamental lorsqu'ils sont éclairés par une source lumineuse convenable. La mesure de l'intensité est faite à une longueur d'onde spécifique de l'élément.

Après avoir dissout les cendres dans 1 ml d'acide chlorhydrique, 10 ml d'eau distillée ont été ajoutés avec précaution. Un chauffage de quelques minutes au bain-marie bouillant jusqu'à dissolution complète des cendres a été effectué ; ensuite, la solution a été versée quantitativement dans une fiole jaugée de 100 ml et complétée à 100 ml avec de l'eau distillée. A partir de cette solution nous avons opté pour la quantification, par spectrophotométrie d'absorption atomique (A A spectromètre thermo elemental avec logiciel SOLAAR), des éléments minéraux suivants: le magnésium (Mg), le zinc (Zn), sodium (Na), cuivre (Cu), potassium (K) et le calcium (Ca).

2.3.4. Détermination du pH

La détermination du pH a été faite selon la méthode NF V 05-108 (1970) décrite par **AFNOR (1982)**. Le principe de cette méthode est basé sur une détermination en unité de pH de la différence du potentiel existante entre deux électrodes en verre plongés dans un extrait aqueux de la coquille où du noyau d'amande broyés.

Une prise d'essais (2g) d'échantillons est placée dans un bécher, plus de trois fois son volume d'eau distillée. Après un chauffage au bain marie pendant 1h à 70°C, et en remuant de temps en temps avec une baguette de verre, le mélange obtenu est broyé dans un mortier.

Pour la détermination du pH, un volume du produit suffisamment important est utilisé pour permettre l'immersion complète des électrodes dans la solution.

2.3.5. Détermination de l'acidité titrable

L'acidité titrable est déterminée selon la méthode NF V 05-101 (1974) décrite par **AFNOR (1982)** et relative aux produits d'origine végétale.

Le principe de cette méthode se base sur le titrage de l'acidité d'une solution aqueuse avec une solution d'hydroxyde de sodium en présence de phénolphthaléine comme indicateur.

Un échantillon de $5 \pm 0,001$ g de la matière première (coquille ou noyau d'amande) bien broyé est placé dans une fiole conique avec 20 ml d'eau distillée chaude récemment bouillie et refroidie. Le mélange est agité jusqu'à obtenir un liquide homogène. La fiole conique est adaptée à un réfrigérant à reflux afin de chauffer le contenu au bain-marie pendant 1h avec une agitation de temps en temps. Après refroidissement, le contenu de la fiole conique est transvasé quantitativement dans une fiole jaugée de 25 ml et complété jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée récemment bouillie et refroidie. Ensuite, il est bien mélangé puis filtré. 10 ml du filtrat, versés dans un bêcheur, sont titrés avec une solution d'hydroxyde de sodium 0,1N et en présence 2 à 3 gouttes de phénolphthaléine, jusqu'à l'obtention d'une couleur rose persistante pendant 30 secondes.

L'acidité titrable exprimée en milléquivalents de NaOH par 100 g de matière (coquille ou noyau d'amande), est déterminée selon la formule suivante (II.4) :

$$A(\%) = \frac{25V_1 100}{M 10V_0} \quad \text{II.4}$$

Où :

M : Masse, en grammes d'échantillon prélevé.

V_0 : Volume, en millilitres de la prise d'essai (10 ml).

V_1 : Volume, en millilitres de la solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 N utilisé.

2.3.6. Extraction et dosage des lipides

La quantité de lipides est obtenue par extraction au Soxhlet, selon la méthode NF EN ISO 734-1 (2000) décrite par **AFNOR (1982)**.

Le principe de la méthode est basé sur l'extraction des lipides des coquilles ou des noyaux par de l'éther du pétrole au moyen de l'appareil de Soxhlet.

Un ballon de 500 ml est séché à 105 °C pendant une heure, refroidi au dessiccateur pendant 30 min puis, pesé à une précision de 0,001 g.

Une aliquote de la matière première (coquille ou noyau d'amande) est triturée dans un mortier pour libérer tous les lipides internes.

Dix grammes de broyat sont introduits dans la cartouche du Soxhlet et placés à l'intérieur de l'extracteur. 200 ml d'éther du pétrole sont versés dans le ballon et 50 ml dans le compartiment de cartouche. Le ballon est ensuite chauffé pendant 7 heures (20 siphonages par heure) jusqu'à épuisement de la matière grasse. Le solvant est éliminé du ballon par distillation, et le résidu du ballon est séché dans une étuve à $80 \pm 0,5$ °C. Après refroidissement au dessiccateur pendant 30 min, le ballon contenant les lipides est pesé à 0,001 g près. L'opération est répétée jusqu'à obtention d'un poids constant.

La teneur en lipides (MG) est obtenue par la formule suivante (II.5):

$$MG(\%) = \frac{P_2 - P_1}{P_3} 100 \quad (\text{II.5})$$

Où:

MG %: pourcentage de la matière grasse ;

P₁: poids du ballon vide (g) ;

P₂: poids du ballon avec l'huile extraite (g);

P₃: masse de la prise d'essai (g).

2.3.7. Extraction et dosage des protéines

▪ Extraction des protéines

Les protéines de la coquille et du noyau d'amande sont extraites par immersion de ces échantillons dans de l'eau distillée.

Un gramme de l'échantillon est immergé dans 20 ml d'eau distillée avec l'agitation à 4°C durant 5 h. Les suspensions sont centrifugées à 10000 G pendant 40 minutes et les surnageants sont récupérés (**Rezanejad, 2007**). L'extrait protéique obtenu est conservé à + 4°C jusqu'à l'analyse.

▪ **Dosage des protéines**

L'estimation de la quantité des protéines de chaque échantillon est réalisée selon la méthode de Bradford (**Bradford, 1976**).

La méthode de Bradford est une méthode de mesure de concentration protéique basée sur une réaction colorimétrique entre les protéines et un colorant, le bleu de Coomassie G250. Ce réactif, rouge-brun à l'état libre, prend une teinte bleue quand il est lié aux protéines et par conséquent possède un coefficient d'extinction molaire élevé dans le visible (à 595 nm) qui permet un dosage protéique sensible (**Bradford, 1976**).

À 50 µl d'extrait de protéines, sont ajoutés 50 µl d'eau distillée et 2 ml de réactif de bleu de Coomassie (préparé comme suit: 100 mg de poudre de bleu de Coomassie G250 sont dissous dans 50 ml d'éthanol absolu, puis on y ajoute 100 ml d'acide phosphorique à 85 %. Le mélange résultant est ajusté avec de l'eau distillée à un volume final de 1000 ml, puis filtré et conservé à froid (+ 4 °C). Après stabilisation de la couleur pendant 5 min, la densité optique du mélange est déterminée à 595 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS (JASCO V-530).

Les différentes concentrations en protéines sont déterminées par référence à une gamme étalon (Tableau II.I) à base de BSA, dont la concentration varie de 0 à 1,5 mg de BSA par ml de solution, préparée dans les mêmes conditions opératoires que les échantillons.

Tableau II.I Préparation de la gamme étalon pour doser les protéines.

	Tube 0	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4	Tube 5
Solution BSA (µl)	00	10	20	30	40	50
Eau distillée (µl)	50	40	30	20	10	00
R. Bradford (ml)	2	2	2	2	2	2
[BSA] (mg/ml)	0,00	0,30	0,60	0,90	1,20	1,50

2.3.8. Extraction et dosage des glucides

▪ Extraction des glucides

L'extraction des oses et oligosides est faite selon la méthode décrite par **Godon, (1997)**.

Les oses et les oligosides sont extraits par un solvant qui doit être capable simultanément de les solubiliser et de bloquer les activités enzymatiques présentes et susceptibles de les dégrader. Selon la limite du poids moléculaire des oligosides à extraire, les mélanges éthanol-eau sont les solvants de choix. L'éthanol à 80 % est le solvant le plus utilisé car il permet d'extraire les oligosides de poids moléculaire inférieur à 2000 et de bloquer les enzymes sans altérer chimiquement les polysides présents dans le résidu (**Goodon, 1997**).

Dans un pot de centrifugeuse contenant 1 g de l'échantillon bien broyé, sont ajoutés 16 ml d'éthanol à 80 %. Le pot de centrifugeuse est adapté au réfrigérant et est porté à l'ébullition douce pendant 30 min. Il est agité de temps en temps pour éviter la formation de grumeaux. Après refroidissement, le contenu est centrifugé pendant 10 min à 5000 G, et le surnageant récupéré dans une fiole de 100ml. L'extraction est reconduite trois fois. Le résidu est ensuite lavé 2 fois à température ambiante. Après centrifugation et décantation, le contenu est complété à 100 ml avec l'éthanol à 80 %. L'extrait obtenu et conservé à + 4°C est utilisé pour le dosage quantitatif des sucres réducteurs.

▪ Dosage des sucres réducteurs par la méthode du DNSA

Seuls les sucres réducteurs sont mesurés par cette méthode. Ils sont capables, en raison de leurs groupements carbonyles libres -C=O, de réagir avec le DNSA (acide 3,5-dinitrosalicylique) en le réduisant en acide 3-amino-5-nitrosalicylique selon la réaction suivante (Figure II. 2) :

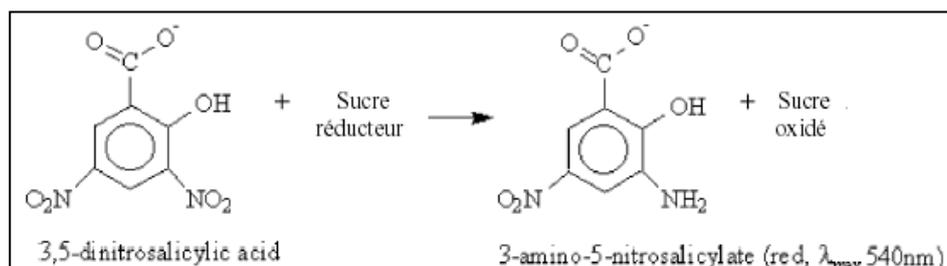


Figure II.2 Réduction du DNSA par les sucres réducteurs (**Adneyet Baker, 1996**).

Le DNSA est préparé de la façon suivante :

- 2,5 g d'acide 3,5-dinitrosalicylique;

- 75 g de sodium potassium tartrate;
- 4 g d'hydroxyde de sodium.

Ces différents constituants sont dissous suivant l'ordre indiqué dans 250 ml d'eau distillée. Le réactif est conservé à l'obscurité à 4 °C et à une durée de vie de 15 jours (**Adney et Baker, 1996**).

Afin d'éliminer les protéines (substance réductrices) pouvant interférer avec le dosage au DNSA, une défection préalable au dosage est nécessaire sur les différents échantillons du noyau et de la coquille d'amandes. Ce traitement consiste à mélanger 4 ml de l'échantillon avec 0,5 ml de ZnSO₄ à 5 % et 0,5 ml de Ba(OH)₂ à 0,3 N. Après un temps de contact de 10 minutes, on élimine le précipité formé par centrifugation. Après avoir dilué l'échantillon pour être dans un intervalle de mesure cohérent avec la gamme étalon, on mélange dans des tubes à essai 1 ml de chaque échantillon et 1 ml de DNSA. On homogénéise avant d'incuber les tubes au bain-marie pendant 5 min à 100°C. Les tubes sont par la suite refroidis dans un bain de glace et additionnés de 10 ml d'eau distillée dans le but d'arrêter la réaction. La densité optique des mélanges réactionnels est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre (JASCO V-530) à 540 nm (cuve de 10 mm). Les différentes concentrations des échantillons sont déterminées sur la droite d'étalonnage.

2.3.9. Hydrates de carbone

La teneur en hydrates de carbone (C) est calculée selon la formule suivante (II.6) : (M.S.D.A, 2004).

$$C(\%) = 100 - (H + MG + Pr + Cn) \quad (\text{II.6})$$

Où : C : Hydrates de carbone (%); H : Teneur en eau (%); MG : Teneur en matières grasses (%); Pr : Teneur en protéines (%); Cn : Teneur en cendres (%).

2.4. Analyses statistiques

Les analyses statistiques descriptives ont été effectuées en utilisant le Microsoft EXcel 2010. Les résultats obtenus sont présentés comme étant la moyenne de trois essais ± ecartype.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

La composition chimique de la coquille et du noyau d'amandes est donnée dans les Tableaux II.2 et II.3.

Tableau II.2 Propriétés chimiques de la coquille et du noyau d'amandes amères (*Prunus amygdalus*) de la région d'Ait-Ouethilène.

Paramètre	Coquille	Noyau
Humidité (g/100g)	7,02 ± 0,05	8,39 ± 0,51
pH	5,38 ± 0,01	6,41 ± 0,01
Acidité titrable (g/100g)	1,65 ± 0,29	1,18 ± 0,08
Protéines (g/100g)	2,03 ± 0,06	30,73 ± 0,78
Cendres (g/100g)	0,91 ± 0,04	2,79 ± 0,14
Minéraux (mg/100g)		
Sodium (Na)	1,88	5,68
Potassium (K)	11,16	261,68
Calcium (Ca)	130,34	101,6
Magnésium (Mg)	27,8	125
Zinc (Zn)	Traces	3,57
Matière grasses (g/100g)	0,27 ± 0,03	50,14 ± 0,19
Sucres réducteurs (g/100g)	0,19 ± 0,008	3,11 ± 0,28
Carbohydrates (g/100g)	89,77 ± 0,038	7,95 ± 0,31

La différence dans la composition chimique entre le noyau et la coquille est très nette. En effet, pour la majorité des paramètres, les valeurs trouvées sont plus élevées dans le noyau. Seuls les carbohydrates et le cuivre présentent des valeurs plus importantes dans la coquille.

L'ordre de grandeur des différences peut être exprimé par un facteur multiplicateur approximatif qui est de : 15 (protéines), 3 (cendres), 3 (sodium), 20 (potassium), 4 (magnésium), 200 (matière grasse), 16 (sucres réducteurs) et 11 (carbohydrates).

D'une manière générale, les paramètres chimiques analysés pour les noyaux sont en concordance avec les valeurs trouvés dans la littérature concernant les noyaux d'amandes douces (*Prunus dulcis*) (Yada et al., 2011).

Les noyaux des amandes amères semblent être une bonne source de protéines, de Mg et de matière grasse. En effet, les résultats trouvés pour ces indices sont proches de ceux rapportés pour les haricots verts (protéines = 27,5 g/100g) (Stolle-Smits et al., 1999), la pomme de terre (Mg = 10.8–37.6 mg/100 g) (Burlingame et al., 2009) et le coprah (MG= 60 à 65 g/100g) (Gopala et al., 2010).

En ce qui concerne les carbohydrates, il est utile de rappeler ici que ces substances (cellulose et lignine) sont déterminantes dans le choix d'une matière première valorisable sous forme de charbon actif (Yada et al., 2011). Dans notre cas, il est fort probable que la concentration trouvée en ces substances est dû aux matières lignio-cellulosiques, en tenant compte du taux très faible des sucres réducteurs. La valeur trouvée est plus élevée à celle (67 g/100g) concernant les carbohydrates des noix de coco communiquée par Khuwijitjaru et al. (2012).

Enfin, l'humidité, le pH et les cendres dans le cas des coquilles présentent des valeurs proches de celles trouvées par Bulut et Tez (2007) dans le cas des coquilles d'amandes douces et qui sont respectivement de 4,73 g/100g, 5,185 et 0,67 g/100g.

4. CONCLUSION

Les résultats obtenus ont montré que la différence dans la composition chimique entre le noyau et la coquille est très nette. En effet, pour la majorité des paramètres, les valeurs trouvées sont plus élevées dans le noyau. Seuls les carbohydrates et le cuivre présentent des valeurs plus importantes dans la coquille. Les noyaux des amandes amères constituent une bonne source de protéines (30,73±0,78 g/100g) de magnésium (125,0 mg/100g) et de matières grasses (50,14 ± 0,19 g/100g).

De par ces propriétés, le noyau pourrait être une matière précieuse d'intérêt alimentaire susceptible de combler des carences nutritionnelles.

Références bibliographiques

- Adney, B. et Baker, J., 1996.** NREL technical report NREL/TP-510-42628, p.1–8.
- AFNOR, 1982.** Recueil de normes françaises des produits dérivés des fruits et légumes jus de fruits. *Ed. AFNOR.*
- AOAC (Association of Official Analytical Chemists) *Official Methods of Analysis International. 17th Ed. Washington, DC: AOAC; 2000.***
- Bradford, 1976.** A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, v. 72, p. 248-254.
- Bulut Yasemin et Tez Zeki, 2007.** Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond. *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, p. 35–41.
- Burlingame Barbara , Mouille´ Beatrice, Charrondiere Ruth, 2009.** Nutrients, bioactive non-nutrients and anti-nutrients in potatoes. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 22, p. 494–502.
- Bansal P, Sannd R, Srikanth N, Lavekar GS., 2009.** Effect of a traditionally designed nutraceutical on the stress induced immunoglobulin changes at Antarctica. *Afr J Biochem Res*, v.3, p.1084-88.
- Esfahlan Ali Jahanban, Jamei Rashid , Esfahlan Rana Jahanban, 2010.** The importance of almond (*Prunus amygdalus L.*) and its by-products. *Food Chemistry*, v.120, p. 349–360.
- Godon (1997).** Guide pratique d'analyse dans les industries des céréales. *Tec. et Doc. Lavoisier, Paris*, p. 346-354.
- Gopala Krishna A.G., Gaurav Raj, Ajit Singh Bhatnagar, Prasanth Kumar P.K, Preeti Chandrashekar, 2010.** Coconut Oil: Chemistry, Production and Its Applications -A Review. *Indian Coconut Journal*, v. 570020, p.15-27.
- Khuwijtjaru Pramote, Watsanit Kumutakan , Adachi Shuji, 2012.** Carbohydrate content and composition of product from subcritical water treatment of coconut meal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 18, p. 225–229.
- M.S.D.A. (Manuel Suisse des Denrées Alimentaires), 2004. Chapitre 23 B pollen.**

- Ozcan Mehmet Musa, Unver Ahmet, Erkan Esin, Arslan Derya, 2011.** Characteristics of some almond kernel and oils. *Scientia Horticulturae*, v. 127, p. 330–333.
- Pinelo, M., Rubilar, M., Sineiro, J., & Nunez, M. J., 2004.** Extraction of antioxidant phenolics from almond hulls (*Prunus amygdalus*) and pine sawdust (*Pinus pinaster*). *Food Chemistry*, v.85, p. 267–273.
- Puri A, Sahai R, Singh KL, Saxena RP, Tan don JS, Saxena KC., 2000.** Immunostimulant activity of dry fruits and plant materials which are used in the Indian traditional medical system for mothers after child birth and invalids. *J Ethanopharmacol*, v.71, p.89-92.
- Rezanejad, 2007.** The Effect of Air Pollution on Microsporogenesis, Pollen Development and Soluble Pollen Proteins in *Spartium junceum*L. (Fabaceae). *Turk J Bot.* v.31, p.183-191.
- Stolle-Smits Trinette, Jan Gerard Beekhuizen, Matthieu T.C. Kok, Mary Pijnenburg, Kees Recourt, Jan Derksen, et Alphons G.J., 1999.** Voragen Changes in Cell Wall Polysaccharides of Green Bean Pods during. *Development Plant Physiol*, v.121, p. 363–372.
- Wirthensohn, M.G, Chin, W.L., Franks, T.K., Baldock, G., Ford, C.M., Sedgley, M., 2008.** Characterising the flavor phenotypes of almond (*Prunus dulcis* Mill.) kernels. *Journal of Horticultural Science & Biotechnology*, v.83, p. 462–468.
- Yada Sylvia, Karen Lapsley, Guangwei Huang, 2011.** A review of Composition studies of cultivated almonds: macronutrients and micronutrients. *Food Composition analysis*.

Partie III :

ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DES
AMANDES (*Prunus amygdalus*) AMERES

Résumé

Cette étude a pour but d'évaluer, *in vitro*, l'activité antioxydante des extraits phénoliques préparés à partir de la coquille et du noyau de deux variétés d'amandes (*Prunus amygdalus*) amères/sauvages (*Prunus amarus*) provenant de la région d'Ait Ouarthilène (Sétif) et douces (*Prunus dulcis*) originaires d'Oued-Zenati (Guelma). Les extraits ont été préparés en utilisant le méthanol comme solvant (chauffé à 80°C). Après avoir quantifié les composés phénoliques de chaque extrait phénolique, l'activité antioxydante a été évaluée par trois tests différents : pouvoir réducteur des ions ferriques (PR), pouvoir inhibiteur des peroxydes d'hydrogène (PIPH) et le test au DPPH° pour estimer le pouvoir antiradicalaire (PAR). L'analyse de variance (ANOVA) a révélé que les deux variétés ont des propriétés antioxydantes similaires ($p \leq 0,05$) : elles constituent une source importante en composés phénoliques (jusqu' à 44 mg EAG/g) dont plus de 60% sont des flavonoïdes conférant à ces matières des activités antioxydante et antiradicalaire intéressantes dépassant parfois celle donnée par l'acide ascorbique et l'acide gallique.

1. INTRODUCTION

L'oxydation est la principale altération chimique que peuvent subir les constituants cellulaires comme les lipides, les protéines et les acides nucléiques. Cette réaction chimique indésirable peut altérer les qualités (nutritionnelle, commerciales...) des aliments, particulièrement les corps gras ou aboutit à l'apparition du stress oxydant lorsque l'un des systèmes protecteurs de l'organisme contre l'oxydation montre une défaillance (**Maritim et al., 2003**).

Face à ce phénomène, il existe des substances dites « antioxydantes » qui peuvent retarder ou inhiber significativement l'oxydation. Les antioxydants synthétiques tels que l'hydroxyanisole butylé (BHA), l'hydroxytoluène butylé (BHT), et le **Butylhydroquinone tertiaire** (BHQT) sont largement répandus comme agents de conservation des aliments. Leur utilisation est toutefois déconseillée en raison de leur toxicité et leur cancérogénicité (**Isfahlan et al., 2010**). Ce qui pousse, par conséquent, à penser à l'utilisation des antioxydants naturels, qui, en plus de leur action sans aucun effet néfaste, ils peuvent prévenir de nombreuses maladies provoquées par l'oxydation, telles que les maladies carcinogènes et de vieillissement (**Khansari et al., 2009**). Les antioxydants naturels sont nombreux à l'image des flavonoïdes, des tannins, des coumarines, des curcuminoids,

xanthonnes, et terpenoïdes qui se trouvent dans les fruits, légumes, graines et différentes huiles végétales (Dimitrios, 2006 ; Latino-Martel et al., 2012). Certains de ces antioxydants ont prouvé leur efficacité au même titre que les antioxydants synthétiques (Isfahlan et al., 2010).

Les composés phénoliques varient par la taille, des monomères aux polymères de longue chaîne (tannins) ; ils sont parfois attachés aux hydrates de carbone et dans certaines circonstances ils se manifestent en sous-unités de polymères de poids moléculaire élevé.

De divers composés phénoliques ont été identifiés dans des différentes parties constitutives (coques, noyaux et coquilles) d'amandes (*Prunus amygdalus*) : quercitrine, kaempferol, narigénine, catéchine, acide protocatechuique et acide vanillique (Isfahlan et al., 2010). Les composés phénoliques agissent comme antioxydants par inhibition des radicaux libres et des métaux de chélation dans les aliments ((Barreira et al., 2008). La consommation des antioxydants naturels procure une bonne santé au consommateur (Gulcin et al., 2014)..

En Algérie, et malgré leur disponibilité, aucun travail scientifique n'a été consacré aux amandes (*Prunus amygdalus*).

La présente étude a pour objectif d'étudier l'activité antioxydante (*in vitro*) de la coquille et du noyau de deux variétés d'amandes : 1) amandes amères (*Prunus amarum*) provenant de la région d'Ait-Ouarthilène (Sétif), et 2) amandes douces (*Prunus dulcis*) originaires d'Oued-Zenati (Guelma). D'autre part, cette caractérisation est de nature à favoriser la valorisation de produits et de sous-produits agricoles à disponibilité élevée.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1. Présentation des amandes étudiées

Les amandes caractérisées dans la présente étude sont présentés dans la partie I, paragraphe 2.1.

2.2. Préparation des échantillons

Le diagramme de la Figure III.1 récapitule les principales étapes de préparation de la coquille et du noyau d'amandes analysés.

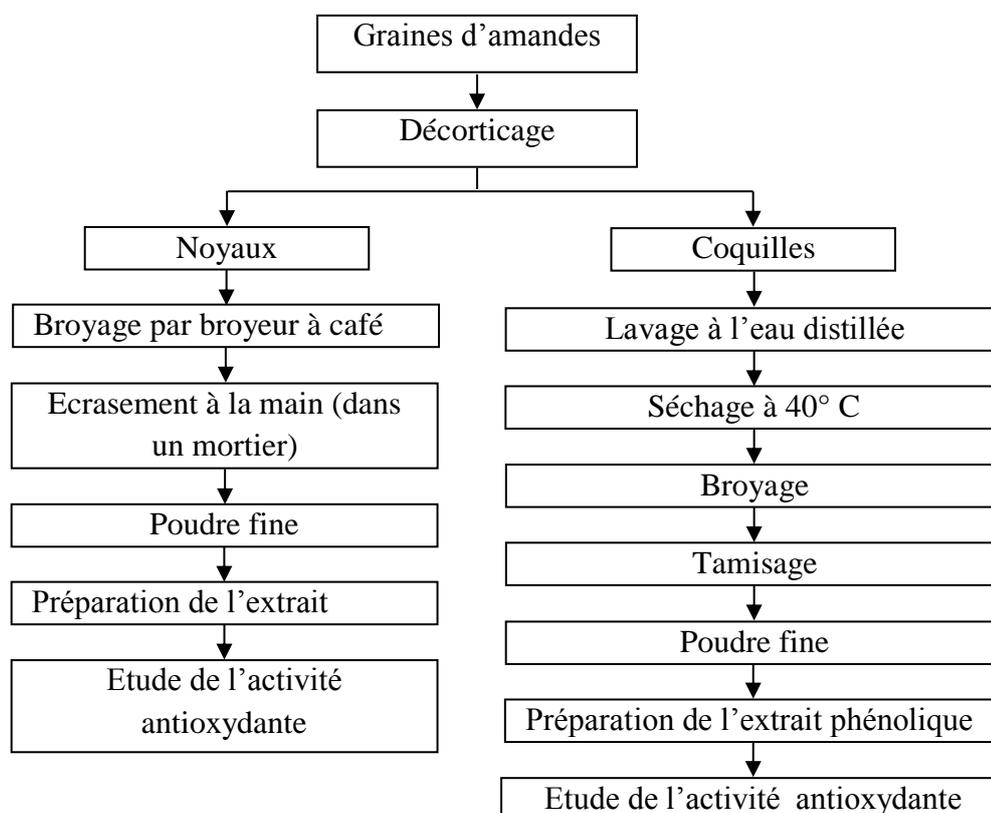


Figure III.1 Préparation de la coquille et noyau d'amandes étudiées.

2.3. Préparation des extraits phénoliques

Les extraits ont été préparés en utilisant le méthanol comme solvant. Le choix de ce dernier vient du fait qu'il soit plus sélectif aux composés phénoliques (**Barreira et al., 2008**).

La préparation de l'extrait phénolique a été effectuée selon le protocole décrit par **Bareira et al. (2008)** avec quelques modifications mineures.

Une masse de 3 g de chaque échantillon a été mélangée à 30 ml de méthanol en différentes proportions et maintenue sous agitation continue à 80 °C pendant 30 min (système réfrigéré pour éviter l'évaporation). Au bout de ce temps, le mélange a été centrifugé (centrifugeuse de type Hettich-ZENTRIFUGEN, modèle EBA20) à 5000 tr/min pendant 10 mn. Le surnageant, ou l'extrait phénolique a été récupéré et conservé à froid (+4 °C) jusqu'à son utilisation. Les extraits obtenus sont dénommés :

- **Cam**, dans le cas de l'extrait préparé à partir de la coquille d'amandes amères ;
- **Nam**, dans le cas de l'extrait préparé à partir du noyau d'amandes amères ;
- **Cad**, dans le cas de l'extrait préparé à partir de la coquille d'amandes douces ;

- **Nad**, dans le cas de l'extrait préparé à partir du noyau d'amandes douces

2.4. Quantification des polyphénols totaux

Le dosage des composés phénoliques totaux contenus dans chaque extrait est effectué par la méthode colorimétrique de Folin- Ciocalteu décrite par (**Sfahlan *et al.*, 2009**)..

Le principe de la méthode repose sur l'oxydation des hydroxyles des composées phénoliques par le mélange d'acide phosphomolybdique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et phosphotungstique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) qui constitue le réactif de Folin-Ciocalteu (de couleur jaune). La réduction de ces acides donne naissance à des oxydes de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}) colorés en bleu. Cette coloration, dont l'absorbance mesurée à 765 nm, est proportionnelle au taux de composés phénoliques (**Riberau-Gayon, 1968**).

Pour le dosage des polyphénols totaux, 0,5 ml de chaque extrait est mélangé à 5 ml d'eau distillée et 0,5 ml de Folin –Ciocalteu. Après 3 min de repos, 0,5 ml de carbonate de sodium (10 %) a été ajoutée. Le mélange est ensuite homogénéisé et incubé à la température ambiante pendant 1H et à l'abri de la lumière. Au bout de ce temps, l'absorbance a été déterminée par la lecture à 765 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (SHIMADZU, Modèle : UV-1800).

La détermination de la concentration en polyphénols totaux est effectuée en se basant sur une courbe d'étalonnage ($A_{765\text{ nm}} = 0,595 [AG] - 0,045$; $R^2 = 0,972$) préparée, dans les mêmes conditions, à partir d'une série de dilutions d'acide gallique (0,0 - 0,2 mg d'AG par ml méthanol) (Tableau III.1). La concentration finale en ces composées a été exprimée en mg d'équivalents d'acide gallique (EAG) par gramme de matière.

Tableau III.1 Préparation de la gamme standard de l'acide gallique.

Tube	T0	T1	T2	T3	T4	T5
A. gallique (ml)	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Méthanol (ml)	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
[a. gallique], mg/ml	0,0	0,04	0,08	0,12	0,16	0,2

2.5. Quantification des flavonoïdes totaux

La détermination de la concentration en flavonoïdes totaux est effectuée en utilisant la méthode du trichlorure d'aluminium.

Le principe de la méthode est basé sur le fait que les flavonoïdes possèdent un groupement hydroxyle (OH) libre, en position 5 (Figure III.2) qui est susceptible de donner, avec le groupement CO, un complexe coloré avec le chlorure d'aluminium. Les flavonoïdes forment des complexes jaunâtres par chélation des métaux (fer et aluminium). Ceci traduit le fait que le métal (Al) perd deux électrons pour s'unir à deux atomes d'oxygène de la molécule phénolique agissant comme donneur d'électrons (Ribereau-Gayon, 1968).

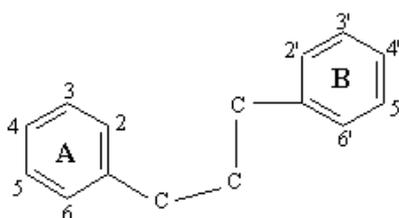


Figure III.2 Squelette de base des flavonoïdes (Ghedira, 2005).

Pour le dosage des flavonoïdes totaux, un volume de 1ml de chaque extrait est mélangé avec 1 ml de la solution $AlCl_3$ (2 %). Après l'agitation et l'homogénéisation, le mélange est incubé à la température ambiante pendant 1H et à l'abri de la lumière. Au bout de ce temps, l'absorbance maximale a été mesurée à 430 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (SHIMADZU, Modèle : UV-1800).

La quantification des flavonoïdes totaux a été déterminée en se basant sur une courbe d'étalonnage [$A_{(430nm)} = 3,2574 [Quercétine] + 0,0612$; $R^2 = 0,983$] (annexe 02) Obtenue dans les mêmes conditions en utilisant la quercétine (0 – 0,6 mg/ml) comme référence (Tableau III.2). La concentration finale en ces composés a été exprimée en mg d'équivalent de quercétine (EQ) par gramme de matière (coquille ou noyau d'amandes).

Tableau III.2 Gamme étalon pour le dosage des flavonoïdes totaux [Q : concentration (0,6 mg/ml) de la solution mère de quercétine].

Dilution de la quercétine	Q	Q/2	Q/4	Q/8	Q/16	Q/32	Q/64
[quercétine], mg/ml	0,06	0,03	0,015	0,008	0,004	0,002	0,001

2.6. Evaluation de l'activité antioxydante

L'activité antioxydante des deux extraits a été évaluée *in vitro* par trois méthodes :

- Détermination de pouvoir réducteur des ions ferrique (PR) ;
- Détermination du pouvoir d'inhibition du peroxyde d'hydrogène (PIPH)
- Détermination de pouvoir anti-radicalaire (PAR) au test de DPPH°.

2.6.1. Détermination du PR

Le pouvoir réducteur, évalué selon la procédure décrite par **Oyaizu (1986)**, indique l'aptitude des extraits à réduire le fer ferrique Fe^{3+} en fer ferreux Fe^{2+} . Le mécanisme est connu comme étant un indicateur de l'activité donatrice d'électrons, caractéristique de l'action antioxydante des différents antioxydants.

La présence des composés antioxydants (réducteurs) dans les extraits phénoliques provoque la réduction des ions ferriques (Fe^{+3}) du complexe de ferricyanure, en ions ferreux (Fe^{+2}). Cette réduction aboutit au changement de la couleur de la solution, du jaune au vert, couleur finale caractérisée par une absorbance maximale à 700 nm.

Le pouvoir réducteur est déterminé en se référant à une droite d'étalonnage préparée, dans les mêmes conditions, à partir d'une série de dilutions (0,0 - 0,01 mg/ml) d'acide ascorbique (Tableau III.3)

Tableau III.3 Préparation de la gamme standard de l'acide ascorbique.

Tubes à essai	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
Acide ascorbique (ml)	0	0,5	1	1,5	2	2,5
méthanol (ml)	2,5	2	1,5	1	0,5	0

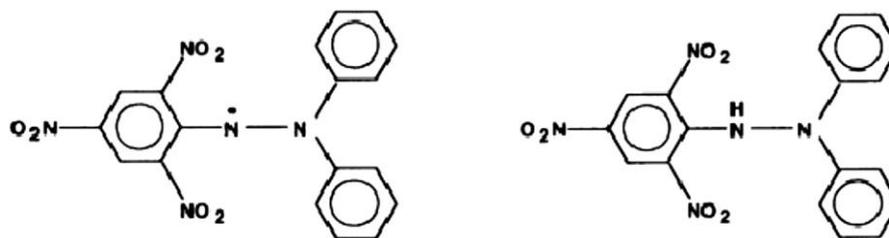
Un volume de 2,5 ml de chaque extrait est mélangé avec 2,5 l de la solution tampon phosphate (pH 6,60 ; 2 M) et 2,5 ml de solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium (1%). Après 20 min d'incubation à 50 °C, un volume de 2,5 ml de la solution d'acide trichloracétique à 10% est ajouté. Le tout est ensuite centrifugé (Hettich-ZENTRIFUGEN, modèle EBA) à 5000 t/m, pendant 10 min. Cinq ml du surnageant sont combinés avec 5 ml d'eau distillée et 1 ml de la solution de chlorure ferrique ($FeCl_3$ à 0,1 %) et utilisés pour la

détermination de l'absorbance à 700 nm en se servant d'un spectrophotomètre visible (SHIMADZV, Modèle : UV-1800). Une absorbance élevée indique une activité antioxydante élevée. Le blanc est préparé de la même façon en remplaçant l'extrait par le méthanol.

Le résultat obtenu du PR est estimé comme absorbance mesurée à 700 nm (Isfahlan et al., 2010). L'acide ascorbique (vitamine C) et l'acide gallique sont utilisés comme références.

2.6.2. Détermination du pouvoir antiradicalaire par le test au DPPH°

Dans le test au DPPH° les antioxydants réduisent le radical libre diphényl picryl-hydrazyl (DPPH°) en composé jaune, le diphényl picryl-hydrazine (Figure III.3) dont l'intensité de la couleur est inversement proportionnelle à la capacité des antioxydants présents dans le milieu à donner des protons (Sanchez-Moreno, 2002).



Diphénylpicrylhydrazyl (radical libre)

Diphénylpicrylhydrazine (monoradical)

(Violet)

(Jaune)

Figure III.3 Formes libre et liée du DPPH (Molyneux, 2004).

Dans des tubes à essai, 1 ml de chaque extrait est ajouté à 2 ml de la solution DPPH à 6.10^{-5} M. Après agitation par un vortex, le mélange est laissé à l'abri de la lumière pendant 30 min. La quantification des radicaux libres de DPPH restants est évaluée en utilisant un spectrophotomètre UV-visible (SHIMADZV, Modèle : UV-1800) réglée à 517 nm. L'acide ascorbique (vitamine C) et l'acide gallique sont utilisés comme références.

Les résultats peuvent être exprimés en tant qu'activité antiradicalaire (PAR) où l'inhibition des radicaux libres (en %) est évaluée en utilisant la formule suivante:

$$\text{AAR (\%)} = [(A_{\text{DPPH}} - A_{\text{S}}) / A_{\text{DPPH}}] \times 100$$

Où:

A_{DPPH} : absorbance de la solution de DPPH (déterminé contre le méthanol);

A_{S} : absorbance de la solution avec ajout de l'extrait (déterminé contre méthanol).

L'activité antioxydante a été exprimée comme EC_{50} (concentration en extrait phénolique ($\mu\text{g/ml}$) nécessaire à inhiber 50 % de DPPH $^{\circ}$). Ce paramètre a été déterminé graphiquement à partir de la phase linéaire de la courbe explorant la variation du pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de l'extrait phénolique.

2.6.3. Détermination du pouvoir d'inhibition du peroxyde d'hydrogène (PIPH)

Le PIPH des deux extraits a été déterminé selon la méthode de **Ruch et al. (1989)** avec des modifications mineures.

Un volume de 1 ml de chaque extrait, a été ajouté à 3 ml d'une solution tampon phosphate (0,1M, pH 7,4) et 1 ml de la solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 43 m mol/l, préparé dans la même solution tampon). L'acide gallique a été utilisé comme référence.

La concentration du peroxyde d'hydrogène a été mesurée par la lecture à 230 nm de la réaction entre le peroxyde et l'extrait phénolique. Le blanc étant l'extrait phénolique. La réduction de l'absorbance de la solution de peroxyde d'hydrogène est due uniquement à sa dégradation. La concentration en peroxyde d'hydrogène dans les différents milieux a été déterminée en se basant sur une courbe d'étalonnage ($A_{230\text{nm}} = 346,9[\text{H}_2\text{O}_2] + 0,044$; $R^2 = 0,99$) tracée en utilisant une série de concentrations (0,00 – 43 mM) de la solution de peroxyde d'hydrogène.

La capacité de la réduction de peroxyde d'hydrogène des extraits (PIPH) a été calculée à partir de l'équation suivante :

$$\text{PIPH \%} = 100 - ([\text{H}_2\text{O}_2] \text{ dans le milieu contenant l'additif} / [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ du contrôle}) \times 100$$

2.6.4. Corrélation entre l'activité antioxydante et les composés phénoliques

La corrélation entre la quantité des composés phénoliques contenus dans chaque extrait et l'activité antioxydante a été déterminée en se basant sur le coefficient de détermination (R^2) de la droite tracée en faisant varier la concentration en ces composés et le pouvoir antioxydant correspondant.

2.7. Analyses statistiques des données

Les analyses statistiques descriptives ont été effectuées en utilisant le Microsoft EXcel 2010. La signification de la différence entre les moyennes a été évaluée par analyse de la variance (ANOVA) selon le test de Tukey (HSD) à un niveau de probabilité de $p < 0,05$ au moyen XL-STAT-2009.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Quantification des composés phénoliques

Les résultats du dosage des polyphénols et des flavonoïdes contenus dans les extraits phénoliques de la coquille et le noyau d'amandes (*Prunus amygdalus*) amères et douces sont présentés dans la Figure III.4

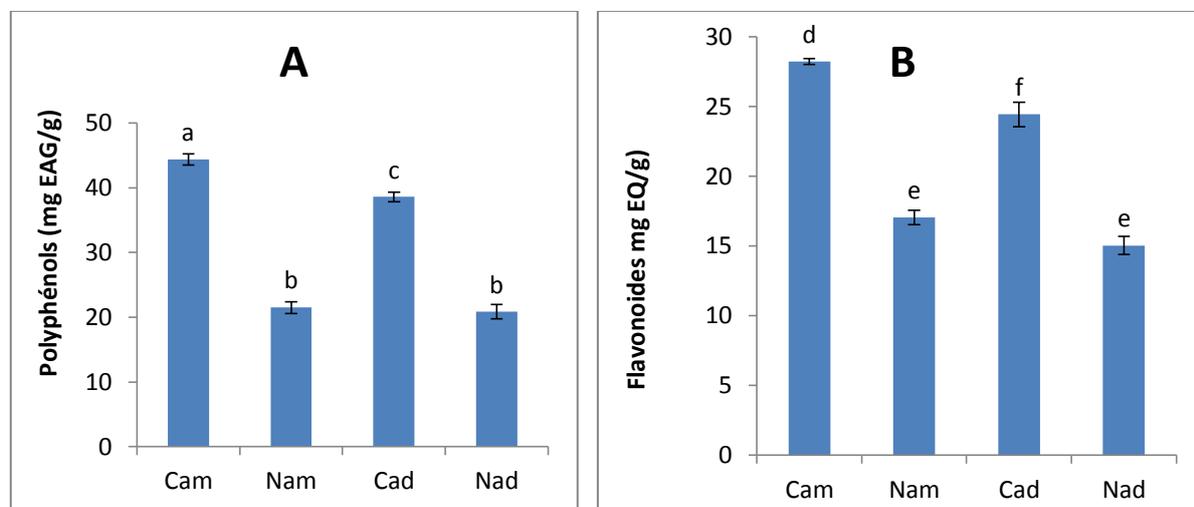


Figure III.4 Polyphénols totaux (A) et flavonoïdes totaux (B) contenus dans la coquille et noyau d'amandes (*Prunus amygdalus*) amères et douces [Cam : coquille d'amandes amères ; Nam : noyau d'amandes amères ; Cad : coquille d'amandes douces ; Nad : noyau d'amandes douces ; EAG : équivalent d'acide gallique ; EQ : équivalent de quercétine ; les indices sur l'histogramme montrent la différence significative ($p < 0,05$)

Selon l'ANOVA, il s'avère que la coquille d'amandes amères étudiée a une teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes, significativement ($p < 0,05$) supérieure (44,36 mg EAG/g) à celle de son noyau (21,485 mg EAG/g), mais aussi à la valeur obtenue pour la coquille d'amandes douces (38,576 mg EAG/g).

D'autre part, les noyaux analysés possèdent des quantités similaires ($p < 0,05$) en composés phénoliques qui sont de l'ordre de 21,485 mg EAG/g, dont plus de 72 % sont des flavonoïdes.

La quantité en polyphénols des coquilles des deux variétés trouvée dans cette étude se trouve dans la gamme variant de $18,4 \pm 1,30$ à $18,4 \pm 1,30$ mg EAG/g obtenue par **Sfahlan et al. (2009)** et qui correspond aux coquilles d'amandes iraniennes (*Amygdalus communis* L.) de génotypes différents.

D'autre part, la quantité des polyphénols des noyaux se situe également dans la gamme variant de $(9,22 \pm 1,04$ à $163,71 \pm 3,04)$ mg/g rapportée par **Barreira et al. (2008)** et qui sont en rapport aux noyaux de dix cultivars d'amandes douces cultivées et commercialisées au Portugal. Quant aux flavonoïdes, leurs teneurs concordent également aux résultats $(6,24 \pm 1,36$ à $25,02 \pm 8,43$ mg EQ/g) obtenus par ces mêmes auteurs et pour les mêmes variétés d'amandes.

Notons que le taux des composés phénoliques peut varier en fonction de la méthode d'extraction, la nature du standard utilisé, l'origine géographiques (nature de sol, climat, altitude), la période de récolte, les conditions du stockage (**Valnet et al., 1992**), le génotype d'amandes (**Sfahlan et al., 2009**) et le solvant choisi. La nature du solvant a même une influence sur la qualité des composés à extraire. Différents solvants d'extraction peuvent fournir différents types de composés en raison de leur nature et sensibilité chimique variable vis-à-vis des méthodes d'extraction (**Isfahlan et al., 2010**). L'éther diéthylique (**Takeoka et al., 2000**), le méthanol (**Takeoka et al., 2002**), l'acétate éthylique et le *n*-butanol (**Sang et al., 2002**) ont été employés pour extraire les composés phénoliques à partir des coquilles et des coques d'amandes douces, et ils ont eu comme conséquence différents composés extraits. Afin d'optimiser le rendement des composés phénoliques des coques d'amandes douces dans différentes conditions expérimentales, **Pinelo et al. (2004)** ont prouvé qu'entre trois solvants (éthanol, méthanol, et eau), l'éthanol était le solvant le plus favorable pour l'extraction de ces composés, alors que le méthanol a été le plus sélectif.

Il faut noter que les composés phénoliques se caractérisent par un pouvoir antioxydant très intéressant (**Sfahlan et al., 2009**).

3.2. Evaluation de l'activité antioxydante

Rappelons que les activités antioxydante et antiradicalaire des amandes analysées ont été évaluées *in vitro* en utilisant trois méthodes différentes :

- Détermination du pouvoir réducteur des ions ferriques (PR) ;
- Détermination de pouvoir antioxydante par le test d'inhibition du peroxyde d'hydrogène (PIHP) ;
- Détermination de le pouvoir antiradicalaire (PAR) par le test au DPPH°.

3. 2.1. Détermination du pouvoir réducteur (PR)

Le potentiel antioxydant des extraits éthanoliques des amandes douces et amères est estimé par la méthode de réduction du ferricyanure de potassium, le ferrique (Fe^{+3}) est réduit en ferreux (Fe^{+2}) par les électrons cédés par les polyphénols des extraits (**Chu et al., 2000**).

Exprimé comme absorbance (mesurée à 700 nm), les résultats du pouvoir réducteur des différents extraits sont présentés dans la Figure III.5.

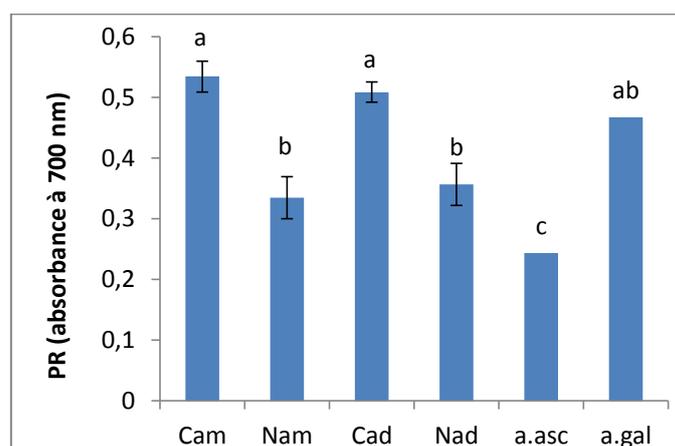


Figure III.5 Pouvoir réducteur des extraits phénoliques de la coquille et noyau d'amandes (*Prunus amygdalus*) amères et douces comparé à celui des acides ascorbique et gallique (Cam : coquille d'amandes amères ; Nam : noyau d'amandes amères ; Cad : coquille d'amandes douces ; Nad : noyau d'amandes douces ; a.asc : acide ascorbique ; a.gal : acide gallique ; les indices, sur l'histogramme, montrent la différence significative ($p < 0,05$))

Présentant des valeurs comparables ($p < 0,05$), les amandes analysées possèdent un PR significativement supérieure à celui présenté par l'acide ascorbique et équivalent au PR de l'acide gallique.

Évalué par **Barreira et al. (2008)** et exprimé par la EC_{50} , le PR des extraits méthanoliques de dix cultivars d'amandes douces cultivés et commercialisés au Portugal semble très intéressant vu la valeur très basse de la EC_{50} ($< 0,8 \mu\text{g/ml}$).

L'activité antioxydante des végétaux est fortement attribuée à la présence des composés phénoliques. Cette activité peut être liée à leurs propriétés redox qui leur permettent d'agir comme agents réducteurs ou donneurs d'atomes d'hydrogène (**Barreira et al., 2008**). Ils ont aussi la capacité de chélater les métaux, inhiber les lipoxygénases, piéger les radicaux libres et même neutraliser l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) (**Barreira et al., 2008**). Cette espèce d'oxygène

excité, étant plus réactive envers les lipides insaturés que l'oxygène à l'état fondamental ($^3\text{O}_2$), peut aboutir à la formation d'hydroperoxydes. Il est souvent induit par les pigments chlorophylliens (photosensibilisateur) présents dans les huiles végétales (BenTekaya et Hassouna, 2005).

Le PR d'un composé peut être un bon indicateur de son activité antioxydante (Isfahlan et al., 2010).

La corrélation entre la concentration en polyphénols et le pouvoir réducteur des différents extraits est présentée dans la Figure III.6. Selon l'ANOVA, la différence entre les différents points de corrélation est significative ($p < 0,05$). En effet, l'augmentation linéaire du PR en fonction de la quantité totale en polyphénols signifie qu'il y a une forte corrélation (positive) entre ces deux concepts, vue le coefficient de détermination élevé ($R^2 > 0,97$).

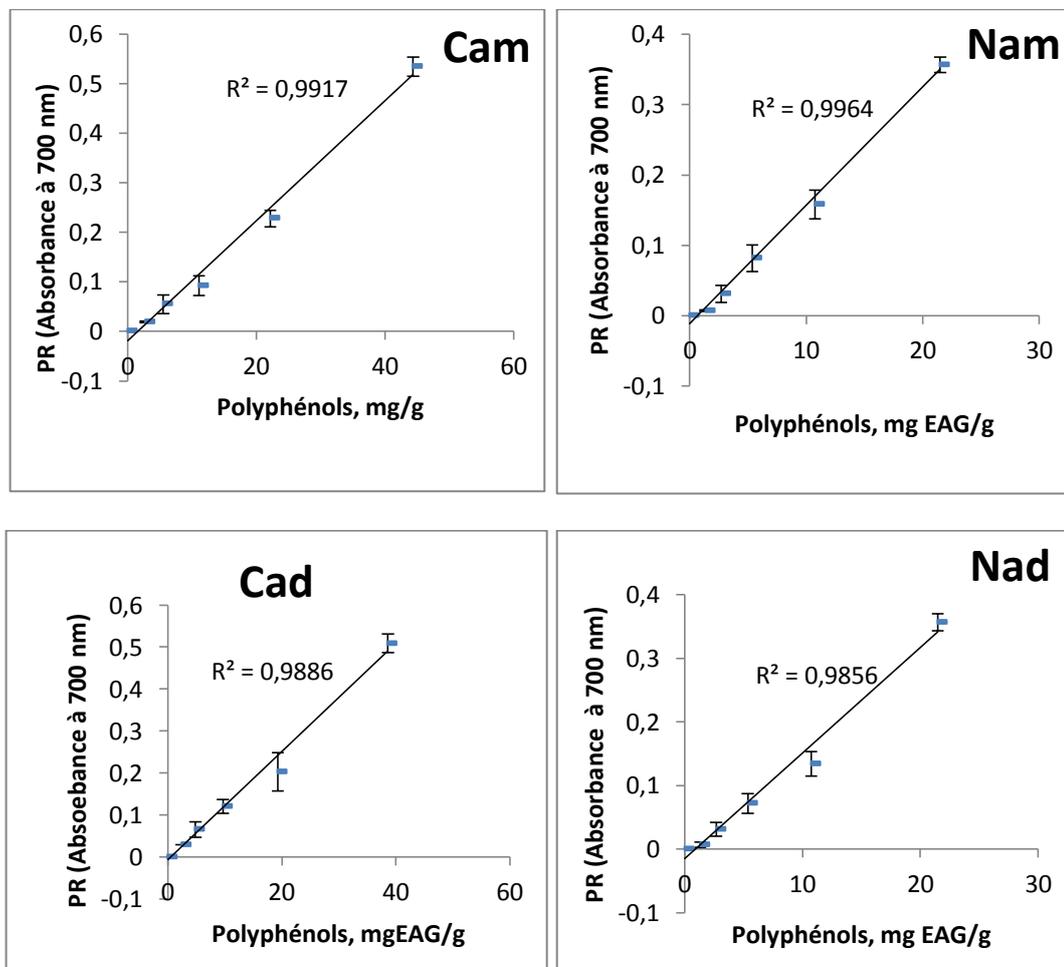


Figure III.6 Corrélation entre le pouvoir réducteur et la concentration en polyphénols totaux contenus dans l'extrait méthanolique des deux types d'amandes.

Notant que plusieurs auteurs (Velioglu et al., 1998 ; Ferreira et al., 2007 ; Isfahlan et al., 2010) ont trouvé que le PR est fortement corrélé avec la quantité en polyphénols. Ces derniers semblent responsables de la capacité réductrice inhérente aux différents extraits d'amandes.

Les résultats trouvés dans la présente étude sont en concordance avec ceux rapportés par Sfahlan et al. (2009). Ces auteurs ont constaté qu'il y a une forte corrélation ($R^2 = 0,981$) entre le PR et la teneur en polyphénols contenus dans des extraits méthanoliques des coques et des coquilles issues de quatre espèces différentes d'amandes sauvages iraniennes (*Amygdalus lycioides* Spach, *A. kotschy* Boiss. & Hohen, *A. pabotti* Browicz, *A. trichamygdalus* (Hand.-Mzt) Woronow).

Par ailleurs, il se peut que la quantité en polyphénols soit faiblement corrélée avec le PR, bien que ce dernier soit considérable. Ceci s'explique par le fait que les composés phénoliques, dotés de cette activité, agissent davantage par leur nature qualitative que quantitative (Frison-Norrie et Sporns, 2002).

3.2.3. Pouvoir d'inhibition du peroxyde d'hydrogène (PIPH)

Exprimés en pourcentage d'inhibition (%), les résultats du PIPH caractérisant les différents extraits d'amandes sont représentés dans la Figure III.7.

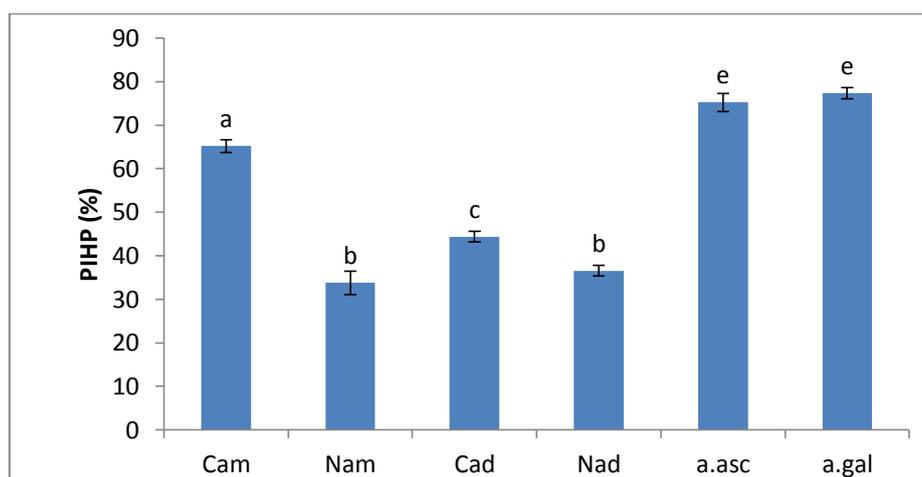


Figure III.7 Pourcentage d'inhibition du peroxyde d'hydrogène par les extraits phénoliques de la coquille et noyau d'amandes (*Prunus amygdalus*) amères et douces comparé à celui des acides ascorbique et gallique (Cam : coquille d'amandes amères ; Nam : noyau d'amandes amères ; Cad : coquille d'amandes douces ; Nad : noyau d'amandes douces ; a.asc : acide ascorbique ; a.gal : acide gallique ; les indices, sur l'histogramme, montrent la différence significative ($p < 0,05$)

D'après les résultats obtenus (figure III.8) l'extrait de la coquille d'amandes amères est le plus actif (65%) à inhiber les peroxydes d'hydrogène ($p < 0,05$) comparativement à la coquille (44,36%) et noyau (36%) d'amandes douces, mais aussi à son noyau. Toutefois, cette activité d'inhibition des substances de peroxydes semble significativement ($p < 0,05$) faibles par rapport à celle donnée par les témoins, les acides ascorbique et gallique.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'évaluation du PIPH par les amandes. Sur leurs coques et leurs coquilles, deux études ont été publiées par **Sfahlan et al. (2009)** et **Isfahlan et al. (2010)**. Les résultats obtenus dans ces deux études ont confirmé que le PIPH par des extraits méthanoliques varie en fonction de l'espèce et le génotype d'amandes. Le PIPH dépend de la concentration de l'extrait (éthanolique) selon **Siriwardhana et Shahidi (2002)**.

La corrélation entre la quantité en polyphénols et le PIPH est estimée par le coefficient de détermination (R^2) déterminé par le logiciel (Microsoft Excel 2010) et est représentée par les Figures III.8

Une forte corrélation (positive, $R^2 > 0,98$) est observée entre l'activité inhibitrice du peroxyde d'hydrogène par les différents extraits phénoliques préparés et leurs teneurs en polyphénols. Ces résultats de corrélation se concordent à ceux qui ont été rapportés par **Isfahlan et al. (2010)**, et qui correspondent aux coques et aux coquilles d'amandes douces. Ces auteurs ont observé également une forte corrélation ($R^2 = 0,9929$) entre le PIPH et la concentration en polyphénols qui avaient été extraits, rappelons-nous, par de l'alcool méthylique.

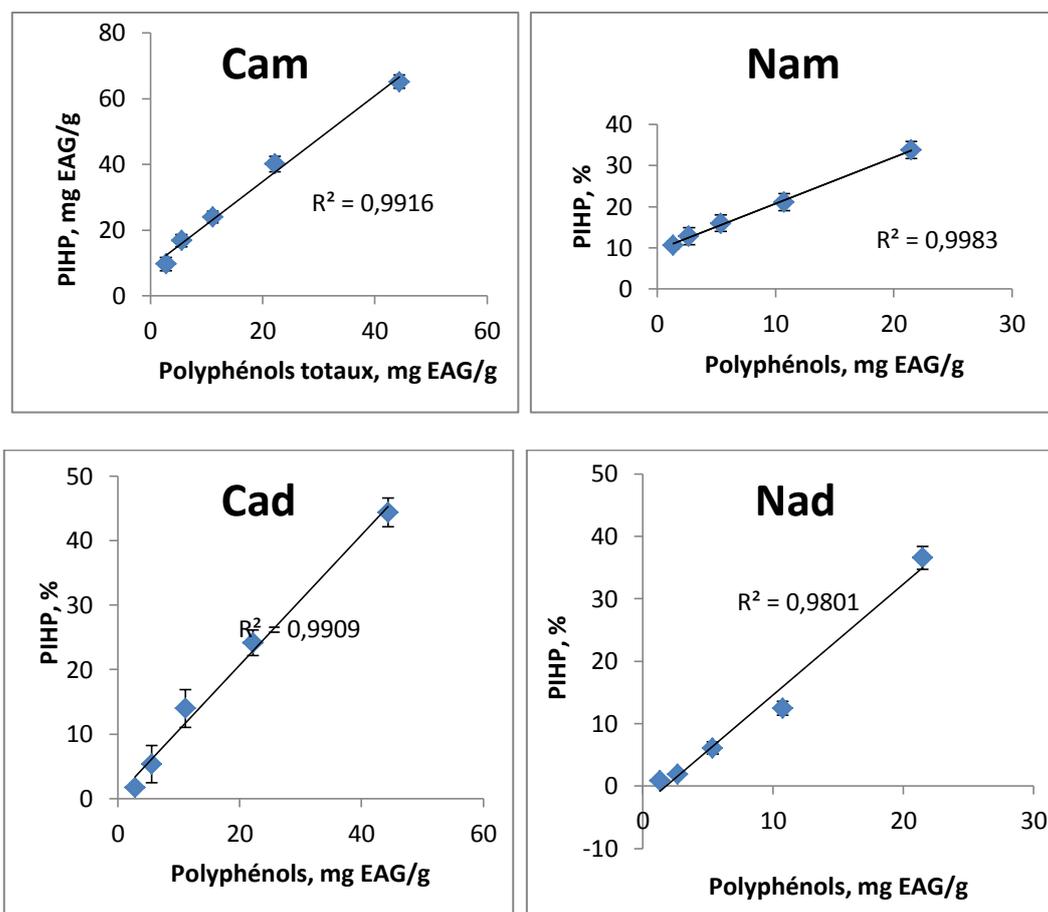


Figure III.8 Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux des différents extraits et le pouvoir d'inhibition du peroxyde d'hydrogène.

3.2.5. Réduction du DPPH°

L'activité antiradicalaire a été étudiée par le test au DPPH° où la réduction de coloration du radical a été suivie à 517 nm. La simplicité et l'efficacité de cette méthode du DPPH° ont font plus largement répondu pour l'évaluation de la capacité du piégeage des radicaux libres (**Peiyuan et al., 2011**). Cette technique est basée sur un simple mécanisme de transfert d'électrons plutôt que sur le transfert d'atomes d'hydrogène caractéristique des autres méthodes comme l'analyse de l'ORAC (*Oxygen Radical Absorbance Capacity*) (**Li et al., 2010**).

Exprimée en EC_{50} , l'activité antiradicalaire des différents extraits est présentée dans la figure III.9.

Possédant la même activité antiradicalaire ($EC_{50}=5 \mu\text{g/ml env.}$), d'après l'ANOVA, les deux types de coquilles sont sensiblement moins efficaces que les deux antioxydants de

référence, acides ascorbique et gallique, mais sont plus efficaces que leurs noyaux (EC₅₀ de 7,501 à 13,163 µg/ml).

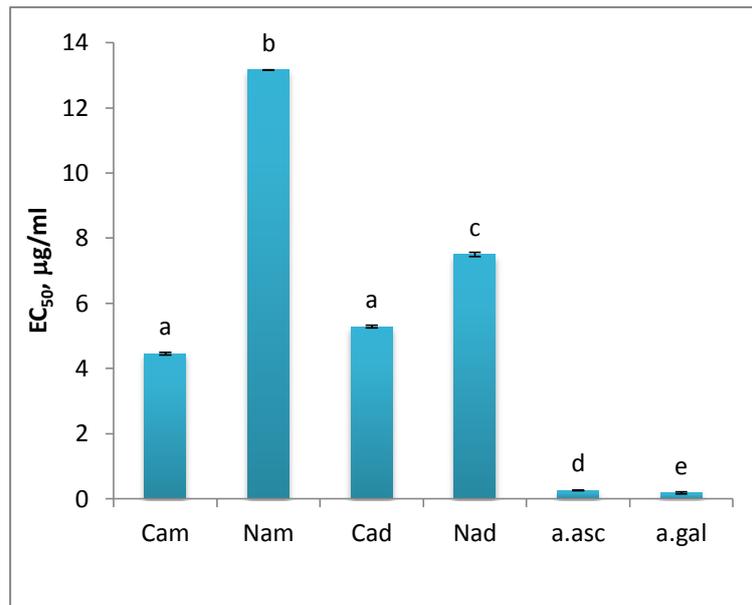


Figure III.9 EC₅₀ caractérisant les différents extraits phénoliques préparés.

Les valeurs des EC₅₀ trouvées dans notre étude se rapprochent de celle communiquée par **Barreira et al. (2008)** et qui concernent les noyaux d'amandes douces cultivées et commercialisées au Portugal.

Sur un autre plan, faut-il le noter, l'activité antiradicalaire s'influe par plusieurs facteurs tels que la nature du solvant et la méthode d'extraction : **Peiyuanli et al. (2011)** ont trouvé que l'extrait éthylique semble plus efficace que celui de l'éther de pétrole et que l'extraction à froid est plus rentable qu'à l'extraction par Soxhlet.

Bien que l'activité antiradicalaire soit évaluée pour de nombreux végétaux, très peu de travaux sont consacrés aux amandes (**Barreira et al., 2008 ; Sfahlan et al., 2009 ; Isfahlan et al., 2010**).

L'activité antiradicalaire inhérente aux extraits d'amandes étudiées est attribuée en forte proportion à la présence des composés phénoliques constitutifs des amandes. En plus de leur pouvoir de chélater les métaux, d'inhiber les lipoxygénases et neutraliser l'oxygène singulet (¹O₂) comme signalé ci-dessus, ces composés ont également une bonne capacité de piéger les radicaux libres (**Barreira et al., 2008**). Parmi les composés phénoliques, les flavonoïdes. Dans le système nutritionnelle, les flavonoïdes peuvent agir comme très bons inhibiteurs des radicaux libres et ils mettent fin à la réaction en chaînes radicalaires des

triglycérides, comme ils possèdent aussi d'autres activités biologiques telles que l'activité anti-inflammatoire et l'action vasodilatatoire (**Roedig-Penman et Gordon, 1998**).

En dépit que le test au DPPH° soit considéré comme une méthode simple, rapide et facile à mettre en œuvre, il n'est pas quantitatif, mais il permet de comparer différents extraits entre eux selon leur capacité à piéger le DPPH° et ainsi, d'apprécier les variations qualitatives des composés phénoliques. L'évaluation de l'activité antiradicalaire doit être donc interprétée avec précaution du fait que l'absorbance du DPPH° à 515-520 nm diminue sous l'action de la lumière, de l'oxygène, en fonction du pH et le type du solvant additionné à l'antioxydant. La structure chimique et la polarité de l'antioxydant sont déterminantes pour sa capacité à piéger les radicaux libres (**Popovici et al., 2009**).

4. CONCLUSION

Les résultats obtenus ont avéré que les deux variétés ont des propriétés antioxydantes similaires. Elles constituent, en effet, une source non négligeable des composés phénoliques (>44 mg EAG/g) dont plus de 60% sont des flavonoïdes acquérant ainsi aux amandes étudiées des activités antioxydante et antiradicalaire intéressantes dépassant parfois celle donnée par l'acide ascorbique et l'acide gallique.

Enfin, par ces propriétés si intéressantes, les amandes amères forment une précieuse matière biologique méritant d'être valorisée comme antioxydant naturels.

Références bibliographiques

- Barreira João C.M., Ferreira Isabel C.F.R., Oliveira M. Beatriz P.P., Pereira José Alberto, 2008.** Antioxidant activity and bioactive compounds of ten Portuguese regional and commercial almond cultivars. *Food and Chemical Toxicology*, v. 46, p. 2230–2235.
- Ben Tekaya, Hassouna, 2005.** Étude de la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge extra tunisienne au cours de son stockage. *Fondamental*. v. 12, p. 447- 454.
- Chu Y., 2000.** Flavonoid content of several vegetables and their antioxidant activity. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 80, p. 561-566.
- Dimitrios Boskou, 2006.** Sources of natural Phenolic antioxidants. *Trends in Food Science and Technology*, v. 17, p. 505–512.

- Ferreira, I.C.F.R., Baptista, P., Vilas-Boas, M., Barros, L., 2007.** Free-radical scavenging capacity and reducing power of wild edible mushrooms from northeast Portugal. *Food Chemistry*, v. 100, p. 1511–1516.
- Frison-Norrie S., Sporns P., 2002.** Identification and quantification of flavonol glycosides in almond seedcoats using MALDI-TOF MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, p. 2782-2787.
- Ghedira K. (2005).** Les flavonoïdes: structure, propriétés biologiques, rôle prophylactique et emplois en thérapeutique. *Phytotherapie*, v. 3 (4), p. 162-169.
- Isfahlan Ali Jahanban, Mahmoodzadeh Ahmad , Hasanzadeh Abdollah, Heidari Reza, Isfahlan1 Ali Jahanban, Mahmoodzadeh Ahmad, 2010.** Antioxidant and antiradical activities of phenolic extracts from Iranian almond (*Prunus amygdalus* L.) hulls and shells. *Turkish Journal of Biology*. v. 34, p.165-173.
- Khansari Nemat; Shakiba Yadollah; Mahmoudi Mahdi, 2009.** Chronic Inflammation and Oxidative Stress as a Major Cause of Age- Related Diseases and Cancer. *Recent Patents on Inflammation & Allergy Drug*. v. 3 (1), p. 73-88.
- Latino-Martel Paule, Bachman Patrick, le groupe de travail, 2012.** Nutrition chez le patient adulte atteint de cancer : compléments alimentaires antioxydants pendant et au décours du traitement des cancers. *Nutrition clinique et métabolisme*, v. 26, p. 238–246.
- Li Li-Ya, Li Li-Qi, Guo Chang-Hong, 2010.** Evaluation of *in vitro* antioxidant and antibacterial activities of *Laminaria japonica* polysaccharides, *Journal of Medicinal Plants Research*, v. 4 (21), p. 2194-2198.
- Maritim A. C., Sanders R. A., Watkins J. B. J. B., 2003.** Diabetes, oxidative stress, and antioxidants: A review. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*. v. 17, (1), p. 24–38, 2003.
- Molyneux P., 2004.** The use of the stable free radical diphenylpicryl-hydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, v. 26, p. 211–219.
- Oyaizu M., 1986.** Studies on products of browning reaction: ant oxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. *Japanese Journal of Nutrition*, v. 44, p.307–315.
- Peiyuan Li, Lini Huo, Wei Su et al., 2011.** Free radical-scavenging capacity, antioxidant activity and phenolic content of *Pouzolzia zeylanica*. *Journal of the Serbian Chemical Society*. v. 76 (5), p. 709–717.

- Pinelo M., Rubilar M., Sineiro J., Núñez M.J., 2004.** Extraction of antioxidant phenolic from almond hulls (*Prunus amygdalus*) and pine sawdust (*Pinuspinaster*). *Food Chemistry*, v.85: p. 267-273.
- Popovici Cristina, Saykova Ilonka, Tylkowski Bartek, 2009.** Evaluation de l'activité antioxydant des composés phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH. *Revue de génie industriel*, v. 4, p. 25-39.
- Riberau-Gayon P., (1968).** Les composés phénoliques des végétaux. *Ed. Dunod. Paris*, 254p.
- Roedig-Penman et Gordon, 1998.** Antioxidant properties of myricetin and quercetin in oil and emulsions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.75, p. 169-180.
- Ruch Cheng, Klauring, 1989.** Prevention of cytotoxicity and inhibition of intercellular communication by antioxidant catechins isolated from Chinese green tea. *Carcinogenesis*, v.10, p.1003–1008.
- Sanchez-Morino, 1998.** Main methods used in lipid oxidation determination. *Food Science and Technology International*, v.4, p. 391-399.
- Sang Shengmin, Lapsley Karen, Jeong Woo-Sik, Lachance Paul A., Ho Chi-Tang, and Rosen Robert T., 2002.** Antioxidative phenolic compounds isolated from almond skins (*Prunus amygdalus* Batsch). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, p. 2459-2463.
- Sfahlan Ali Jahanban, Mahmoodzadeh Ahmad, Hasanzadeh Abdollah, Heidari Reza, Jamei Rashid, 2009.** Antioxidants and antiradicals in almond hull and shell (*Amygdalus communis* L.) as a function of genotype. *Food Chemistry*, v. 115, p. 529–533.
- Siriwardhana Subhashinee S. K. W et Shahidi Fereidoon, 2002.** Antiradical activity of extracts of almond and its by-products. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.79, p. 903–908.
- Takeoka, G.R., Dao, L.T., Teranishi, R., Wong, R., Flessa, S., Harden, L., 2000.** Identification of three triterpenoids in almond hulls. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 48, p. 3437–3439.
- Velioglu, Y.S., Mazza, G., Gao, L., Oomah, B.D., 1998.** Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 46, p. 4113–4117.

Partie IV :

UTILISATION DE LA COQUILLE
D'AMANDES (*Prunus amygdalus*) AMERES
COMME ADSORBANT DU BLEU DE
METHYLENE

Résumé

La présente étude vise principalement la valorisation de la coquille d'amande amère (*Prunus amygdalus*), fruit d'une plante sauvage poussant dans la région d'Ait-Ouerthilène (Setif). La valorisation consiste en la préparation, par différentes méthodes, d'un adsorbant actif. La coquille a été caractérisée avant et après activation par différentes analyses physicochimiques et sa capacité d'adsorption a été étudiée. Cinq modèles ont été appliqués pour décrire la cinétique d'adsorption : Pseudo-premier-ordre, Pseudo-deuxième-ordre, Elovich, modèle de diffusion et celui de Peleg. Celui-ci, n'a jamais été employé dans l'étude du phénomène d'adsorption. Ce modèle s'est avéré, dans notre cas, le plus adéquat ($R^2 = 0,99$) aussi bien avant qu'après activation. Ces résultats concordent avec ceux obtenus par le modèle de Pseudo-deuxième-ordre. Pour la modélisation des isothermes d'adsorption les modèles de Freundlich, Langmuir et Tempkin ont été vérifiés. Ce dernier donne les résultats les plus concluants pour l'adsorption par la coquille brute. Après l'activation de cette matière, il semble que le modèle de Freundlich décrit mieux cette adsorption.

1. INTRODUCTION

L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement des déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines, suscite l'attention des industriels à trouver les moyens techniques pour réduire ces déchets par leur valorisation dans différents domaines.

La coquille d'amande est le matériel lignocellulosique formant l'endocarpe épais du fruit d'amandier et qui présente plus de 50% du poids total de la graine (**Urrestarazu et al., 2005**). Elle constitue, par ce pourcentage une quantité importante de déchets nécessitant d'être réduit en l'exploitant, par exemple comme matière première utilisée pour la préparation des charbons actifs.

Le charbon actif peut être préparé à partir de nombreux résidus lignocellulosique, tels que les grignons d'olive, les noyaux d'abricot (**Hacisferogullari et al., 2007 ; Soleimani et kaghazchi, 2008**) et de noyaux de dattes (**Alhamed, 2009**), les coquilles d'amandes (**Senturk et al., 2010**), etc. Les charbons obtenus ont trouvé leurs applications dans plusieurs filières telles que le traitement des eaux, la purification de produits, et l'adsorption de gaz.

La préparation du charbon actif à partir des matériaux lignocellulosiques par activation chimique a fait l'objet de nombreux travaux (Molina-Sabio, 2004 ; Hayashi et al., 2002). L'avantage de ce procédé est d'opérer à des températures faibles.

La présente étude a pour but de valoriser la graine d'amande amère, fruit d'une plante sauvage (amandier) qui pousse dans la région d'Ait Oerthilèn (Setif). En l'absence de données statistiques agricoles concernant la densité floristique de cet arbre, nous ne pouvant que témoigner de l'importante surface couverte par cet arbre dans cette région. La valorisation consiste en la possibilité de préparation d'un adsorbant actif à partir de la coquille de ces graines.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1. Présentation de la coquille d'amandes

La coquille (figure IV.1b) retenue dans la présente étude est issue des amandes amères sauvages appartenant à l'espèce *Prunus amygdalus* (voir partie I, paragraphe I.2.1.).

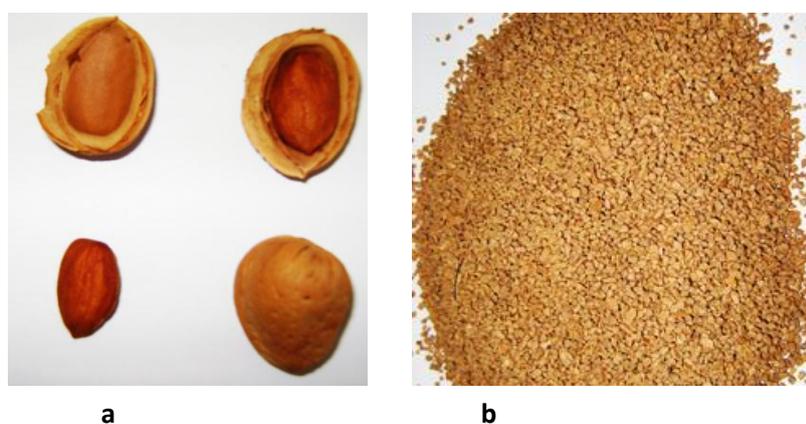


Figure IV.1 a- Différentes parties de la graine d'amande, b- Broyat de la coquille d'amande.

2.2. Préparation de la coquille d'amande

L'essai de l'obtention du CA à partir de la coquille est précédé par la préparation de cette matière selon l'organigramme présenté dans la Figure IV.2.

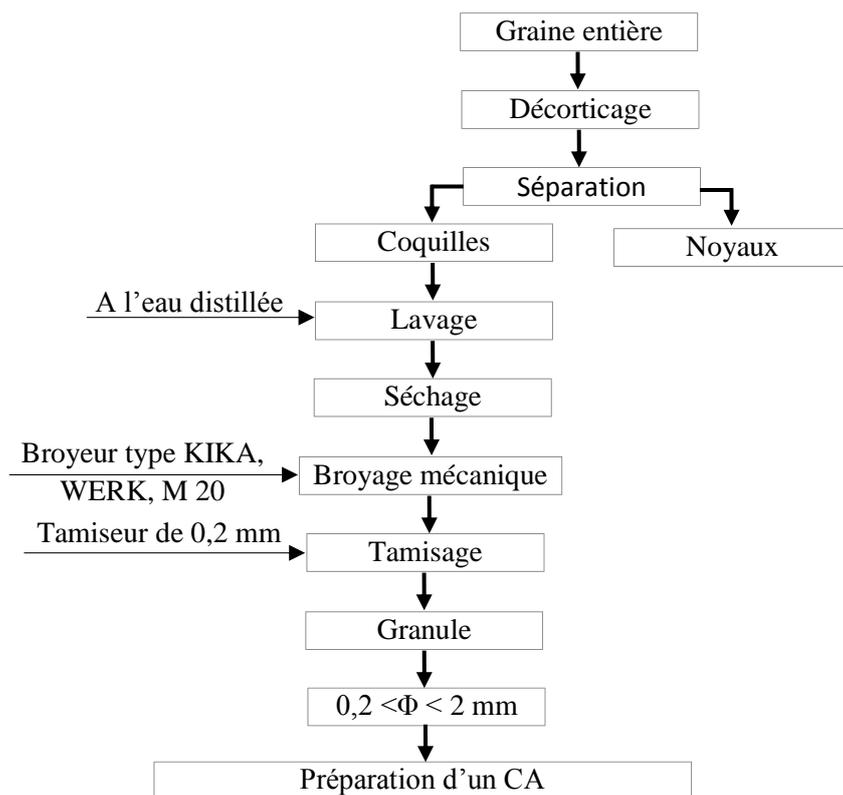


Figure VI.2 Préparation de la coquille pour l'obtention du CA.

2.3. Obtention de charbon actif

Dans un but de valoriser la coquille d'amande, des CAs ont été préparés par différentes voies:

- Carbonisation et activation avec H_3PO_4 à 85%;
- Carbonisation et activation avec KOH concentré;
- Activation (sans carbonisation) avec H_3PO_4 à 85%;
- Activation (sans carbonisation) avec KOH concentré.

2.3.1. Carbonisation

Une fois préparée, la coquille est carbonisée dans un four à moufle à 400°C pendant 1 heure (Nabais et al., 2011).

2.3.2. Activation

Les deux produits «carbonisé» et «non carbonisée» sont activés selon deux méthodes:

- avec l'acide phosphorique (H_3PO_4 à 85%);
- avec l'hydroxyde de potassium (KOH concentré).

2.3.2.1. Activation avec l'acide phosphorique

L'activation est réalisée selon la méthode décrite par **Soleimani et Kaghazchi (2008)** avec quelques modifications mineures. Elle est réalisée selon le diagramme de la Figure IV.3.

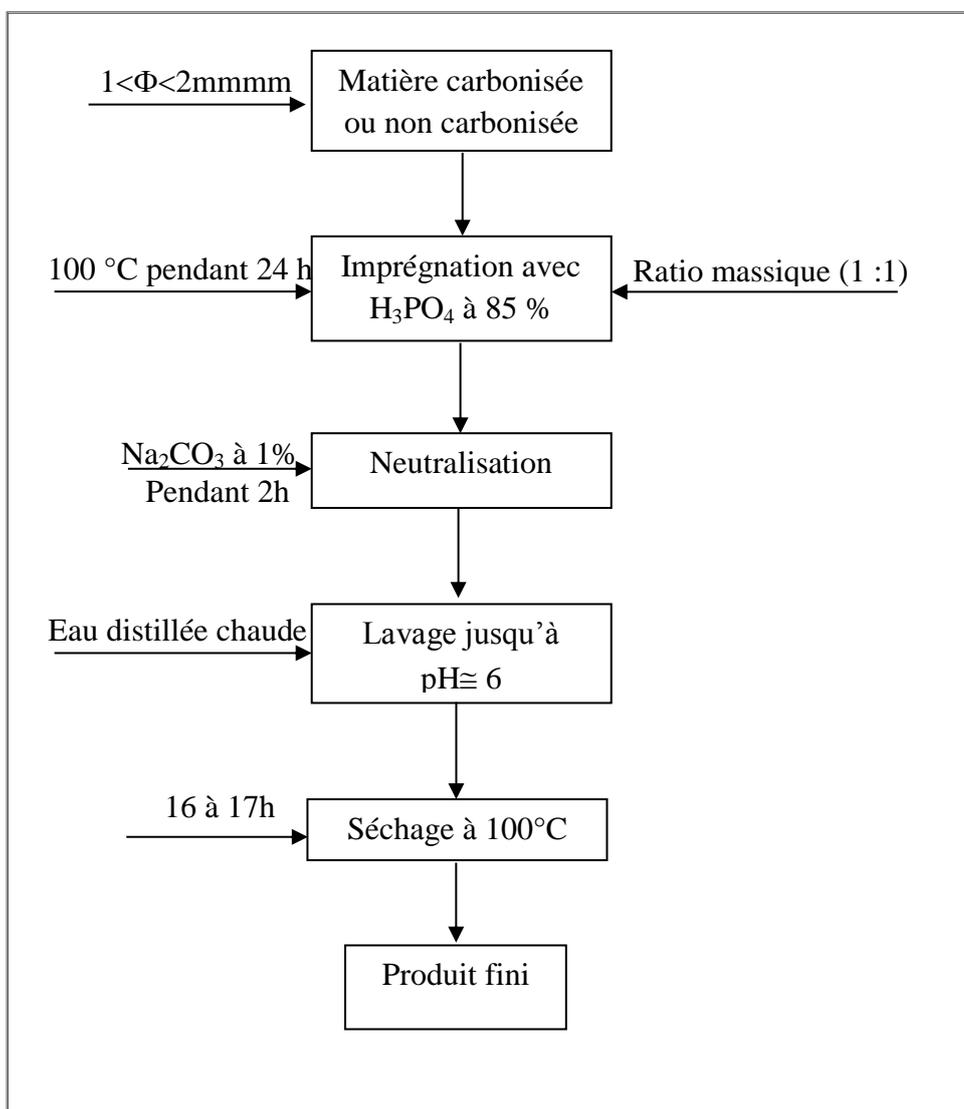


Figure IV.3 Activation de la coquille d'amande avec H₃PO₄ à 85% (Soleimani et Kaghazchi, 2008).

2.3.2.2. Activation avec l'hydroxyde de potassium concentré

L'activation dans ce cas est faite selon la méthode donnée par **Olivares-Marin et al. (2006)**, avec quelques modifications mineures. Elle est réalisée selon l'organigramme donné dans la Figure IV.4.

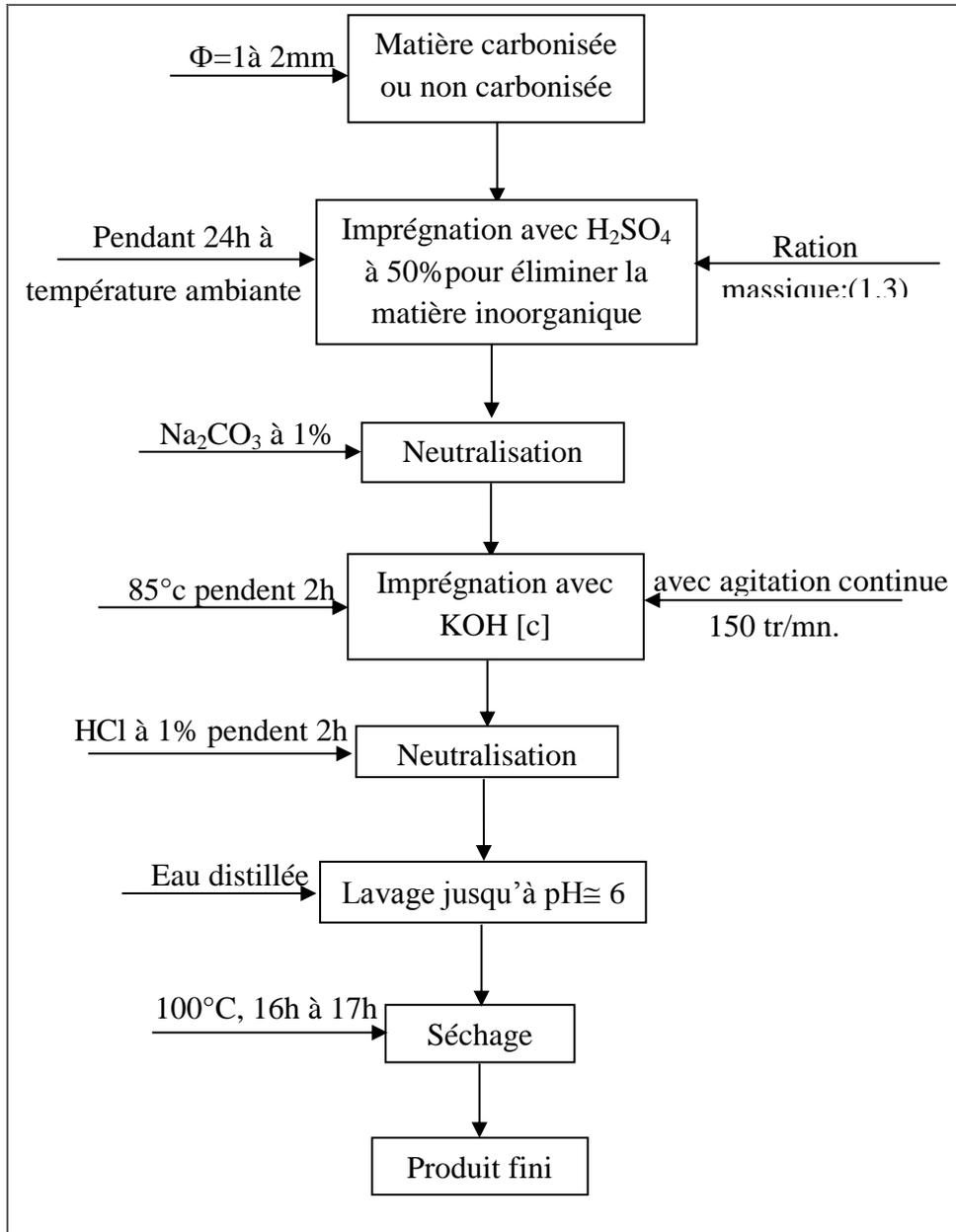


Figure IV.4 Activation basique de la coquille d'amandes (**Olivares-Marin et al., 2006**).

2.3.3. Degré d'activation

Le degré (ou taux) d'activation est la perte de masse au cours de l'activation appelé habituellement «Burn-off» (Ioannidou et Zabaniotou, 2007). Il est évalué en utilisant la formule suivante:

$$\text{Burn of} = \frac{P_i - p_f}{P_i} 100 \quad (\text{IV.1})$$

P_i : Poids de la prise d'essais (g);

P_f : Poids de la coquille activée (g).

2.3.4. Rendement du processus

Le rendement (E), encore appelé efficacité du processus d'obtention du charbon, est calculé selon la formule suivante: (Ioannidou et Zabaniotou, 2007).

$$E = \frac{\text{Poids du charbon obtenu}}{\text{Poids de la matière première}} .100 \quad (\text{IV.2})$$

2.4. Caractérisation des adsorbants

La caractérisation d'un adsorbant (tel que CA) s'impose par ses applications pratiques multiples telles que la décoloration, la désodorisation, la décontamination... (Ayrat, 2009). Seuls les adsorbants non carbonisés sont retenus sur le plan physicochimique. Cela est basé sur quelques essais préliminaires, dans les quels, il a été constaté que le BM soit adsorbé de la même intensité d'adsorption. Les avantages économiques et environnementaux associés à la préparation d'un adsorbant non carbonisé sont également pris en compte lors du choix.

2.4.1. Caractérisation physique

La détermination de la densité en vrac (ϕ_b), du coefficient de frottement statique et de l'angle de repos est effectuée selon les méthodes décrites à la partie I. Sauf qu'ici les dimensions (hauteur \times diamètre) du cylindre pour la détermination des deux dernières analyses sont de (4,5 \times 4,5) cm.

2.4.2. Caractérisation physicochimique

2.4.2.1. Teneurs en cendres et en éléments minéraux

Les teneurs en eau, en cendres et en éléments minéraux sont déterminées selon les méthodes données dans la partie II.

2.4.2.2. Détermination de la conductivité électrique

La mesure de la conductivité est effectuée selon la procédure décrite par **Ahmedna et al. (2000)**. Un gramme d'un adsorbant a été ajouté à 100 ml d'eau bi-distillée. La solution est laissée à la température ambiante pendant 20 mn. La conductivité électrique est mesurée en utilisant un conductimètre.

2.4.2.3. Evaluation de la dureté

La dureté du CA a été déterminée en le soumettant au test d'usure comme décrit par **Toles et al. (2000)**. Un gramme de CA a été ajouté à 100 ml de solution tampon d'acétate (pH 4,8) dans un bécher de 150ml. La solution a été agitée à 150 tr/mn par un agitateur magnétique pendant 24h à 25°C. Le contenu est ensuite transféré sur un tamis de 0,05mm et l'adsorbant récupéré est lavé avec de l'eau distillée, puis séché à 110°C pendant 2 heures. Il est ensuite refroidi dans un dessiccateur pour être pesé. Le pourcentage de l'usure est calculé selon la formule suivante:

$$\% \text{ dureté} = 100. \frac{\text{Poids initial} - \text{Poids final}}{\text{Poids final}} \quad (\text{IV.3})$$

2.4.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capables de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

La Figure IV.5 illustre le schéma du principe d'un MEB moderne: une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique dépendant de la nature de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. L'image de l'échantillon apparaît sur l'écran phosphorescent

du tube cathodique et pouvait être enregistrée sur une photographique. L'appareil utilisé est de type PHILIPS XL 30 ESEM.

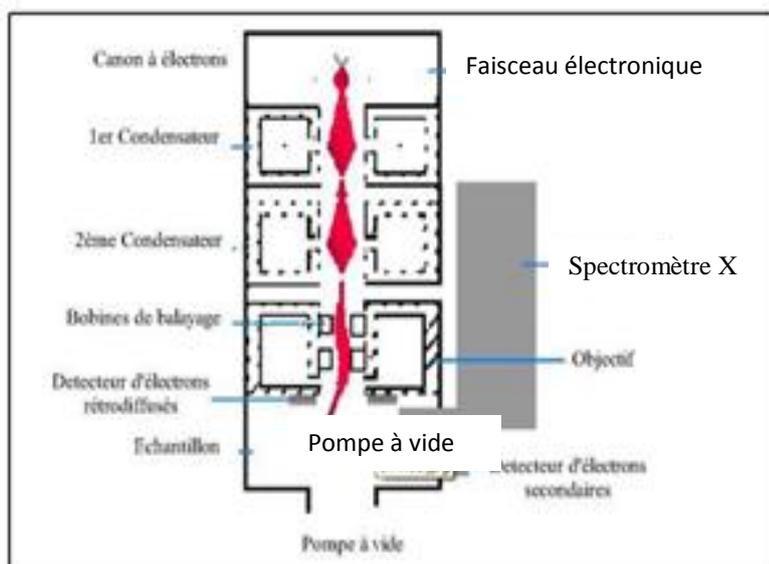


Figure IV.5. Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons «EDX» (A dispersion d'énergie).

2.4.2.5. Analyse par infrarouge

Les spectres d'absorption IR en phase solide ont été enregistrés avec le spectromètre infrarouge SHIMADZU FT-IR 8400 X. Le domaine de fréquences étudié est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} , ce qui permet de caractériser les groupes fonctionnels qui nous intéressent.

La technique consiste à préparer des pastilles par compression d'un mélange du matériau avec le bromure de potassium (KBr). La pastille ainsi obtenue est fixée délicatement sur un support placé sur le trajet du faisceau infrarouge.

2.4.2.6. Analyse thermique

Les analyses thermogravimétriques (ATG) et thermiques différentielles (ATD) consistent en la mesure de la variation respectivement de la masse et du flux thermique d'un échantillon en fonction de la température. Elles ont été effectuées sur une thermo-balance de marque NETZSH STA 409 PC/PG sous atmosphère contrôlée (azote) pour éviter la combustion de la matière.

L'échantillon à analyser (10 à 15 mg) est placé dans le creuset alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. Le four commence à chauffer, l'élévation de température peut s'effectuer de la température ambiante jusqu'à 1200°C suivant une rampe de 10°C par minute.

2.4.3. Etude de l'adsorption

L'adsorption en «batch» par la coquille est étudiée avant et après l'activation acide en employant un agitateur «Jar test, type JLT6-VELP». Le BM a été utilisé comme adsorbat. Ce dernier est un colorant cationique et est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines (**Tahiri et al., 2002**). Elle est choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. L'adsorption du BM est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du CA avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux. C'est une molécule qui est utilisée aussi pour tester les pouvoirs adsorbants des solides, et pour déterminer leur surface spécifique (**Kaewprasit, 1998**). La formule développée du BM est représentée dans la Figure IV.6.

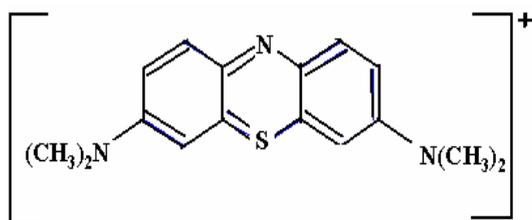


Figure IV.6 formule développée du BM

2.4.3.1. Optimisation de l'adsorption par les adsorbants actifs

Une optimisation de l'adsorption du BM par les deux adsorbants choisis, a été abordée en recourant au plan de Taguchi. La table appropriée pour la réalisation de l'expérience est $L_9(3^4)$; son choix a été inspiré des travaux de **Soleimani et Kaghazchi (2008)**. Concernant le choix du pH acide, il a été basé sur les travaux de **Shahryari et al. (2010)**. Le Tableau IV.1 regroupe les différents paramètres d'adsorption pris en compte.

Tableau IV.1 Paramètres et niveau d'adsorption.

Paramètre	Unité	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Φ de la particule de l'adsorbant	Mm	0.2 - 0.63	0.63 - 1.25	1.25 - 2
Dose de l'adsorbant	g/l	1	10	20
Vitesse d'agitation	tr/mn	50	150	300
pH	-	1	2.2	4

Φ: Diamètre.

L'arrangement de ces paramètres d'adsorption selon la table d'expérience de Taguchi est présenté dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2. Arrangement des paramètres d'adsorption en L₉ (3:4).

	Φ de particule de l'adsorbant (mm)	Vitesse d'agitation (tr/mn)	Dose de l'adsorbant (g/l)	pH
L ₁	0.2_0.63	50	1	1
L ₂	0.2_0.63	150	10	2.2
L ₃	0.2_0.63	300	20	4
L ₄	0.63_1.25	50	10	4
L ₅	0.63_1.25	150	20	1
L ₆	0.63_1.25	300	1	2.2
L ₇	1.25_2	50	20	2.2
L ₈	1.25_2	150	1	4
L ₉	1.25_2	300	10	1

L'essai de l'optimisation a été effectué à la température ambiante (env.26°C). Elle est réalisée en tenant compte de la concentration du BM dans la phase liquide, déterminée d'après une courbe d'étalonnage établie à base d'une gamme de concentrations du BM allant de 0,0 à 0,10 mM.

Pour respecter les paramètres d'adsorption de la table de Taguchi, des béchers de 1000 ml sont employés. Dans chacun d'eux, sont versés 200 ml de l'adsorbat (0,2 mM = 74,7mg/l) puis soumis à une agitation pendant 5 heures en se servant d'un Jart test. L'adsorbant est ensuite séparé par centrifugation (4000 tr/mn) et l'absorbance de la phase liquide est mesurée à 600 nm au moyen d'un spectrophotomètre UV/VIS (Jasco V- 530. Japan).

L'évaluation de l'adsorption optimale est effectuée en quantifiant la concentration (mg/l) du BM dans la phase liquide avant (C_0) et après (C_i) adsorption. Une valeur élevée de différence de concentration implique une adsorption optimale.

2.5.3.2. Etude de la cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption a été réalisée dans les conditions optimales et concerne la CB et le CAct. par l'acide phosphorique (H_3PO_4 à 85%). Le choix de celui-ci est justifié par:

- son obtention, plus abordable comparée à celle associant l'hydroxyde de potassium;
- l'expérience d'optimisation ayant abouti à cette même conclusion.

Dans des béchers appropriés, 2 g de l'adsorbant ont été mélangés à 200 ml de la solution du BM (0,2 mM). Le tout est mis sous agitation de 150 tr/mn par un Jart test à la température ambiante (26°C). A des intervalles de temps définis préalablement (dans la gamme variant de 0,00 à 300 mn), les CB et CAct. sont séparés du liquide par centrifugation. La concentration de la phase liquide est ensuite déterminée comme précédemment, par mesure de l'absorbance à 600 nm. La quantité du BM (q_t) adsorbée par la matière, en fonction du temps, est calculée selon la formule suivante:

$$q_t = \frac{v(C_0 - C_t)}{m} \quad (IV.4)$$

Où:

C_0 : concentration (mg/l) en BM dans la phase liquide;

v: volume (l) de la solution du colorant;

m: masse de l'adsorbant (g).

2.5.3.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du BM est modélisée par cinq modèles: le modèle Pseudo première- ordre (**Lagergren, 1898**), Pseudo deuxième- ordre (**Ho et McKay, 1999**), modèle

d'Elovich (**Chien et Clayton, 1980**), de diffusion (**Urano et Tachikawa, 1991**), et pour la première fois, à notre connaissance, le modèle de **Peleg (1988)**.

a- Modèle Pseudo-premier-ordre

L'équation du modèle Pseudo-première-ordre peut être exprimée sous une forme linéaire comme suit:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{IV.5})$$

Où:

q_e et q_t : la quantité du BM adsorbé à l'équilibre et en fonction du temps respectivement, exprimé en (mg/g).

k_1 : la constante de taux d'adsorption, exprimé en (ml/mn).

Pour trouver ces constantes on trace la droite $\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction de temps.

b- Modèle Pseudo-deuxième-ordre

La formule linéaire du modèle pseudo-deuxième-ordre est donnée par l'équation **(III.22)**.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{IV.6})$$

Avec:

K_2 : est la constante de taux d'adsorption (g/mg min).

Les constantes peuvent être obtenues à partir du traçage (t/q_t) en fonction du temps (t).

c- Modèle d'Elovich

L'équation du modèle d'Elovich est généralement exprimée comme suit:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot \exp(-\beta q_t) \quad (\text{IV.7})$$

Où:

α : est le taux initial d'adsorption (mg/g .mn) et β : est la constante de désorption (g/mg). Pour simplifier l'équation d'Elovich, le $\alpha \beta t \gg t$ est assumé et en appliquant les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$. L'équation **(IV.6)** devient **(IV.7)** :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{IV.7})$$

La courbe de q_t en fonction de $\ln(t)$ devrait donner un rapport linéaire avec une pente de $(1/\beta)$ et une interception de $(1/\beta) \ln(\alpha\beta)$.

e- Modèle de diffusion

Le modèle de la cinétique de diffusion est la somme des pores et de surface diffusion. Il peut être calculé à partir de l'équation suivante:

$$-\log\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right) = \frac{4\pi^2 D}{2,3d^2} t \quad (\text{IV.8})$$

Avec:

d : le diamètre moyen des particules (cm). En traçant $-\log(1-(q_t/q_e)^2)$ en fonction du temps (t); D : la diffusivité (cm^2/s) qui peut être déterminée à partir des données cinétiques d'adsorption.

f- Modèle de Peleg

Peleg (1988) a proposé une équation de sorption de deux paramètres et il a examiné son exactitude de prévision pendant l'adsorption de vapeur d'eau, du lait en poudre, et du riz entier. Cette équation est:

$$W = W_0 \pm \frac{t}{C_1 + C_2 t} \quad (\text{IV.9})$$

Où:

W : est le contenu d'humidité exprimé comme la base sèche au temps t ;

W_0 : est le contenu d'humidité initial exprimé comme la base sèche;

C_1 : est la constante de taux de Peleg, et C_2 est la constante de capacité de Peleg.

Le " \pm " devient "+" si le processus est un absorption ou adsorption et "-" si le processus est un séchage ou désorption.

Le taux de Peleg C_1 est lié au taux de désorption au début de réaction, $t = t_0$.

$$\frac{dW}{dt} = \pm \frac{1}{C_1} \quad (\text{IV.10})$$

La constante de la capacité C_2 est lié au contenu d'humidité minimum. En tant que $t \rightarrow \infty$, l'équation (IV.10) donne la relation entre le contenu d'humidité d'équilibre (W_e) et C_2 :

$$W_e = W_0 \pm \frac{1}{C_2} \quad (\text{IV.11})$$

La linéarisation de cette équation donne:

$$\frac{t}{W - W_0} = C_1 \pm C_2 t \quad (\text{IV.12})$$

Le traçage de cette équation (IV.13) est une ligne droite, où la première limite du deuxième membre est l'interception (C_1) et C_2 est la pente.

De même, le modèle de Peleg peut être également écrit comme suite:

$$q_t = q_{e0} + \frac{t}{C_1 + C_2 t} \quad (\text{IV.13})$$

Où:

q_t : est la concentration maintenue dans la phase d'adsorbant (mg/g) exprimée comme la base sèche au temps t ;

q_0 : la concentration initiale maintenue exprimée comme la base sèche;

C_1 : est la constante de taux de Peleg, et le C_2 : est la constante de capacité de Peleg.

La constante de taux de Peleg (C_1) est lie au $q(t)$ au début de la réaction, $t = t_0$:

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{1}{C_1} \quad (\text{IV.14})$$

La constante de la capacité C_2 est lié au maximum possible de q_t . Si $t \rightarrow \infty$, l'équation (IV.15) donne la relation entre q_e et C_2 :

$$q|_{t \rightarrow \infty} = q_{eq} = q_0 + 1/C_2 \quad (\text{IV.15})$$

2.5.3.4. Détermination de l'équilibre d'adsorption

Pour obtenir les isothermes d'équilibre, une série de béchers ont été utilisés. Dans chaque bécher il a été mis 200 ml de la solution du BM de concentrations variantes (0,00; 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,25 et 0,30g/l). L'étude de l'équilibre d'adsorption est réalisée dans les conditions optimales: pH= 2,2 (fixé par solution tampon), 2 g d'adsorbant (0,2 - 0,63 mm)

sont ajoutés dans chaque bécher. Le mélange est agité à 150 tr/mn. L'équilibre est atteint après 300 mn. Les particules de l'adsorbant sont séparées par centrifugation et la solution clarifiée est analysée pour la concentration d'équilibre (C_e) du BM en se servant de la même courbe d'étalonnage utilisé précédemment. La quantité du réactif adsorbée à l'équilibre (q_e) est calculée selon la formule suivante:

$$q_e = \frac{v(C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{IV.16})$$

Où:

C_0 : concentration (mg/l) en BM dans la phase liquide;

v: volume (l) de la solution du colorant;

m: masse de l'adsorbant (g).

2.5.3.5. Modélisation de l'équilibre d'adsorption

Trois isothermes classiques sont utilisées pour la modélisation de l'adsorption à l'équilibre: modèle de **Langmuir (1918)**, **Freundlich (1985)** et de **Tempkin (1940)**.

a- Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir suppose que la surface est homogène et les sites d'adsorption ont la même affinité d'adsorption (**Akkaya et Ozer, 2005**).

Ce modèle peut être décrit sous la forme suivante:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + Q_0 C_e} \quad (\text{IV.17})$$

La forme linéaire de ce modèle peut être écrite comme suit:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (\text{IV.18})$$

Avec:

Q_e : est la quantité du bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre (mg/g);

C_e : est la concentration d'équilibre (mg/l);

Q_0 : est la capacité d'adsorption en monocouche (mg/g);

b: est la constante liée à l'énergie libre d'adsorption (constante de Langmuir, l/mg).

Une courbe de C_e/q_e en fonction de C_e donne une ligne droite de la pente $1/Q_0$ qui correspond à l'assurance complète (mg/g) et l'interception est $1/Q_0 b$.

b- Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich décrit l'équilibre sur les surfaces hétérogènes et n'assume pas la capacité en monocouche (Akkaya et Ozer, 2005). L'équation de Freundlich est décrite par les équations suivantes:

$$Q_e = K_F C^{1/n} \quad (\text{IV.19})$$

La forme logarithmique de l'équation est:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{IV.20})$$

c- Modèle de Tempkin

L'équation de Tempkin est donnée par la formule suivante:

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln A + \frac{RT}{b_t} \ln C_e \quad (\text{IV.21})$$

Avec: A (l/g) et b_t (J/mol) sont les constantes de Tempkin.

2.6. Analyse statistique des résultats

Pour comparer les différents résultats obtenus dans la présente étude, une analyse descriptive a été réalisée, à l'aide du logiciel Microsoft office Excel 2007 et Origin, les moyennes étant exprimées sous la forme d'une moyenne \pm écart type. Il faut noter que toutes les données représentent la moyenne de trois essais au minimum.

2.6.1. Calcul de l'erreur: vérification de l'adéquation des modèles

La vérification des modèles proposés pour décrire les cinétiques d'adsorption et d'équilibre nous sommes basés sur le coefficient de détermination R^2 et quatre autres fonctions d'erreur:

➤ *La fonction d'erreur partielle hybride (HYBRIDE)*

$$HYBRID = \frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{e, \text{exp}} - q_{e, \text{cal}})_i^2}{q_{e, \text{exp}}} \right] \quad (\text{IV.22})$$

➤ *Écart type du pourcentage de Marquart (MPSD)*

$$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{qe, \text{exp} - qe, \text{cal}}{qe, \text{exp}} \right)_i^2} \quad (\text{IV.23})$$

➤ *L'erreur relative moyenne (ARE)*

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{qe, \text{exp} - qe, \text{cal}}{qe, \text{exp}} \right|_i \quad (\text{IV.24})$$

➤ *L'erreur de la racine des moyennes carrées (RMSE)*

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (qe, \text{exp} - qe, \text{cal})_i^2} \quad (\text{IV.25})$$

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Caractérisation physicochimique des adsorbants obtenus

Les valeurs du coefficient de frottement statique et de l'angle de repos sont regroupées dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3. Coefficient de frottement statique et angle de repos des charbons préparés.

Paramètre	Surface	CAC*	CAL
coefficient de frottement statique (μ)	Aluminium	0,433 ± 0,024	0,47 ± 0,006
	Plastique	0,463 ± 0,041	0,46 ± 0,006
	Verre	0,310 ± 0,025	0,481 ± 0,012
	Contre – plaquée	0,763 ± 0,059	0,791 ± 0,044
angle de repos (θ en °)	-	30,486 ± 1,325	28,80 ± 0,35

* CAC: Coquille activée par l'acide; CAL: Coquille activée par la base.

La détermination du coefficient de frottement statique et l'angle du repos des adsorbants actifs peut jouer un rôle important pour connaître leurs comportements, notamment, lors du chargement et déchargement de ces matériaux.

Nous nous limitons ici à la classification du coefficient de frottement, puisque il n'y pas de travaux dédiés à ces paramètre et auxquels nous pouvons comparer nos résultats, selon la nature de la surface, qui peut être comme suit:

- Pour la coquille activée avec H_3PO_4 :

Contre plaquée > plastique > aluminium > verre.

- Pour la coquille activée avec KOH :

Contre plaquée > verre > plastique > aluminium.

Nous ajoutons, que:

- 1) l'angle de repos de CAC et légèrement supérieur à celui de CAL
- 2) l'angle de repos de ces charbons est supérieur à celui de la graine entière et du noyau bruts (presque deux fois celui de ce dernier).

Les résultats relatifs à la densité en vrac, à la dureté, à la conductivité et aux taux de cendres des deux adsorbants activés sont récapitulés dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4. Densité en vrac, dureté, conductivité et taux de cendres.

Paramètre	Densité en vrac (g/cm^3)	Dureté (%)	Conductivité (μS)	Cendres (%)	Réf.
CAC*	$0,66 \pm 0,01$	$15,3 \pm 0,02$	$23,52 \pm 0,32$	$0,74 \pm 0,88$	Cette étude
CAL	$0,63 \pm 0,03$	$18,6 \pm 0,02$	$51,99 \pm 0,45$	$0,52 \pm 0,46$	Cette étude
CCNA	0,456	3,4	295	0,2	Soleimani et Kaghazchi (2008)

* CAC: Coquille activée par l'acide; CAL: Coquille activée par la base ; CCNA, charbon obtenu à partir de la coquille du noyau d'abricot.

Les deux charbons obtenus possèdent des densités en vrac (ρ_b) proches. Cependant, elles sont supérieures à $0,456 \text{ g/cm}^3$, résultat trouvé par **Soleimani et Kaghazchi (2008)**.

L'activation alcaline a permis d'obtenir un adsorbant avec un taux de cendres plus faible que celui de l'adsorbant activé par l'acide mais ce taux reste inférieur à celui trouvé par **Soleimani et Kaghazchi (2008)** pour un charbon actif obtenu à partir de la coquille du noyau d'abricot. La dureté (presque identique pour les deux types d'adsorbant obtenus) quant à elle est environ cinq fois supérieure à celle trouvée par le même auteur et pour le même charbon cité précédemment.

En ce qui est de la conductivité de CAL, celle-ci est nettement supérieure (2 fois) à celle de CAC, par contre elle est de cinq fois inférieur à celle trouvée par le même auteur et pour le même produit cités auparavant.

Les données concernant les minéraux sont indiquées dans le Tableau IV.5, en incluant les résultats de la CB à des fins de facilitation des comparaisons.

Tableau IV.5. Composition en éléments minéraux de la coquille brute et celle activée par différentes méthodes.

Minéraux (mg/100g)	CB	CAC	CAL
Sodium (Na)	1,88	8,94	21,26
Potassium (K)	11,16	89,80	66,52
Calcium (Ca)	130,34	101,60	103,76
Magnésium (Mg)	27,80	36,46	18,38
Zinc (Zn)	Traces	0,42	3,54
Cuivre (Cu)	4,84	8,48	5,77

* **CB** : coquille brute ; **CAC**: Coquille activée par l'acide; **CAL**: Coquille activée par la base.

Excepté le Ca et le Mg, le taux de tous les minéraux dosés a augmenté après l'activation de la matière. Cette augmentation est variable selon l'élément et la méthode d'activation, d'un facteur allant de 1 environ (cas de Cu, après activation par le KOH) à 11 (cas de Na, pour la même activation). Cette élévation peut être due à une concentration en ces éléments dans la coquille après son activation suite à l'élimination de l'eau et des substances volatiles sous l'effet de la température. A cela peut s'ajouter une élimination de certaines substances organiques hydrosolubles au cours du lavage de la matière. On constate la

diminution du taux de cendres après l'activation par différentes méthodes (Tableaux IV.4 et IV.5).

3.1.1. Analyse par MEB

L'examen par MEB a pour but d'illustrer la porosité, surtout celle créée par l'activation.

La porosité permet d'augmenter la surface spécifique du charbon et en conséquence le nombre de sites actifs sur lesquels peuvent se fixer éventuellement les molécules du BM. Afin de mettre en évidence cette porosité, des images ont été prises par MEB sur les particules (0,2 – 0,63 mm) de la coquille d'amande avant et après leur activation par différentes méthodes (Figures IV.8, IV.9 et IV.10).

Il est facile de constater, sur la Figure IV.8, que la coquille d'amande constitue une matière naturellement poreuse. Il est éventuellement possible qu'elle ait des aptitudes de bio-adsorption naturel sans recours à une activation.

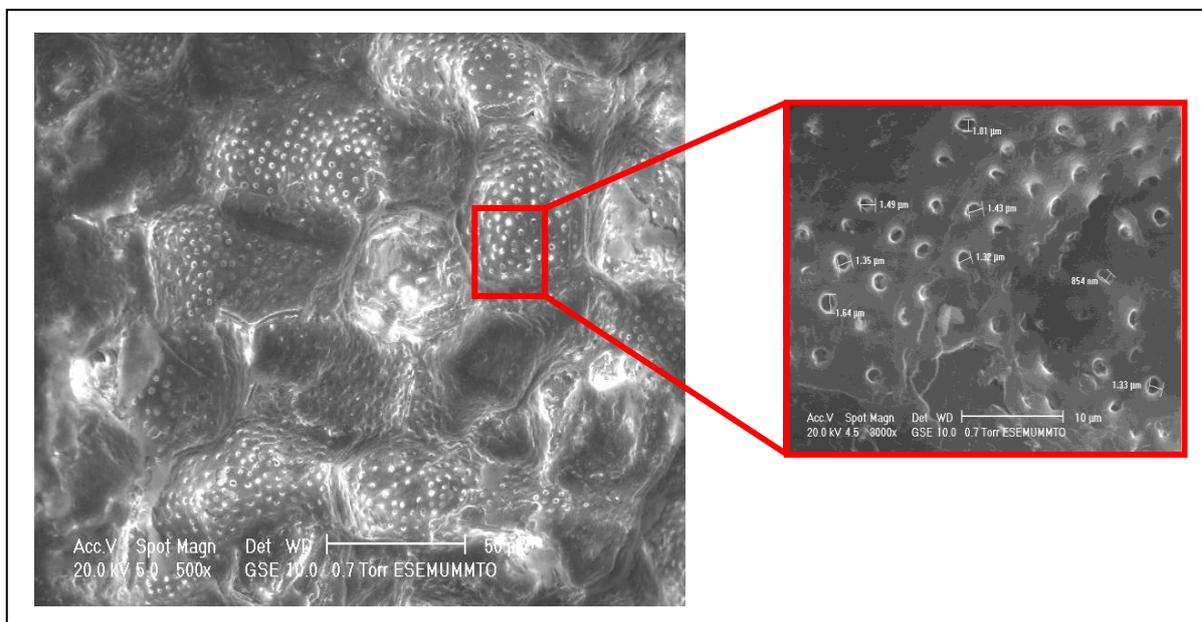


Figure IV 7 Micrographie de la coquille brute (G*500).

Cependant, il semble bien évident que l'opération d'activation joue un rôle très important dans l'augmentation de la porosité, aussi bien pour la CAct. par l'acide (Figure IV.8) que pour celui traité par la base (Figure IV.10). En effet, le processus d'activation par

l'acide a permis de créer surtout des macropores susceptibles de former par éclatement des pores naturellement existants dans la coquille ou induits sous l'effet de l'opération. Les mêmes remarques peuvent être enregistrées pour la CAct. par la base ; toutefois, le nombre des micropores et mésopores constaté est plus important dans ce dernier. Ceci peut signifier que le traitement de la coquille par l'acide modifie la structure initiale de la matière d'une façon considérable alors que le traitement par la base la maintient partiellement.

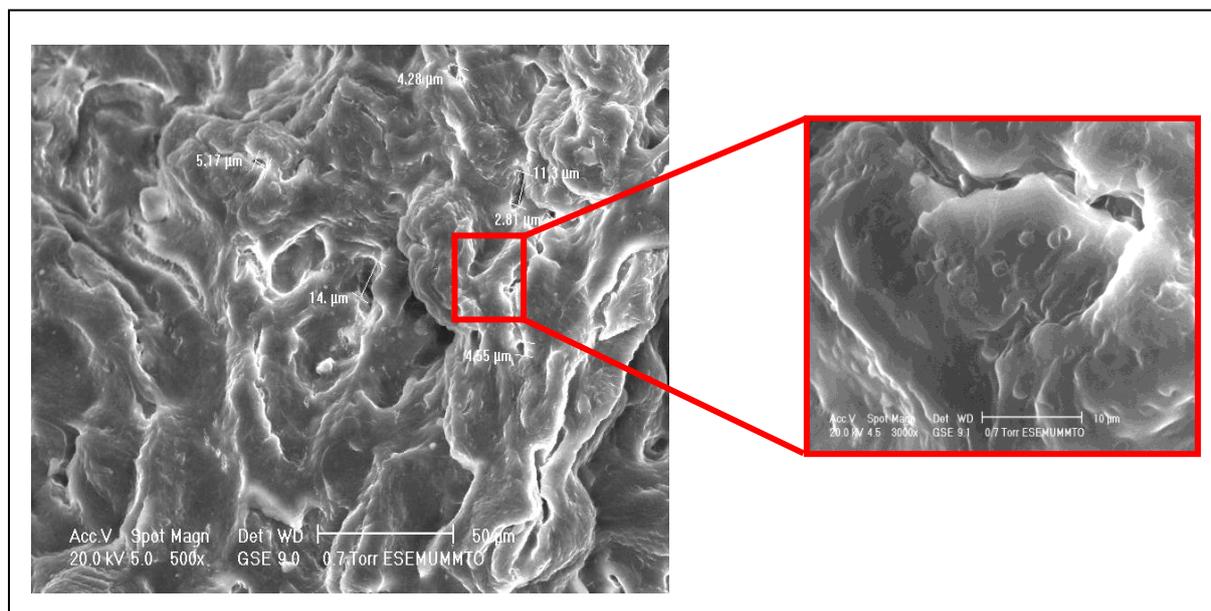


Figure IV.8 Micrographie du charbon activé avec H₃PO₄ (G*500).

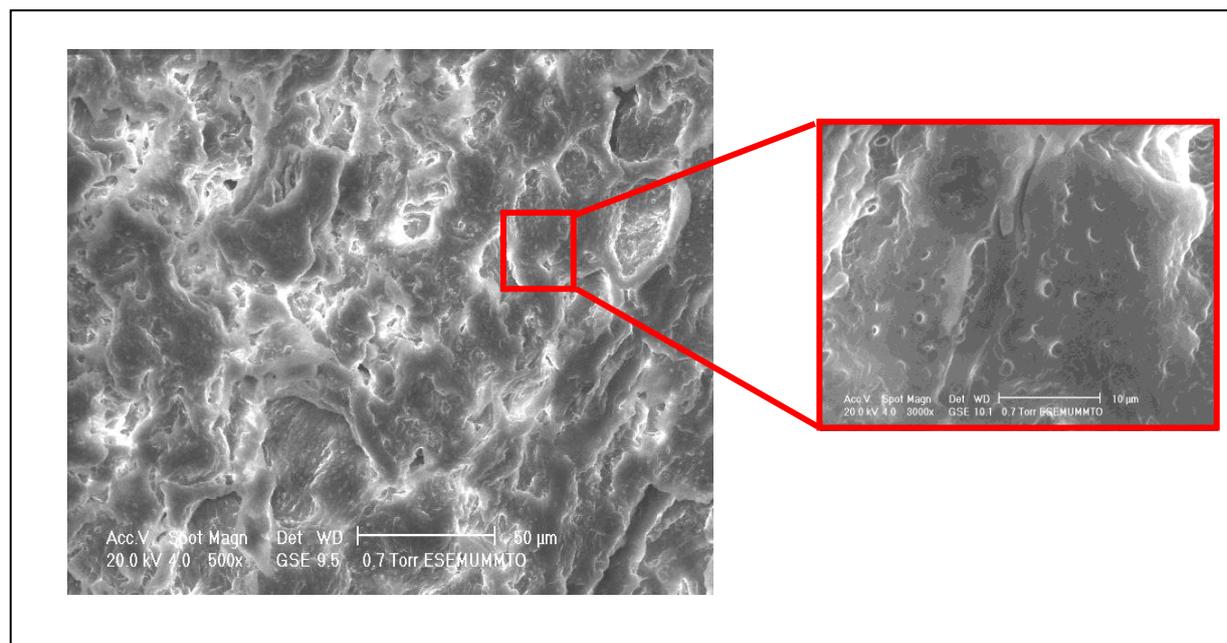


Figure IV.9 Micrographie du charbon activé avec KOH (G*500).

Nous pouvons également constater, sur la surface des particules, la présence d'excroissances, de cavités ou d'ornementations qui caractérisent les différents matériaux.

3.1.2. Analyse par infra rouge

L'analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) permet de mettre en évidence les groupements chimiques présents dans un matériau donné.

La Figure IV.10, présente les spectres IR-TF de la coquille d'amande avant (MP) et après son activation par différentes méthodes (Act. KOH, Act H₃PO₄).

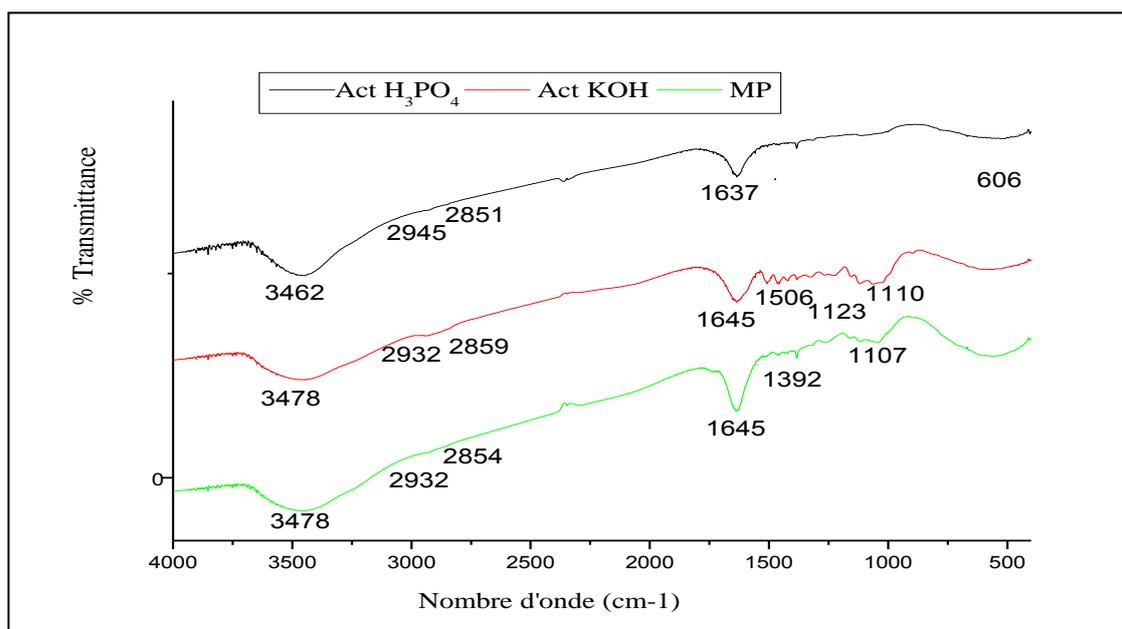


Figure IV.10 Spectre IR-TF de la coquille d'amande avant et après son activation.

La Figure IV.10 montre que les spectres IR-TF obtenus avec ou sans activation sont de profils semblables mais d'intensités de bandes différentes. En effet, sur ces spectres, sont relevées les bandes caractéristiques suivantes déchiffrées à l'aide d'un spectre de référence (Estevinho et al., 2006) : 1) une large bande à 3478 cm⁻¹ et 3462 cm⁻¹ correspondant à l'allongement des groupements OH (de structure de la coquille et de l'eau), 2) une large bande à 2932 cm⁻¹ et 2945 cm⁻¹ relative à l'élongation du groupement C-H, 3) une bande à 1645 cm⁻¹ et 1637 cm⁻¹ qui peut se rapporter fort probablement aux élongations des C=C des

oléfines (alcènes) et des aromatiques, 4) de très faibles bandes entre $1392 - 1506 \text{ cm}^{-1}$ qui sont à mettre en relation avec les déformations C-H dans les chaînes aliphatiques et 5) une large bande entre $1000 \text{ et } 1120 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la déformation dans le plan des C-O aliphatiques. Les bandes obtenues résulteraient, peut-être, de la présence de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine, constituants majeurs de la coquille comme cela a été rapporté par **Estevinho et al. (2006)** pour la coquille d'amandes douces.

Notons que les bandes précédemment décrites sont plus intenses avant et après traitement basique. Ce qui est une preuve de la meilleure efficacité de l'activation acide aboutissant à un matériel résiduel (cellulose, lignine) moins important.

D'autre part, les spectres trouvés dans cette étude sont pareils au spectre obtenu par **Estevinho et al. (2006)** relatif à la coquille d'amandes douces.

3.1.3. Analyse thermique

Les thermogrammes relatifs à l'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) (représentés sur le même graphique et obtenus par pyrolyse) ; se rapportant à la coquille d'amande avant et après activation (par différentes méthodes) sont illustrés dans les Figures IV.11, IV.12, IV.13 et IV.14.

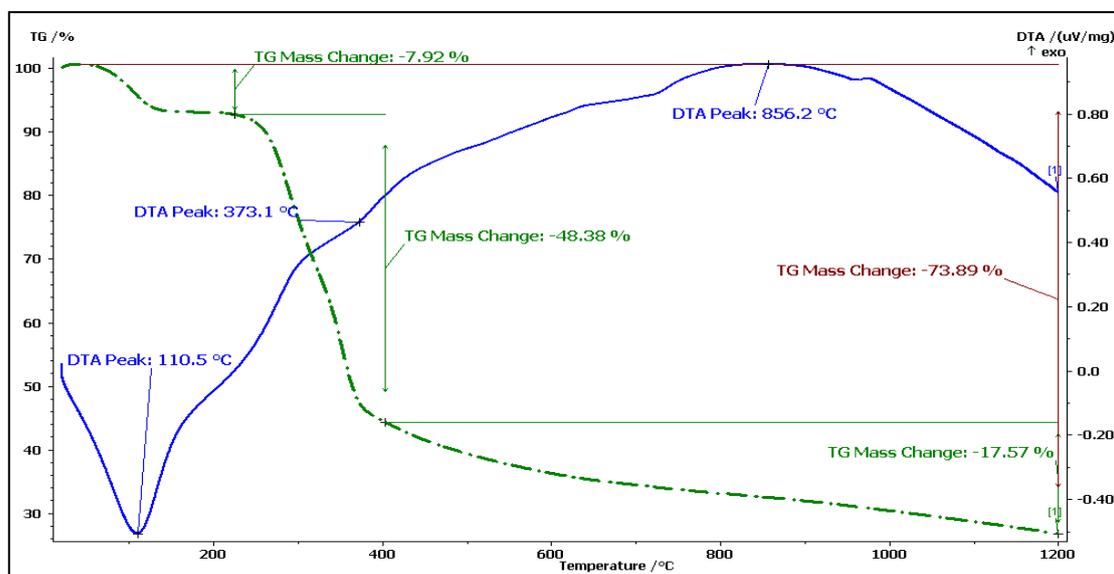


Figure IV.11 Thermogramme obtenu par pyrolyse de la coquille brute.

L'analyse thermogravimétrique de la CB (ATG) (Figure IV.11) montre une dégradation de la coquille d'amande en deux étapes. Nous constatons, au départ (entre 20°C et 200°C), une première perte de masse due à l'élimination des produits très volatils (7,92 %), particulièrement l'eau adsorbée. Cette première perte de masse est suivie d'une autre plus importante entre 200 et 400°C et qui peut correspondre au départ des produits moins volatils, obtenus par dépolymérisation des bio-polymères au cours de la pyrolyse. En effet, entre 400°C et 850°C, les lignines et la cellulose se dégradent (**Kaloustian, 1996**).

A partir de l'ATD on constate que la CB est de structure cristalline avec des températures de cristallisation (856,2°C) et de fusion bien identifiées (110,5°C).

Concernant les CActs., les thermogrammes obtenus ont des allures globalement similaires avec une baisse de poids beaucoup plus régulière que celle du CB (Figures IV.15 et IV.16). L'information qui nous paraît intéressante à souligner est que l'activation acide a induit une modification de la température de cristallisation et un abaissement léger de la température de fusion (Figure IV.12). Il n'en est pas de même pour la perte de masse ; c'est l'activation alcaline qui a induit une modification du comportement avec une perte de masse moindre (Figure IV.13).

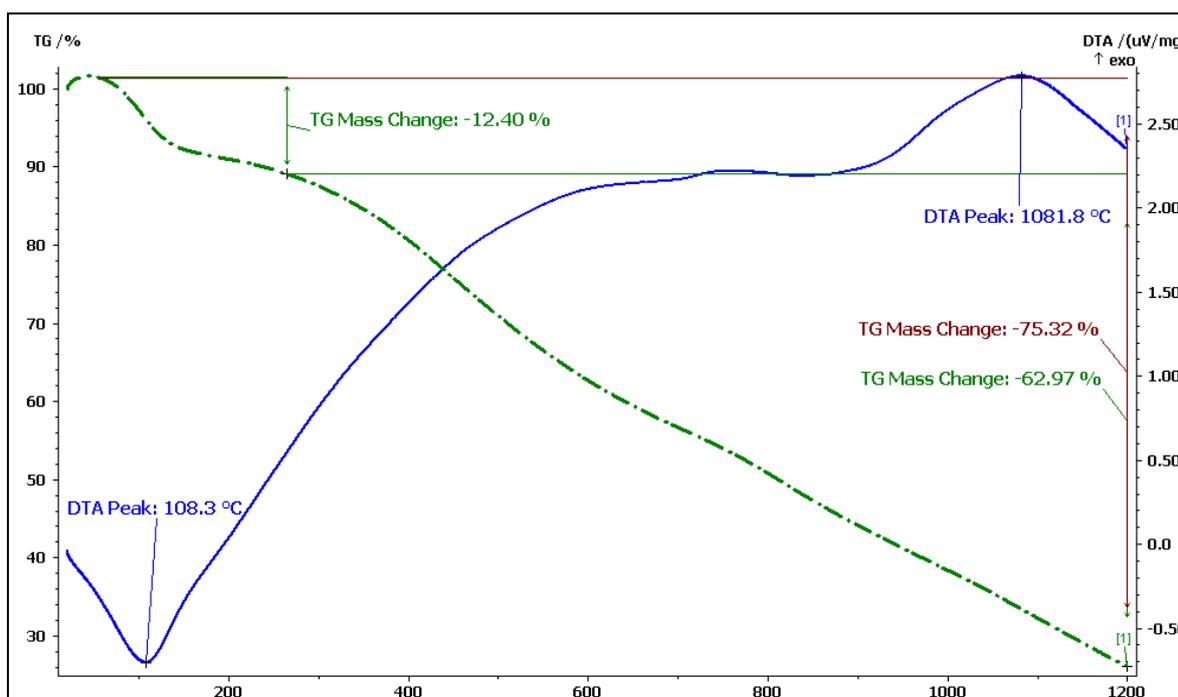


Figure IV.12 Thermogramme obtenu par pyrolyse de la coquille activée avec H₃PO₄

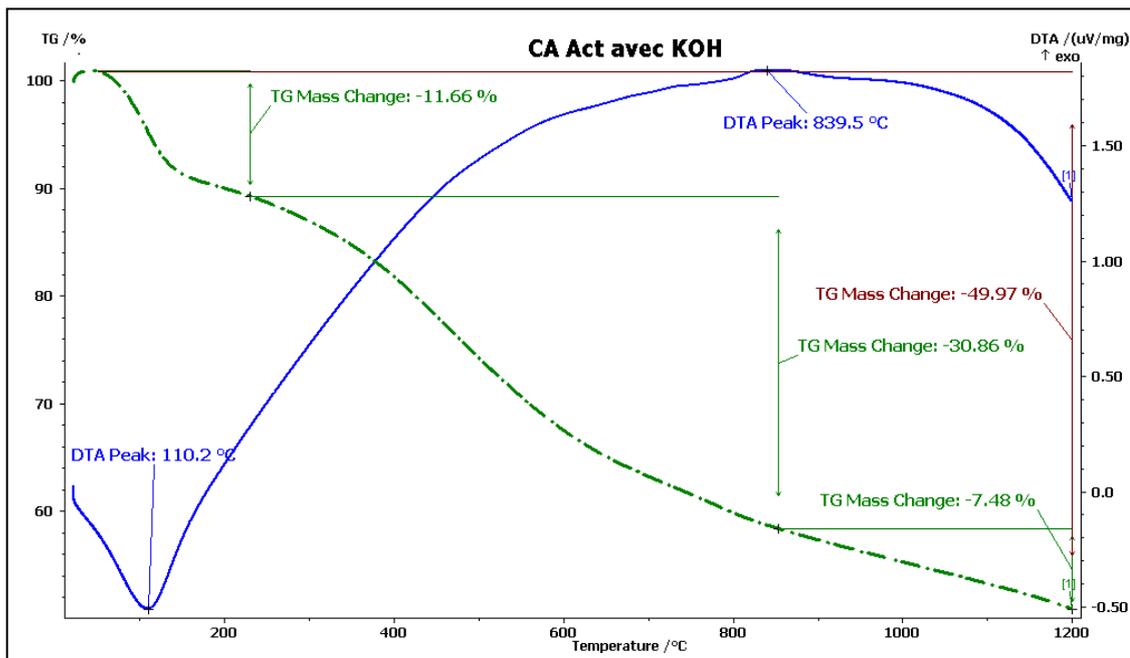


Figure IV.13. Thermogramme obtenu par pyrolyse de la coquille activée avec KOH.

Les allures des trois courbes TDA (Figure IV.14) obtenues sont globalement similaires. Mais les TDA de la matière première sont plus élevées, suivies des TDA du CAC et du CAL.

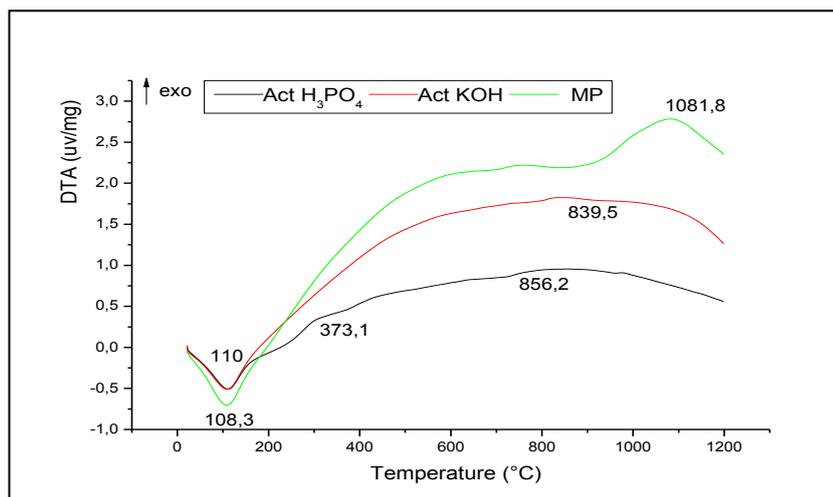


Figure IV.14 Superposition comparative des thermogrammes TDA de la coquille d'amandes brute et activée par différentes méthodes.

Concernant les thermogrammes TG (Figure IV.15), les différences entre les allures sont très nettes, en particulier dans le cas de la matière brute. Ces courbes permettent d'apprécier la perte du poids en fonction de la température appliquée.

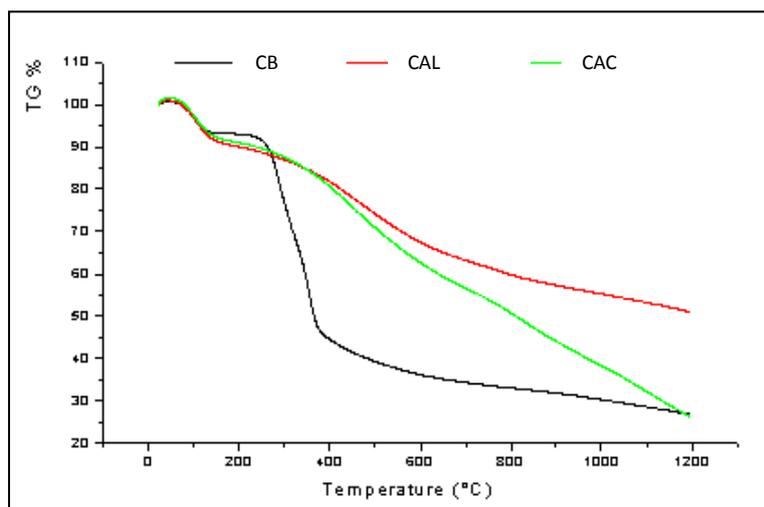


Figure IV.15 Superposition comparative des thermogrammes TG de la coquille d'amandes brute et activée par différentes méthodes.

3.2. Optimisation des paramètres de l'adsorption

L'optimisation des paramètres initiaux de l'adsorption du BM par la coquille activée est effectuée selon la méthode de Taguchi.

Les résultats obtenus sont récapitulés (conformément à la table de Taguchi L₉ (3 :4)) dans le Tableau IV.6.

Tableau IV.6. Arrangement des paramètres dans la table orthogonale L₉ de Taguchi.

	CAC		CAL	
	C _i (mg/l)	C ₀ - C _i (mg/l)	C _i (mg/l)	C ₀ - C _i (mg/l)
L ₁	16,89	57,81	29,92	44,78
L ₂	0	74,7	0	74,7
L ₃	0,08	74,62	1,3	73,4
L ₄	0,41	74,29	0,05	74,65
L ₅	0	74,7	0	74,7
L ₆	20,72	53,98	25,91	48,79
L ₇	0	74,7	0	74,7
L ₈	18,39	56,31	21,46	53,24
L ₉	1,48	73,22	4,5	70,2

C₀ : concentration du bleu de méthylène avant adsorption = 74,7 mg/l ; C_i : concentration du bleu de méthylène après 5h de contacte ; CAC: coquille activée avec H₃PO₄ ; CAL : coquille activée avec KOH ; L_i : ligne de table de Taguchi.

D'après ces résultats, il est clair que les conditions optimales correspondent à L₂, L₅ et L₇. En effet :

L₂)- diamètre des particules de CAct. est compris entre 0,2 et 0,63 mm ; pH = 2,2 ; vitesse d'agitation = 150 tr/mn et la concentration du charbon = 10 g/l.

L₅)- diamètre des particules de CAct. Est compris entre 0,63 et 1,25 mm ; pH = 1 ; vitesse d'agitation = 150 tr/mn et la concentration du charbon = 20 g/l.

L₇)- diamètre des particules de CAct. est compris entre 1,25 et 2 mm ; pH = 4 ; vitesse d'agitation = 50 tr/mn et la concentration du charbon = 20 g/l.

Cependant, vu la quantité élevée de CAct. consommée dans les deux derniers cas (L₅ et L₇), il est préférable de prendre en compte le premier cas (L₂) : C'est l'optimum d'adsorption choisi pour la suite de cette étude.

La comparaison de la capacité de l'adsorption des deux charbons dans les mêmes conditions, montre qu'en général l'adsorbant activé par l'acide adsorbe mieux. C'est la raison de notre choix de ce produit pour être utilisé dans la suite de ce travail.

Figures IV.16, IV.17, IV.18 et IV.19 présentent les effets de tous les facteurs pris individuellement sur la capacité d'adsorption des différents adsorbants.

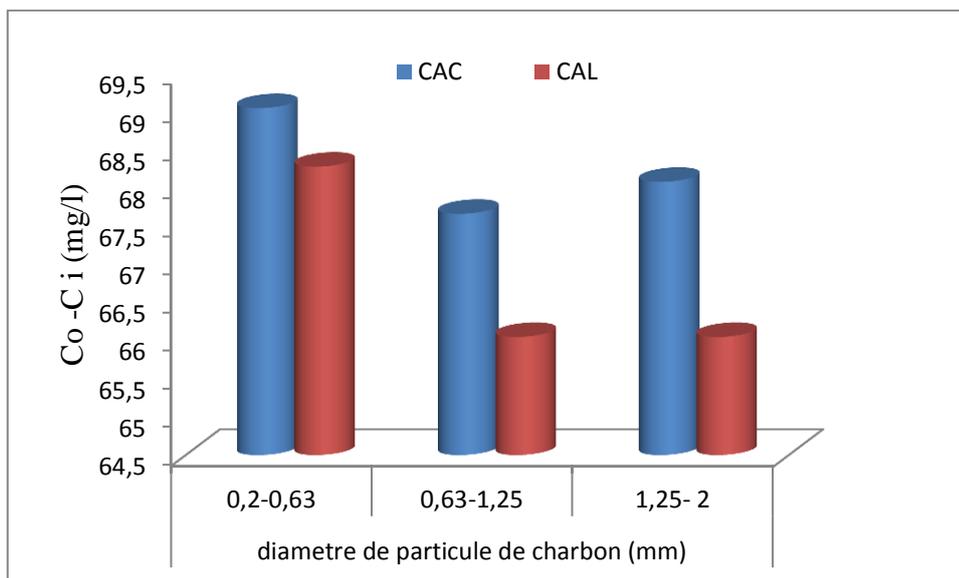


Figure IV.16. Effet de diamètre des particules sur la différence moyenne de la concentration avant et après adsorption (CAC: coquille activée avec H₃PO₄; CAL : coquille activée avec KOH).

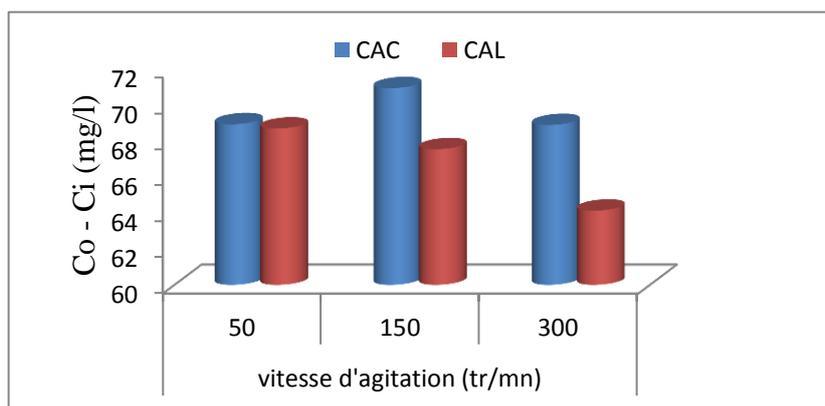


Figure IV.17 Effet de la vitesse d'agitation sur la différence moyenne de la concentration avant et après adsorption.

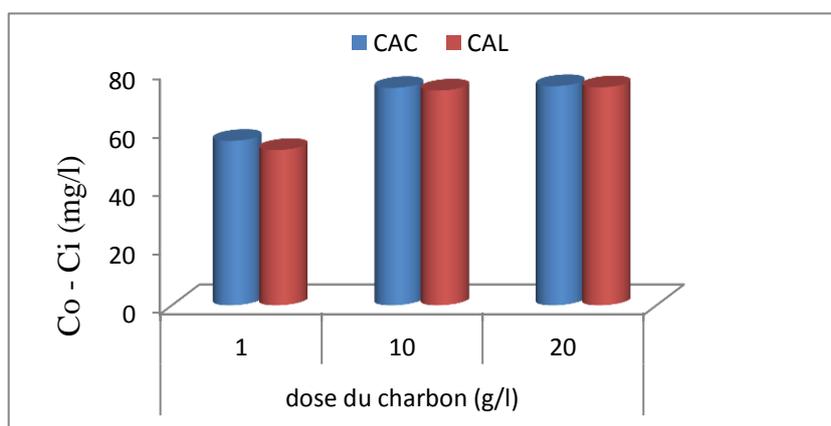


Figure IV.18. Effet de la concentration de l'adsorbant sur la différence moyenne de la concentration avant et après adsorption (CAC: coquille activée avec H_3PO_4 ; CAL : coquille activée avec KOH).

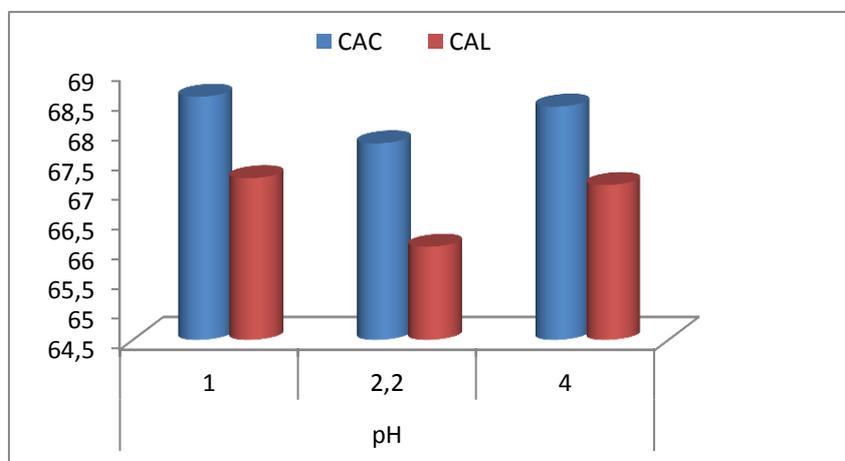


Figure IV.19 Effet du pH sur la différence moyenne de la concentration avant et après adsorption (CAC: coquille activée avec H_3PO_4 ; CAL : coquille activée avec KOH).

Les histogrammes obtenus confirment les conditions optimales choisies.

Les données de ces Figures indiquent que l'adsorption du BM augmente avec l'augmentation de la dose de CAct. (Figure IV.18) et la diminution de la taille des particules (Figure IV.20).

3.3. Etude de la cinétique d'adsorption

La Figure IV.20 montre la représentation graphique de la quantité du BM adsorbée par la coquille avant (a) et après activation (b), à différents intervalles de temps et à partir d'une phase liquide se caractérisant par une concentration initiale à 74,7mg/l (0,2 mM).

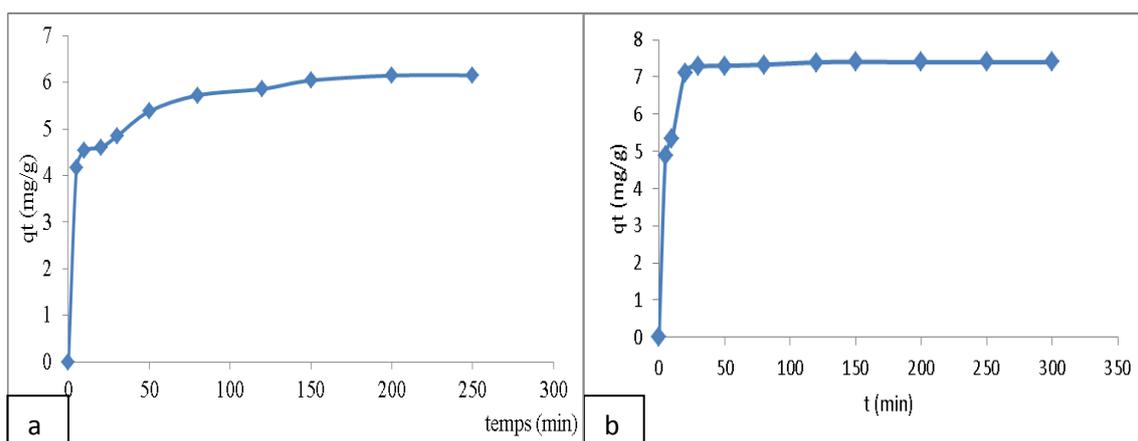


Figure IV.20. Cinétique d'adsorption du BM par la CB (a) et la CAct (b).

On en déduit que la capacité d'adsorption du colorant augmente avec le temps pour atteindre sa valeur maximale après 150 min pour la CB et après 50min environ pour la CAct. au-delà, ces valeurs restent constantes, ce sont les valeurs d'équilibres, bien que le temps de contact augmente. Il est clair que la coquille d'amande présente un pouvoir d'adsorption considérable (83,36% de la concentration initiale de la phase liquide) sans recours au processus d'activation. En effet, après 50 min, par exemple, sa capacité d'adsorption a atteint 5,377 mg/g, valeur non négligeable comparativement à celle (7,301 mg/g) enregistrée après l'activation et pour le même temps de contact. Toutefois, l'effet de l'activation sur la capacité d'adsorption est remarquable (99,05 % de la concentration initiale) : l'adsorption augmente de 36% de sa valeur initiale (après 50 min d'émersion). En plus, l'amélioration de l'adsorption sous l'effet de cette opération peut être constatée par sa valeur d'équilibre élevée et atteinte plus rapidement que celle obtenue sans activation (3 fois plus rapide).

Sachant que les valeurs de la capacité d'équilibre, déterminées expérimentalement avec une concentration initiale 74,7mg/l du BM sont de l'ordre de 6,22 et de 7,40 mg/g respectivement avant et après activation de la matière.

Les résultats obtenus sont conformes à toutes les données de la littérature consultée et qui se rapportent à des CAs issus d'autres matières végétales comme la coquille de noisette (Demirbas et al., 2009), le noyau de dattes (Alhamed et al., 2009), incluant la coquille d'amandes douces (Estevinho et al., 2006 ; Bulut et Tez, 2007).

3.3.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Rappelons que les données expérimentales de la cinétique d'adsorption ont été traitées par cinq modèles : pseudo-premier-ordre (Lagergren, 1898), pseudo-deuxième-ordre (Ho et McKay, 1999), Elovich (Chien et Clayton, 1980), modèle de diffusion (Urano et Tachikawa, 1991) et celui de Peleg (Peleg, 1988). Les Figures IV.21 (avant activation) et IV.22 (après activation) présentent les cinétiques d'adsorption expérimentale et théorique.

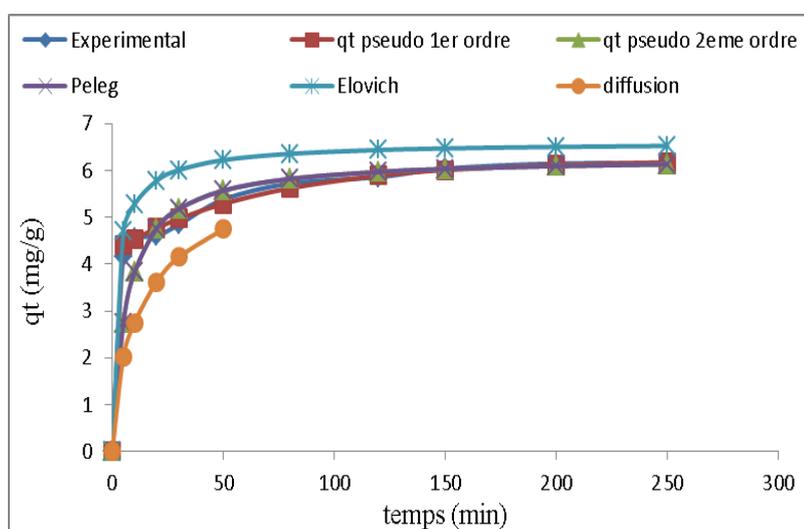


Figure IV.21 Comparaison des données expérimentales de la cinétique d'adsorption du BM par la CB avec celles obtenues par différents modèles.

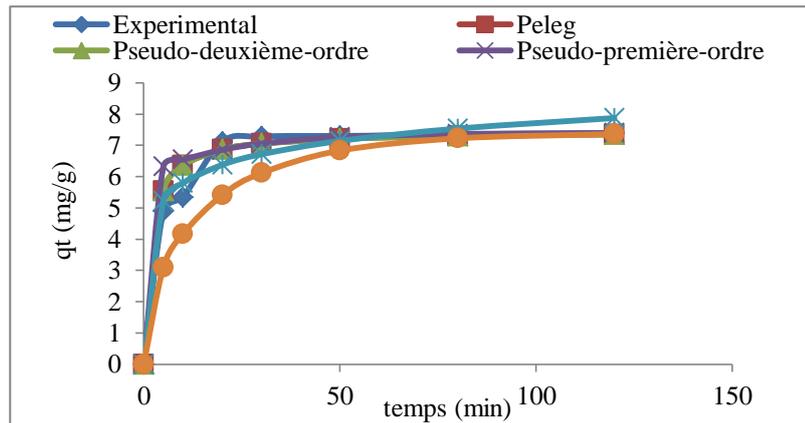


Figure IV.22 Comparaison des données expérimentales de la cinétique d'adsorption du BM par la CAct. avec celles obtenues par différents modèles.

En fait, les courbes de la cinétique d'adsorption ainsi obtenue (Figure IV.23) présentent une allure similaire à celle rapportée par **Dadali et al. (2008)** décrivant l'évolution en fonction du temps de la quantité d'eau absorbée par les épinards séchés avec les microondes dans la perspective de modélisation par l'emploi de l'équation de Peleg. Ce résultat nous permet d'envisager la possibilité de décrire la cinétique d'adsorption au moyen de l'équation de **Peleg (1988)**.

Les formes linéarisées exprimées graphiquement (annexes A.3.2 et A.3.3) permettent de déterminer les constantes caractéristiques des différents modèles. Les valeurs trouvées sont rassemblées dans les Tableaux IV.7 et IV.8 correspondant à la modélisation de la cinétique d'adsorption dans le cas de CB et CAct. respectivement. Ils regroupent également quelques paramètres statistiques utiles pour la vérification de l'adéquation des modèles.

Tableau IV.7. Paramètres cinétiques des différents modèles utilisés (cas de l'adsorption du BM par la CB, à 26°C).

Modèles	Pseudo-1 ^{er} -ordre		Pseudo-2 ^e -ordre		Elovich		Diffusion	Peleg	
Constantes	q _e (mg/g)	K ₁ (ml/mn)	K ₂ (g/m g.m)	q _e (mg/g)	α (mg/g. mn)	β (g/m g)	D x 10 ⁻⁵ (mm ² /mn)	C ₁ (mn.g. mg ⁻¹)	C ₂ (g.mg ⁻¹)
		1,953	0,015	0,078	7,463	206,92	1,85	13,158	1,025
R ²	0,977		0,999		0,97		0,9489	0,999	
HYBRID	9,107		7,089		12,248		56,57	7,089	
ARE (%)	6,123		0,255		8,861		20,91	0,255	
RSME	0,150		0,15		0,206		0,283	0,15	
MPSD	12,874		12,878		12,805		43,444	12,878	

HYBRID: fonction d'erreur partielle hybride; ARE (%): erreur relative moyenne; RSME: erreur de la racine des moyennes carrées ; MPSD: écart type du pourcentage de Marquart.

Tableau IV.8. Paramètres cinétiques des différents modèles utilisés (cas de l'adsorption du BM par la CAct., à 26°C).

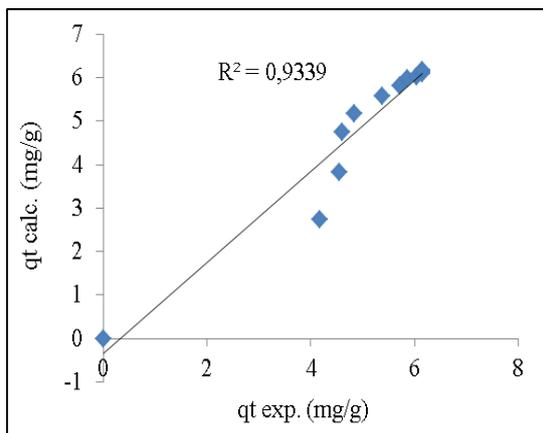
Modèles	Pseudo 1 ^{er} -ordre		Pseudo 2 ^{eme} -ordre		Elovich		Diffusion D x 10 ⁻⁵ (mm ² /mi)	Peleg	
	Qe (mg/g)	K ₁ (ml/mn)	K ₂ (g/mg.mn)	Qe (mg/g)	α (mg/g.mn)	β (g/mg)		C ₁ (mn.g.mg ⁻¹)	C ₂ (g.mg ⁻¹)
Constantes	0,899	0,046	0,078	7,463	85,195	1,195	16,673	0,232	0,134
R ²	0,875		0,999		0,968		0,879	0,999	
HYBRID	10,065		3,316		0,401		15,996	3,316	
ARE (%)	5,403		3,827		1,578		7,969	3,827	
RSME	0,173		3,827		0,034		0,220	0,114	
MPSD	12,398		7,926		2,481		15,597	7,926	

HYBRID: fonction d'erreur partielle hybride; ARE (%): erreur relative moyenne; RSME: erreur de la racine des moyennes carrées ; MPSD: écart type du pourcentage de Marquart.

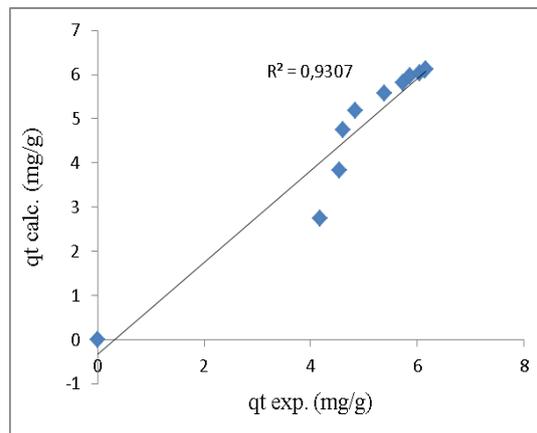
L'examen des résultats obtenus montre clairement, aussi bien avant qu'après l'activation, la coïncidence du modèle de Peleg à celui du pseudo-deuxième-ordre: les deux modèles ont présenté les mêmes valeurs du coefficient de détermination et les mêmes valeurs d'erreurs.

Cette concordance est vérifiée aussi par l'évaluation de la corrélation entre les données expérimentales et celles calculées par les deux modèles les plus adéquats (Figure IV.26). La corrélation élevée (R=0,986) prouve aussi la bonne adéquation des deux modèles aux résultats expérimentaux.

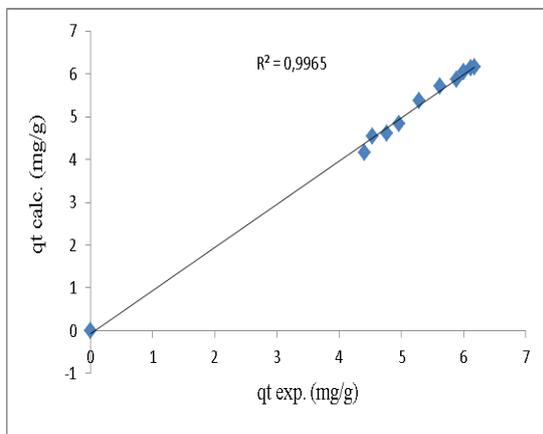
Les valeurs très élevées des coefficients de détermination (R²) relatifs aux droites décrites par les équations linéaires (annexes A.3) démontrent la bonne adéquation des modèles de Peleg et celui de pseudo-deuxième-ordre avec les données expérimentales de la cinétique d'adsorption par la coquille aussi bien avant qu'après son activation. Cette constatation est confirmée par les faibles valeurs des quatre erreurs statistiques appliquées.



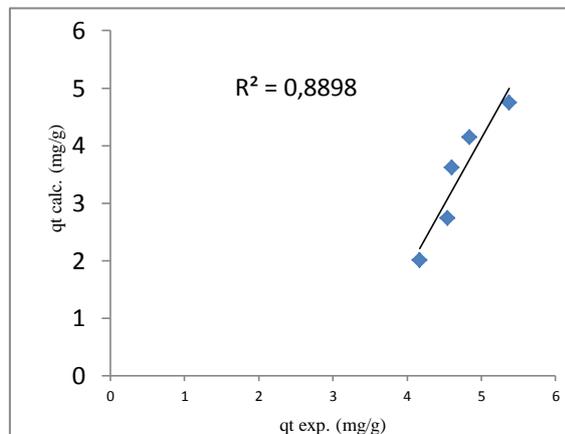
Modèle de Peleg.



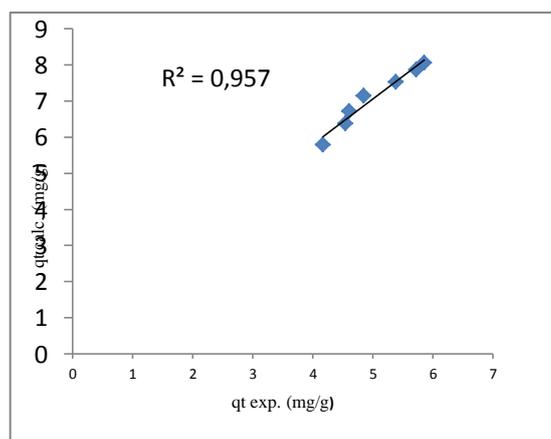
Modèle de Pseudo-deuxième-ordre.



Modèle de Pseudo-première-ordre.

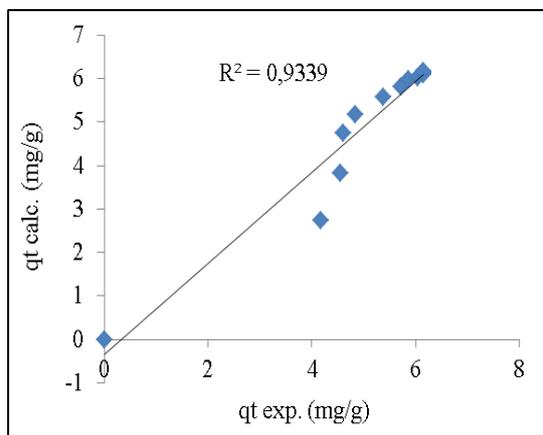


Modèle de diffusion.

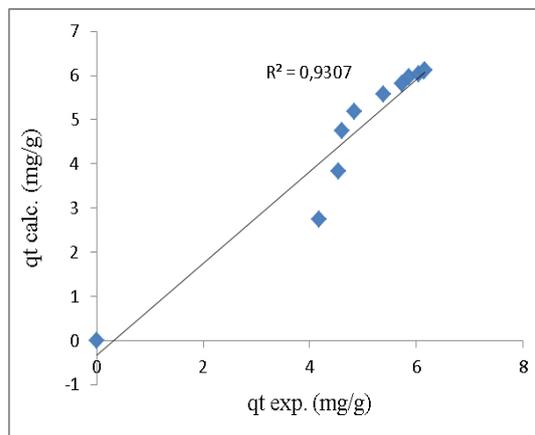


Modèle d'Elovich.

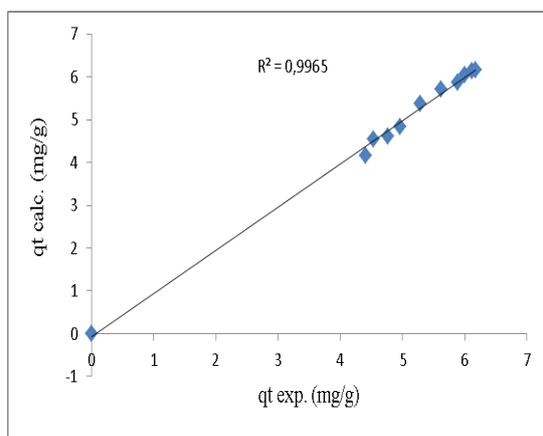
Figure IV.23. Corrélation entre les données expérimentales de la cinétique d'adsorption de la CB et celles calculées par les cinq modèles.



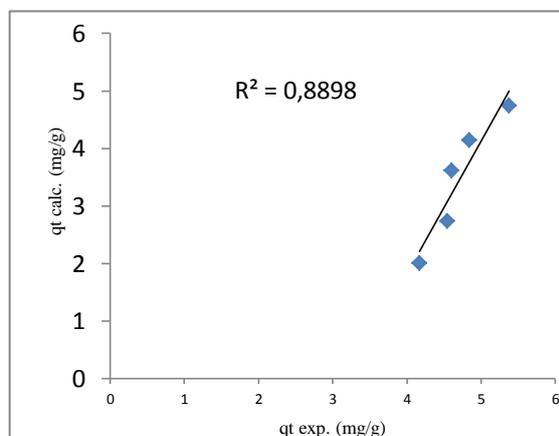
Modèle de Peleg.



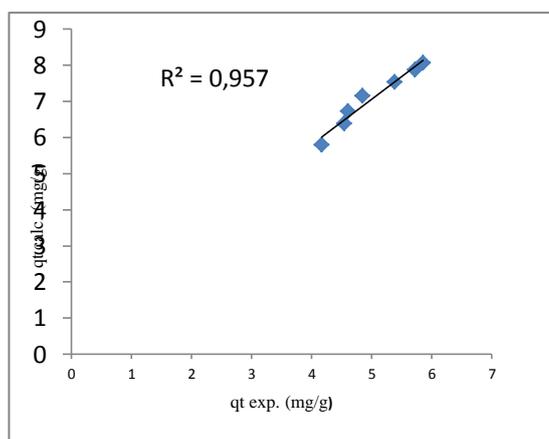
Modèle de Pseudo-deuxième-ordre.



Modèle de Pseudo-première-ordre.



Modèle de diffusion.



Modèle d'Elovich.

Figure IV.24 Corrélation entre les données expérimentales de la cinétique d'adsorption de la CB et celles calculées par les cinq modèles.

Déterminée à partir des formes linéaires de l'un des deux modèles adéquats (voir annexes A.3.4 et A.3.5), la valeur de la capacité d'adsorption ($q_{e,calc} = 7,457 \text{ mg/g}$) s'accorde bien avec celle obtenue expérimentalement ($q_{e,exp} = 7,399 \text{ mg/g}$). Ceci est une autre confirmation de l'aptitude du modèle de Peleg à décrire le processus d'adsorption du BM par le charbon actif.

Comme il fallait s'y attendre, les valeurs des constantes de Peleg (C_1 et C_2) obtenues dans le présent travail sont différentes de celles communiquées par différents auteurs (Tableau IV.9). Ces écarts observés peuvent être en effet imputés à la grande différence des mécanismes mis en jeu par l'absorption et l'adsorption. A cela s'ajoute la nature du matériau étudié laquelle peut influencer considérablement les constantes de Peleg.

Sur un autre plan, la constante de Peleg C_1 varie dans le sens inverse du taux de transfert de matière (**Moreira et al., 2008**). Dans notre cas, elle est inversement proportionnelle à la vitesse de la fixation du colorant de bleu de méthylène sur le charbon. La constante de Peleg (C_2) est un paramètre lié à la capacité d'adsorption du bleu de méthylène: plus elle est faible, plus la capacité d'adsorption est importante (**Moreira et al., 2008**).

La comparaison des paramètres de Peleg montre clairement l'effet de l'activation sur le phénomène d'adsorption : ce processus, et bien qu'il ait abouti à une légère augmentation de la capacité d'adsorption, a permis une amélioration de la vitesse de la fixation du colorant en augmentant sa valeur initiale (avant activation) d'un facteur de 5 fois environ (après activation).

D'après le Tableau IV.9, la vitesse d'adsorption des molécules du colorant par la coquille, activée ou non, dépasse celle de l'absorption de l'eau par certains aliments d'un facteur variant dans un large intervalle, allant d'environ 13 (coquille activée, cas des Cowpea (GC)) à 14500 (coquille brute, cas des pois chiches). Comme cela a été précédemment souligné, les écarts très élevés dans les valeurs de C_1 peuvent être attribués aux mécanismes différents des deux phénomènes ; il s'agit pour le premier (adsorption) d'une interaction physique ou chimique alors que pour l'autre (absorption), c'est un transfert de masse lent (eau) au sein de tout le volume du produit.

La vitesse d'adsorption par la coquille est même 5 à 6 plus supérieure que celle de l'extraction solide-liquide des polyphénols totaux à partir du soja (Ika) en utilisant l'éthanol comme solvant (Jokić et al., 2010).

Tableau IV.9. Comparaison entre les constantes de Peleg de l'adsorption du BM par la coquille d'amandes et ceux de l'absorption de l'eau.

	C ₁ (h.% ⁻¹)	C ₂ (% ⁻¹)	T (°C)	R ²	Matière	Référence
Adsorption du bleu de méthylène	0,0320	1,3426	26	0,999	Coquille activée Coquille non activé	Présente étude
	0,1709	1,5903		0,999		
Absorption de l'eau	11900	7400	20	0,990	Pâtes alimentaires	Cunningham et al., 2007
	17100	7510	30	0,995	Pois chiche	Turhan et al., 2002
	13,353 188,165	3671 3536,7	25	0,990 0,990	Cowpea (GC) Bambara groundnuts	Kaptso et al., 2008
	1,414	16384,723	30	0,9963	Shiitake mushroom	García-Segovia et al., 2011
	240,191	57427,64	20	-	Chilean Papaya	Liliana et al., 2011
	0,02465 0,017225	0,00702 0,00699	20 30	0,9973 0,9928	chickpea (<i>Cicer arietinum</i> L.)	Yildirim et al., 2011
Extraction solide- liquide des polyphénols totaux	1,662	3,09	26	0,994		Jokić et al., 2010

La valeur de C₂, quant à elle, est inférieure à celles de la littérature aussi bien pour l'extraction des polyphénols que pour l'absorption de l'eau (Tableau IV.9). En effet, la capacité d'adsorption trouvée dans le présent travail est supérieure à celles relatives à l'absorption de l'eau par divers aliments d'un facteur variant aussi dans un vaste intervalle, allant approximativement de 5 (coquille activée, cas des Chilean Papaya) à 61 (coquille activée, cas de Bambara groundnuts) ; elle est aussi 2 – 3 fois plus grande que le pouvoir d'extraction des composés phénoliques par l'éthanol.

Toutefois, selon **Yildirim et al. (2011)**, la vitesse et la capacité de la réhydratation des pois chiches à 20 et à 30°C, avec ou sans ultrasons, peuvent dépasser celles de l'adsorption du BM par la coquille, d'un facteur de 1.3 (CAct) à 7 (CB) pour la première et de 200 environ (CB), pour la seconde.

Il est à noter que les paramètres de Peleg (C_1 et C_2) sont affectés par les conditions expérimentales, plus particulièrement la température du traitement. Plusieurs auteurs (**Moreira et al., 2008 ; Garcí'a-Pascual et al., 2003; Maskan, 2002; Turhan et al., 2002**) ont révélé que ces paramètres diminuent à mesure que la température augmente. Le paramètre C_2 dépend aussi de la nature de la matière, de la structure de son tissu et de sa composition chimique (**Salimi et al., 2010 ; Moreira et al., 2008**). Néanmoins, d'autres auteurs (**Garcí'a-Pascual et al., 2003; Garcí'a-Lopez et al., 1996**) indiquent que C_2 peut changer si la structure ou autres propriétés sont affectées par la température du traitement. De son côté, le taux d'équilibre (K_2), du modèle pseudo-deuxième-ordre, dépend de la concentration initiale de la solution ; elle diminue avec l'augmentation de celle-ci (**Demirbas et al., 2009**).

3.3.2. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption indique comment les molécules se distribuent entre la phase liquide et la phase solide quand l'adsorption atteint l'équilibre.

Il est bien connu que la modélisation des isothermes d'adsorptions est le premier objectif à atteindre dans toute investigation scientifique puisqu'elle sert d'outil mathématique rationnel permettant de passer de la phase expérimentale de laboratoire à celle de la conception à l'échelle de prototype et/ou industrielle.

La variation de la quantité (q_e) du colorant BM adsorbée par la coquille activée ou non, en fonction de la concentration d'équilibre (C_e) est montrée par la Figure IV.28. Il s'ensuit que la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) augmente avec l'augmentation de la concentration en colorant (C_e) ce qui est conforme aux données bibliographiques : adsorption du BM par bentonite (**Hong et al., 2009**), Adsorption du 4-chlorophenol par le charbon actif préparé à partir de sciure de rotin (**Hameed et al. 2007 ; Hameed et al., 2008**), adsorption du cuivre par le charbon de la coquille de noisette (**Demirbas et al., 2009**), adsorption du cuivre par charbon de la coquille d'amande (**Demirbas et al., 2008**), adsorption des colorants basiques (bleu de méthylène, rouge basique 22, jaune basique 21) par le charbon actif (**El Qada et al.,**

2008), et absorption des colorants basiques (Basic Blue 3, Basic Red 22, Basic Yellow 11) par kudzu (Allen et al., 2005).

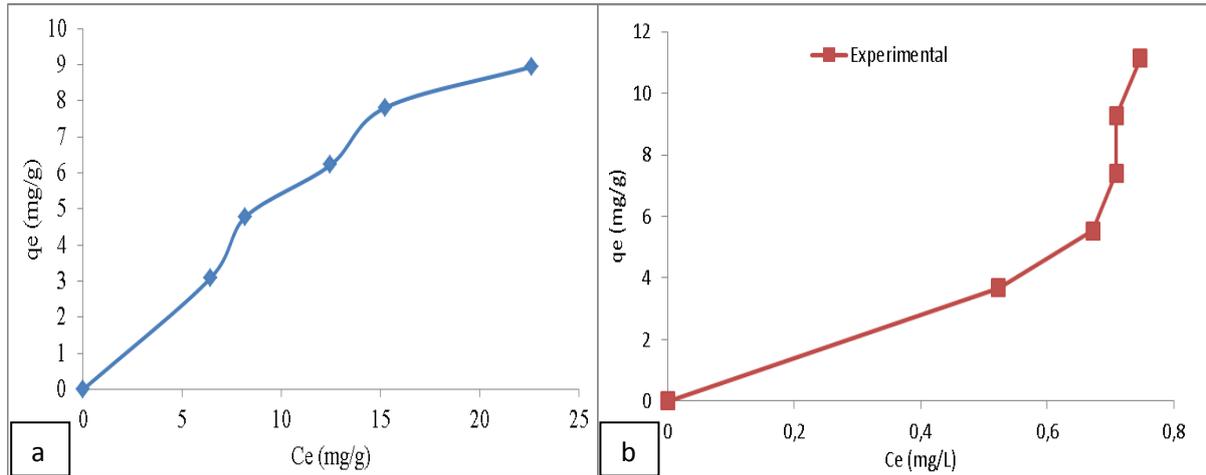


Figure IV.25 Isothermes d'équilibre d'adsorption du BM par la CB (a) et la CA (b) à 26°C.

Sur un autre plan, plusieurs modèles sont cités dans la littérature pour décrire les données expérimentales des isothermes d'adsorption. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus fréquemment utilisés (Hameed et al., 2007). Dans ce travail, ces deux modèles, plus un autre, celui de Tempkin sont employés pour décrire le rapport entre la quantité du colorant adsorbée et sa concentration d'équilibre (Figures IV.29 et IV.30).

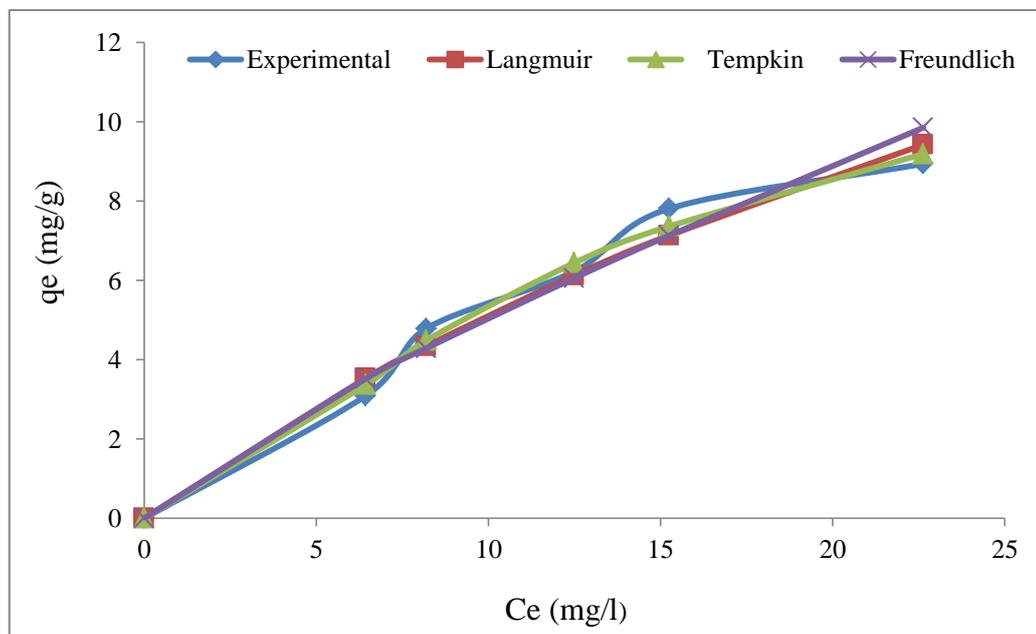


Figure IV.26 Isothermes d'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène par la CB et celui des trois modèles utilisés à 26°C.

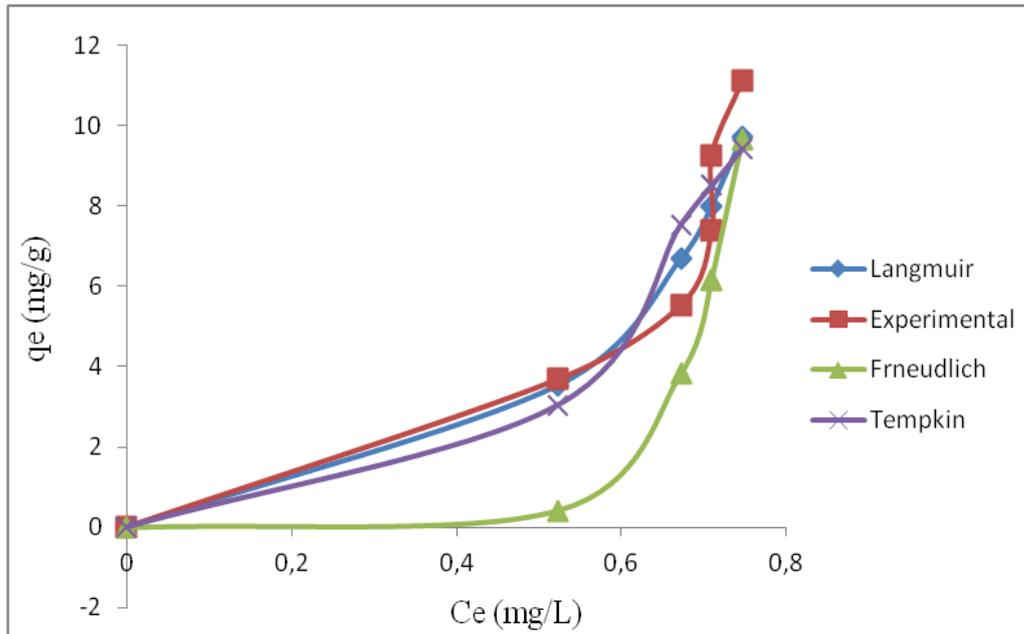


Figure IV.27 Isothermes d'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène par la CAct. et celui des trois modèles utilisés à 26°C.

Les constantes des isothermes étudiées sont calculées, chacune à partir de la forme linéaire (annexes A.3), de l'équation du modèle correspondant, et présentées dans les Tableaux 10 et 11. Sur ces Tableaux sont montrées aussi les valeurs du coefficient de détermination (R^2) ainsi que celles des différentes erreurs estimées (HYBRID, ARE, RMSE et MPSD).

Tableau IV.10. Paramètres des isothermes obtenues par l'adsorption du BM par la CB à 26°C.

Isothermes	Langmuir		Freundlich		Tempkin	
	Qe	B	k_f	N	$B = RT/b_t$	A
Constantes	28,01	44,62	0,767	1,222	4,6279	0,322
R^2	0,583		0,934		0,978	
HYBRID	6,306		8,91		2,793	
ARE (%)	7,811		9,157		5,449	
RSME	0,209		0,265		0,138	
MPSD	11,444		12,731		7,591	

HYBRID: fonction d'erreur partielle hybride; ARE (%): erreur relative moyenne; RSME: erreur de la racine des moyennes carrées ; MPSD: écart type du pourcentage de Marquart.

Tableau IV.11. Paramètres des isothermes obtenues par l'adsorption du BM par la CAct. à 26°C.

Isothermes	Langmuir		Freundlich		Tempkin	
	Q _e	B	k _f	N	B= RT/b _t	A
Constantes	-3,146	-1,012	124,882	0,114	17,893	2,267
R ²	0,802		0,898		0,737	
HYBRID	-		162,317		44,201	
ARE (%)	-		38,638		18,422	
RSME	-		1,039		0,605	
MPSD	-		58,837		26,799	

HYBRID: fonction d'erreur partielle hybride; ARE (%): erreur relative moyenne; RSME: erreur de la racine des moyennes carrées ; MPSD: écart type du pourcentage de Marquart.

Les résultats (Tableau IV.11) de la modélisation de l'adsorption d'équilibre par la coquille active montrent que le modèle de Freundlich est le plus adéquat : vu à la valeur la plus élevée du coefficient de détermination (R²) d'une part, et d'autre part, les constantes négatives du modèle de Langmuir impliquant l'inadéquation de celui-ci pour la description des données expérimentales (Uçar et al., 2011). Rappelons que le modèle de Freundlich, de nature empirique, est employé pour décrire l'adsorption hétérogène, tandis que le modèle de Langmuir suggère que l'adsorption des molécules se fait sur une surface homogène en monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées (Hameed et al., 2007). Toutefois, la plupart des auteurs (Demirbas et al., 2009 ; Hameed et al., 2008 ; Hameed et al., 2007 ; Alhamed, 2009 ; El Qada et al., 2008 ; Demirbas et al., 2008) trouvent généralement que l'isotherme d'adsorption d'équilibre est de type L et que à ce type est associé le modèle de Langmuir. Mais aucune théorie ne postule sur une correspondance entre le type et le modèle. D'ailleurs, Demirbas et al. (2009) ont trouvé pour un même type L une adéquation presque identique entre les modèles de Langmuir (R² = 0,999) et Freundlich (R² = 0,915). Enfin, nos résultats (concernant le type d'isotherme et le type de modèle) sont conformes à ceux communiqués par Estevinho et al. (2006) ayant travaillé sur l'adsorption du pentachlorophenol (PCP) par la coquille d'amande douce à l'état brut (sans aucun traitement d'activation ni carbonisation).

Cette adéquation est supportée par la bonne corrélation entre (q_{e exp}) et (q_{e calc}) (Figure IV.32).

Par ailleurs, sans activation de la coquille, l'isotherme de l'adsorption à l'équilibre semble plus adéquat au modèle de Tempkin (Figure IV.31), pour lequel la valeur la plus élevée du coefficient de détermination ($R^2 = 0,978$) a été obtenu. Cette adéquation est confirmée par les basses valeurs des quatre paramètres statistiques utilisés.

Notons que le modèle de Tempkin prend en considération les effets des interactions adsorbat/adsorbant sur les isothermes d'adsorption (Hameed et al., 2008): la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dans la matrice confédérée va diminuer linéairement à cause des interactions adsorbat/adsorbant considérée. D'autre part, la constante (A) de Tempkin peut servir de paramètre indicateur de l'intensité des réactions adsorbat/adsorbant qui ont lieu au cours de l'adsorption d'équilibre. En effet, plus la valeur de A est grande, plus ces interactions sont élevés (Hameed et al., 2008).

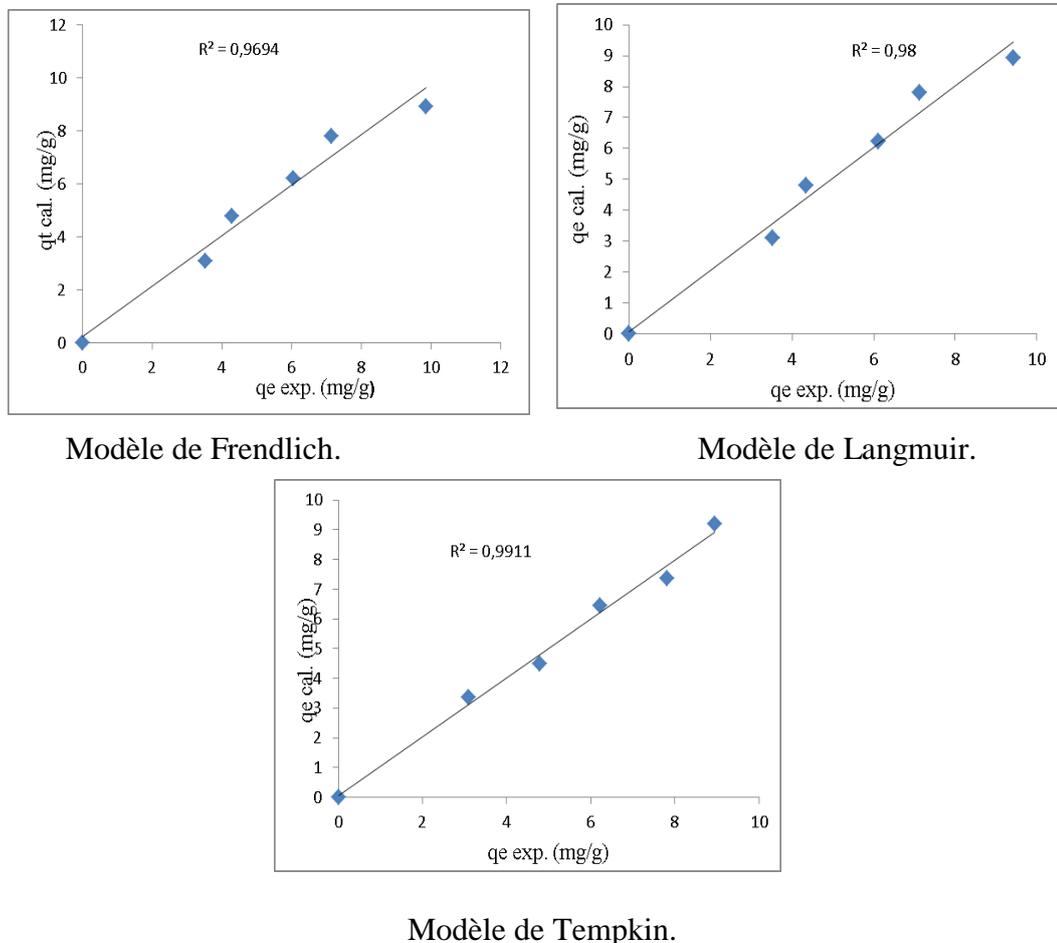


Figure IV.28 Corrélation entre les données expérimentales de la coquille brute et celles calculées par les trois modèles.

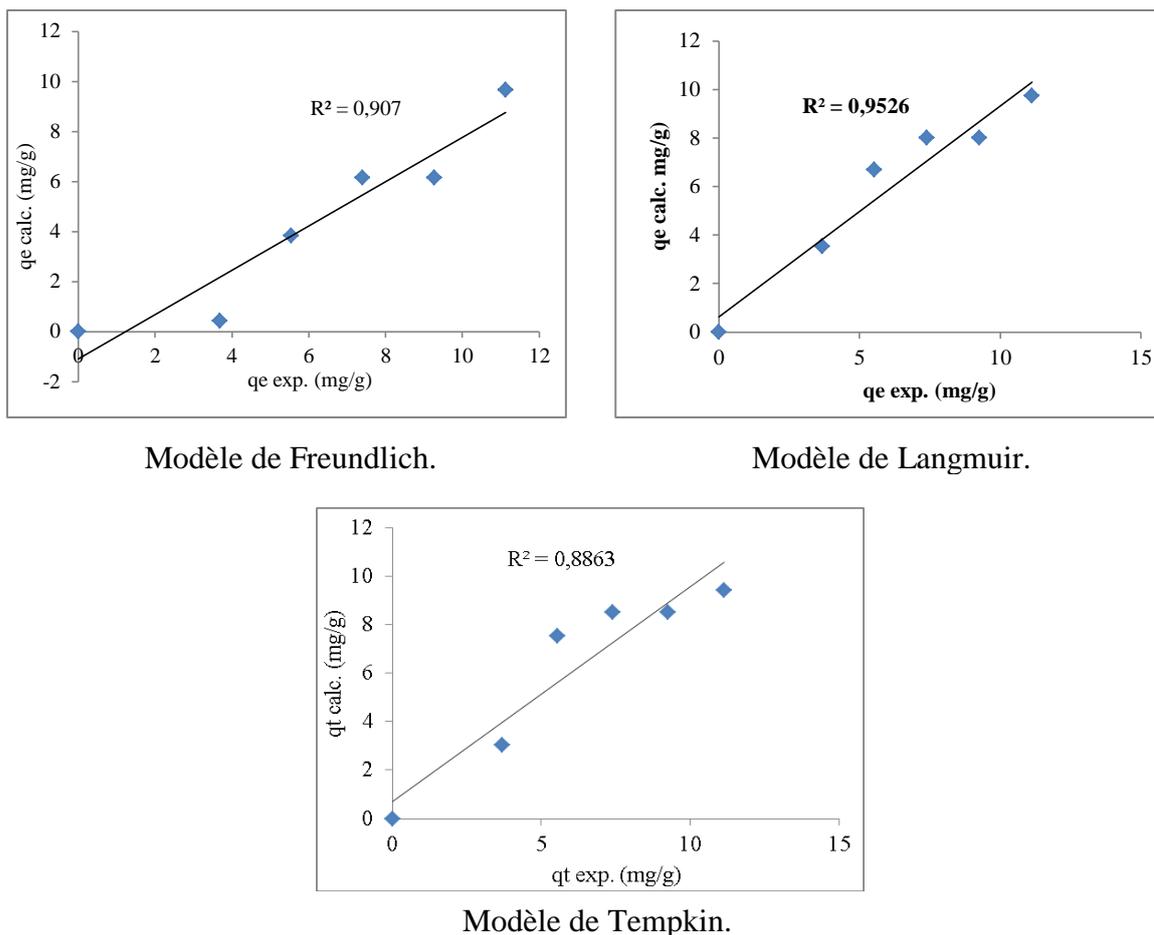


Figure IV.29 Corrélation entre les données expérimentales de la coquille activée et celles calculées par les trois modèles.

4. CONCLUSION

L'expérience a donc confirmé qu'il est très possible d'obtenir un adsorbant actif à partir de la coquille, par activation chimique (acide ou alcaline) et sans recours au procédé de carbonisation.

Par ailleurs, l'adsorbant obtenu (par voie acide) a montré une capacité intéressante d'adsorption du bleu de méthylène (99,05 % de la concentration initiale) avec un temps d'équilibre réduit de trois fois par rapport à celui de la coquille brute.

Une optimisation des conditions initiales de la cinétique d'adsorption a été faite selon la table de Taguchi où : un pH 2,2, une vitesse d'agitation = 150 tr/mn, un diamètre des

particules compris entre 0,2 et 0,63 mm et une concentration d'adsorbant = 10g/l d'adsorbat s'avèrent être les conditions optimales.

D'autre part, la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène, soit, par la coquille brute ou activée chimiquement par H_3PO_4 est très bien présentée par le modèle de Peleg ($R^2 = 0,999$). Modèle utilisé souvent pour étudier la cinétique de l'absorption de l'eau (par les aliments déshydratés, par exemple). Cette cinétique est bien décrite également par le modèle Pseudo-deuxième-ordre présentant ainsi les mêmes paramètres d'adéquation. Ceci est une preuve supplémentaire confirmant la forte possibilité d'utiliser l'équation de Peleg afin de modéliser aussi la cinétique d'adsorption, au moins dans les conditions de l'expérience de cette étude.

Le modèle de Freundlich semble le plus adéquat pour décrire l'adsorption du bleu de méthylène par la coquille activée à l'aide de l'acide phosphorique à l'équilibre. Pour la coquille brute c'est le modèle de Tempkin qui est le plus représentatif.

Référence bibliographiques

- Ahmedna M, Marshall WE, Rao RM., 2000.** Production of granular activated carbons from select agricultural byproducts and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresource Technology*, v.71, p.113–123.
- Alhamed Yahia A., 2009.** Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 763–770.
- Allen S. J., Quan G., Ronan M., Pauline A. J., 2005.** Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 286, p. 101–109.
- Akkaya G, Ozer A., 2005.** Adsorption of acid red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: determination of equilibrium and kinetic model parameters, *Proc. Biochem.* 40: 3559-3568.
- Ayral C., 2009.** Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. *Thèse de Doctorat de l'université de Toulouse*.
- Bulut Y., Tez Z., 2007.** Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond. *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, p. 35–41.
- Chien S.H., Clayton W.R., 1980.** Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society of America*, v.44, p.265–268.

- Cunningham S.E., McMin W.A.M., Magee T.R.A., Richardson P.S., 2007.** Modelling water absorption of pasta during soaking. *Journal of Food Engineering*, v. 82 , p. 600–607.
- Dadali G., Demirhan E., Özbek B., 2008.** Effect of drying conditions on rehydration kinetics of microwave dried spinach. *Food and bioproducts processing*, v. 86, p. 235–241.
- Demirbas E., Dizge N., Sulak M.T., Kobya M., 2009.** Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 148, p. 480–487.
- Demirbas E., Kobya M., Konukman A.E.S., 2008.** Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 787–794.
- El Qada E. N., Allen S. J., Walker G. M., 2008.** Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, v.135, p. 174–184.
- Estevinho B.N., Ratola N., Alves A., Santos L., 2006.** Pentachlorophenol removal from aqueous matrices by sorption with almond shell residues. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 1175–1181.
- Freundlich H., 1985.** Über die adsorption in lunsungen. *Journal of Physical Chemistry*, v. 57, p. 387–470.
- García-Lopez, C., Grané-Teruel, N., Berenguer-Navarro, V., García-García, J.E., Martín- rratalá, M.L., 1996.** Major fatty acid composition of almond cultivars of different origins. A chemometric approach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 44, p. 1751–1755.
- García-Pascual, P., Mateos, M., Carbonell, V., Salazar, D.M., 2003.** Influence of storage conditions on the quality of shelled and roasted almonds. *Biosystems Engineering*, v. 84, p. 201–209.
- García-Segovia P., Andrés-Bello A., Martínez-Monzó J., 2011.** Rehydration of air-dried Shiitake mushroom (*Lentinus edodes*) caps: Comparison of conventional and vacuum water immersion processes. *LWT- Food Science and Technology* , v. 44, p. 480-488.
- Haciseferogullari H., Geser I., Ozcan M. M., Asma B. M., 2007.** Poste harvest chemical and physical-mechanical properties of some apricot varieties cultivated in Turkey. *Journal of Food Engineering*, v.79, p.364 – 373.
- Hameed B.H., Ahmad A.L., Latiff K.N.A., 2007.** Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments*, v.75, p.143-49.
- Hameed B.H., Chin L.H., Rengaraj S., 2008.** Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Desalination*, v. 225, p. 185–198.

- Hayashi J., Horikawa T., Takeda I., Muroyama K., Nasir A. F., 2002.** Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 . *Carbon*, v. 40, p. 2381–2386.
- Ho Y.S., McKay G., 1999.** Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451–465.
- Hong S., Cheng W., Jing H., Fuxing G., Yuh-Shan H., 2009.** Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, v.167, p. 630–633.
- Ioannidou O., Zabaniotou A., 2007.** Agricultural residues as precursors for activated carbon production. *A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p.1966–2005.
- Jokić S., Velić D., Bilić M., Bucić-Kojić A., Planinić M., Tomas S., 2010.** Modelling of the Process of Solid-Liquid Extraction of Total Polyphenols from Soybeans. *Czech Journal of Food Sciences*, v. 28(3), p. 206–212.
- Kaewprasit C., Hequet E., Abidi N., Gourlot J.P., 1998.** Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurements. Part I. Methodology. *The Journal of Cotton Sciences*, v. 2, p.164-173.
- Kaloustian J., Pauli M. A., Pastor J., 1996.** Caractérisation par analyse thermique de la lignine, de la cellulose et de quelques-uns de ses dérivés estérifiés. *Journal of Thermal Analysis*, v. 46, p. 91-104.
- Kaptso K.G., Njintang Y.N., Komnek A.E., Hounhouigan J., Scher J., Mbofung C.M.F., 2008.** Physical properties and rehydration kinetics of two varieties of cowpea (*Vigna unguiculata*) and bambara groundnuts (*Voandzeia subterranea*) seeds. *Journal of Food Engineering*, v. 86, p. 91–99.
- Lagergren S., 1898.** About the theory of so called adsorption of soluble substances. *Ksver Vetenskapsakad Handl*, v. 24, p. 1–6.
- Langmuir I., 1918.** Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum, *Journal of the American Chemistry Society*, v. 40, p. 1361–1403.
- Liliana Z., Elsa U., Lemus-Mondaca R., Saavedra-Torrico J., Vega-Gálvez A., Di-Scala K., 2011.** Rehydration Capacity of Chilean Papaya (*Vasconcellea pubescens*): Effect of Process Temperature on Kinetic Parameters and Functional Properties. *Food and Bioprocess Technology*, v. 10.p. 1007-1011.
- Maskan M., 2002.** Effect of processing on hydration kinetics of three wheat products of the same variety. *Journal of Food Engineering*, v. 52, p. 337–341.
- Molina-Sábio M., Rodríguez-Reinoso F., 2004.** Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloid Surface*, v. 241, p. 15–25.

- Moreira R., Chenlo F., Chaguri L., Fernandes C., 2008.** Water absorption, texture, and color kinetics of air-dried chestnuts during rehydration. *Journal of Food Engineering*, v. 86, p. 584-594.
- Nabais J.M.V., Laginhas C.E.C., Carrott P.J.M., Ribeiro-Carrott M.M.L., 2011.** Production of activated carbons from almond shell. *Fuel Process Technology*, v.92, p. 234-40.
- Olivares-Marián M., FernándeZ-González C., Macías-García A., Gómez-Serrano V., 2006.** Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide. *Applied Surface Science*, v. 252, p. 5980–5983.
- Peleg M., 1988.** An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science*, v. 53, p. 1216–1219.
- Salimi Hizaji A., Maghsoudlou Y., Jafari S. M., 2010.** Application of Peleg model to study effect of water Temperature and storage time on rehydration kinetics of air dried potato cubes. *Latin American Applied Research*, v. 40, p.131-136.
- Senturk H. B., Ozdes D., Duran C., 2010.** Biosorption of Rhodamine 6G from aqueous solutions onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost biosorbent. *Desalination*, v. 252, p. 81–87.
- Shahryari Z., Soltani G. A., Azadi M., 2010.** Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*, v. 2 (2), p. 016-028.
- Soleimani M., Kaghazchi T., 2008.** Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – An agricultural waste. *Bioresource Technology*, v. 99 , p. 5374–5383.
- Tahiri S, Azzi M, Messaoudi A., Albizane A., Bouhria M., Younssi S.A., Mabrou J., 2002.** Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on tanned solid wastes. *Journal- American Leather Chemists Association*, v. 97, p. 261–266.
- Tempkin M.J, Pyzhev V., 1940.** Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta Physiochim.* URSS v. 12, p. 217–222.
- Toles C.A., Marshall, W.E., Johns, M.M., Wartelle, L.H., Aloon, A.M., 2000.** Acid-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresour Technology*, v. 71, p. 87–92.
- Turhan M., Sayar S., Gunasekaran S., 2002.** Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking. *Journal of Food Engineering*, v. 53, p. 153–159.
- Uçar B., Güvenç A., Mehmetoğlu Ü., 2011.** Use of Aluminium Hydroxide Sludge as Adsorbents for the Removal of Reactive Dyes: Equilibrium, Thermodynamic, and Kinetic Studies. *Hydrology Current Research*, v. 2 (2), p. 1-8.

Urano K., Tachikawa H., 1991. Process development for removal and recovery of phosphorus from waste water by a new adsorbent. II. Adsorption rates and breakthrough curves. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, p. 1897–1899.

Urrestarazu M., Marti´nez Gabino A., Carmen Salas M., 2005. Almond shell waste: possible local rockwool substitute in soilless crop culture. *Scientia Horticulturae*, v. 103, p. 453–460.

Yildirim A, Öner M. D., Bayram M., 2011. Modeling of Water Absorption of Ultrasound Applied Chickpeas (*Cicer arietinum* L.) Using Peleg's Equation. *Journal of agricultural sciences*,v. 16,p.278-286.

PERSPECTIVES DE L'ETUDE

La présente étude est appelée à être complétée et approfondie par plusieurs points particulièrement :

- Une caractérisation physicochimique bien poussée des deux types d'amandes et qui touche notamment la détermination du profil 1)- en acides gras, particulièrement les acides mono et polyinsaturés, vue leur importance nutritionnelle, 2)- le profil en acides aminées dont les fruits en contiennent une importante quantité.

- Quant aux composés phénoliques, l'implication d'une étude compétitive permettant la caractérisation de leur aspect qualitatif, vient du fait que ces substances soient les constituants majeurs indispensables des différentes propriétés antioxydantes des amandes analysées.

- L'étude peut être approfondie également par la vérification des autres processus biologiques, en particulier l'activité antiinflammatoire des amandes étudiées.

- Une valorisation des noyaux d'amandes amères par la suppression du cyanure (composé toxique) sera si intéressante puisqu'il permet de les détoxifier et par conséquent de les rendre consommables en tant que produits alimentaires.

- Sur le plan de l'adsorption, ce travail peut être approfondi également puisque de nombreux points restent à élucider dont, par exemple l'étude de l'effet de la température sur la cinétique d'adsorption afin de connaître les paramètres thermodynamiques, la variation du pH dans la gamme alcaline puisque le bleu de méthylène est un cation ainsi qu'une étude hydrodynamique. Néanmoins il apporte quelques éléments de réponse sur les possibilités d'utilisation des coquilles d'amande amère.

La partie IV de cette thèse a fait l'objet d'une publication dans la revue Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement (BASE).

Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère

Mahmoud Trachi, Nassima Bourfis, Salem Benamara, Hassina Gougam

Université M'hamed Bougara de Boumerdès. Faculté des Sciences de l'Ingénieur. Laboratoire de Recherche en Technologie Alimentaire. 35000 Boumerdès (Algérie). E-mail : sbenamara2001@yahoo.fr

Reçu le 20 janvier 2014, accepté le 8 septembre 2014.

Description du sujet. Cet article aborde la préparation et la caractérisation d'un charbon actif (CA) à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère (BASH), fruit qui pousse spontanément dans la région de Sétif (nord-est algérien).

Objectifs. L'objectif de cette étude est d'élucider la faisabilité de l'activation chimique des BASH comme voie d'obtention de deux types de CA.

Méthode. Les deux CA sont obtenus à partir des BASH par activation acide (CAa) et basique (CAb). Les produits finaux sont caractérisés par différentes analyses physico-chimiques : angle de repos, taux de cendres, analyse thermique, etc. Dans le cas du CAa, la modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène (BM) est aussi abordée.

Résultats. Le mode d'activation semble influencer inégalement sur les différentes caractéristiques physico-chimiques des deux charbons actifs obtenus. La cinétique d'adsorption du BM par le CAa est correctement décrite par le modèle pseudo-2^e-ordre ($R^2 = 0,999$). Concernant la modélisation de l'isotherme d'adsorption, parmi les trois modèles testés, celui de Freundlich s'avère le plus adéquat pour rendre compte des données expérimentales : $R^2 = 0,898$, erreur relative moyenne (*mean relative error*, *MRE*) = 38,638 et la racine carrée de l'erreur moyenne (*root mean square error*, *RMSE* = 1,039). D'autre part, la coquille activée montre une capacité intéressante d'adsorption du BM, estimée à 99,05 %.

Conclusions. Les résultats obtenus démontrent la possibilité de valorisation des coquilles d'amandes amères sous forme de CA avec ce que tout cela implique comme impacts socio-économiques positifs sur la région et même au-delà.

Mots-clés. Microscopie, charbon actif, technique analytique, modèle de simulation, Algérie.

Preparation and characterization of activated coal from bitter almond shells (*Prunus amygdalus*).

Description of the subject. The present study concerns the preparation of activated coal (AC) from bitter almond (*Prunus amygdalus*) shells (BASH), a fruit that grows spontaneously in the Setif region (northeast Algeria). Obtaining and characterizing activated coal was the valorization method adopted here.

Objectives. The aim of this study was to elucidate the feasibility of the chemical activation of BASH in order to obtain two types of activated coal (AC).

Method. The two ACs were obtained from BASH by acid (CAa) and basic (CAb) activation. The final products were investigated for their different physicochemical characteristics: angle of repose, ash, differential screening calorimetry, etc. In the case of CAa, the modeling of the adsorption kinetic of methylene blue (MB), as well as of adsorption isotherms, was also performed.

Results. The activation mode seemed to affect unequally the different physicochemical characteristics of both the obtained coals. On the other hand, the adsorption kinetics of the MB by CAa was correctly described by the pseudo-2nd-order model ($R^2 = 0.999$). Concerning the modeling of the adsorption isotherm, of the three models tested, the Freundlich model appeared to be the most appropriate to fit the experimental data ($R^2 = 0.898$, mean relative error (*MRE*) = 38.638 and root mean square error (*RMSE*) = 1.039). In addition, the activated shell showed an interesting capacity for MB adsorption, estimated at 99.05%.

Conclusions. Results confirmed the possibility of the valorization of BASH in the form of AC, taking into account the positive socio-economic impacts for the region and beyond.

Keywords. Microscopy, activated carbon, analytical methods, simulation models, Algeria.

1. INTRODUCTION

Le charbon actif (CA) est un adsorbant connu depuis longtemps se caractérisant par, entre autres,

sa grande surface spécifique, sa structure poreuse et sa thermostabilité (Chen et al., 2011). Il peut être préparé à partir de toute matière solide contenant une grande proportion de carbone (Ioannidou et al., 2007 ;

Soleimani et al., 2008), souvent par carbonisation suivie d'une activation physique ou chimique. Cependant, un processus combinant les deux étapes peut être appliqué (Ioannidou et al., 2007). La carbonisation a essentiellement pour but d'enrichir la matière en carbone et créer les premiers pores, tandis que l'activation vise à développer une structure poreuse (Prakash et al., 2006). Le CA résultant de ces traitements acquiert en conséquence une capacité adsorbante (Rivera-Utrilla et al., 2011) et catalysante (Lee et al., 2006) très recherchée dans plusieurs domaines (Ioannidou et al., 2007) : pharmaceutique, agro-alimentaire et l'industrie de l'automobile. En particulier, le CA est largement utilisé dans la purification des eaux. Il permet d'éliminer les matières organiques (pesticides, par exemple) et inorganiques (métaux lourds comme le Pb, par exemple) (Ahmedna et al., 2004).

Durant la dernière décennie, l'aptitude des sous-produits agricoles à donner des CAs à forte capacité d'adsorption et dotés de propriétés physico-chimiques très avantageuses dont, entre autres, un faible taux de cendres, ne cesse de retenir l'attention des chercheurs (Ioannidou et al., 2007). De nombreux travaux sont alors entrepris sur un matériel végétal de provenances diverses : pailles de maïs (Lanzetta et al., 1998), noyaux d'olives (Minkova et al., 2001), coquilles des graines de tournesol (Haykiri-Acma et al., 2006), bagasses de canne à sucre (Cetin et al., 2004), coquilles d'amandes (Aygun et al., 2003), noyaux de pêches (Tsai et al., 1997), graines de raisins (Savova et al., 2001), amandes d'abricots (Aygun et al., 2003), noyaux de cerises (Savova et al., 2001), coques d'arachides (Girgis et al., 2002), coquilles de noix (Lua et al., 2004), coques de riz (Ahmedna et al., 2000), coques de maïs (Zhang et al., 2004).

Les avantages liés à l'utilisation de ces déchets sont nombreux et nous en retenons :

- la valorisation des agro-ressources en tant que matière première disponible, renouvelable et bon marché,
- la répercussion positive sur le prix de revient du CA obtenu,
- un impact socio-économique certain sur les populations locales : création d'activités génératrices d'emploi et, dans la mesure du possible, non polluantes.

Souvent réalisée au moyen de solutions de KOH et H_3PO_4 (Ioannidou et al., 2007), l'activation chimique est décrite dans de nombreux travaux (Ahmedna et al., 2004 ; Sudaryanto et al., 2006). Son choix peut être dû à ses divers avantages, notamment (Ioannidou et al., 2007) :

- manipulations à températures basses,
- les deux opérations de carbonisation et d'activation sont combinées en une seule étape.

Le but de la présente étude est d'obtenir dans un premier temps un CA par activation chimique à chaud des coquille d'amande amère (BASH, *Bitter Almond Shells*), puis d'investiguer sa capacité d'adsorption sur le bleu de méthylène (BM), cette propriété étant déterminante dans la dépollution de divers effluents industriels. Précisons que ces coquilles sont issues de fruits d'amandiers sauvages poussant spontanément dans la région de Sétif (nord-est algérien) et qu'en dépit de leur abondance, ces fruits restent abandonnés et ne suscitent, à ce jour à notre connaissance, aucune étude scientifique.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1. Matériel

La BASH étudiée est collectée en juillet 2010 dans les monts de la région de Sétif, au nord-est de l'Algérie. Il s'agit de déchets de fruits issus d'amandiers qui poussent spontanément mais ne bénéficient d'aucune valorisation, à part quelques tentatives limitées d'extraction de l'huile à partir de l'amande.

2.2. Activation de la BASH

Dans un premier temps, la BASH est lavée avec de l'eau distillée, séchée, broyée puis tamisée. L'activation est réalisée chimiquement par les deux voies, acide et basique. Cette dernière est effectuée en se servant de la solution d'hydroxyde de potassium (KOH) (Olivares-Marin et al., 2006). La BASH est d'abord trempée dans la solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 98 % (déshydratant, oxydant et agent d'élimination des matières minérales) pendant 24 h puis lavée avec l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH 6 dans le liquide résiduel. La BASH (25 g) est dans un deuxième temps immergée dans 100 ml de KOH sous agitation à 85 °C pendant 2 h. Le liquide est ensuite séparé par filtration et la poudre de coquille ainsi activée par la base (CAb) est séchée à 120 °C pendant 24 h.

L'activation acide est réalisée au moyen de l'acide phosphorique (H_3PO_4), comme décrit par Soleimani et al. (2008) avec quelques modifications mineures. La BASH est imprégnée avec une solution de H_3PO_4 à 85 % avec un rapport massique de 1:1. Le mélange est chauffé dans une étuve (type Memert) à 100 °C pendant 24 h. La coquille activée par l'acide (CAa) est lavée avec de l'eau distillée puis avec la solution de $NaHCO_3$ pour neutraliser l'acidité. Avant séchage à 100 °C, la CAa est lavée de nouveau avec l'eau distillée, jusqu'à atteindre un pH de 6 dans l'eau résiduelle.

Dans la suite de l'exposé, on peut lire CAa et CAb indifféremment comme charbon activé ou

coquille d'amande activée par l'acide et la base, respectivement.

2.3. Caractérisation de la coquille d'amande activée

Cette caractérisation concerne les produits obtenus par les deux méthodes d'activation (CAa et CAb) et porte d'abord sur quelques indices physico-chimiques de base : teneur en cendres (Cd, %) (ASTM International, 2006), masse volumique (ρ , en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) (Snell et al., 1968), dureté (Dr, en %) en se servant du test d'usure (Toles et al., 2000), conductivité électrique (CE, en μS) d'une suspension formée d'1 g CAa/CAb dans 100 ml d'eau distillée et laissée au repos pendant 20 min à température ambiante (Ahmedna et al., 2000), coefficient de frottement statique (μ) sur différentes surfaces (fer, verre, aluminium, plastique et contre-plaqué) selon la méthode du plan incliné (Nimkar et al., 2001), angle dynamique du repos (θ , en $^\circ$) en suivant la méthode dite de « Vidange » (Garnayak et al., 2008).

L'analyse par MEB permet une caractérisation microscopique de la surface de contact de CAa/CAb au moyen d'un appareil de type PHILIPS XL 30 ESEM.

Les spectres d'absorption IR-TF sont enregistrés dans le domaine $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ au moyen d'un spectrophotomètre IR (SHIMADZU FT-IR 8400 X) à raison de 20 balayages par min et une vitesse de $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (résolution égale à 4 cm^{-1}). Les pastilles sont préparées par compression ($2 \text{ MPa}\cdot\text{min}^{-1}$) à partir d'un mélange de 3 mg de l'échantillon avec 300 mg de KBr.

Les diagrammes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et de l'analyse thermique différentielle (ATD) sont obtenus en mesurant la variation de la masse et du flux thermique d'un échantillon (15 mg) de CAa/CAb en fonction de la température ($25 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ à raison de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Elle est effectuée sur une thermo-balance de marque NETZSH STA 409 PC/PG sous atmosphère contrôlée (azote) pour éviter la combustion de la matière.

2.4. Étude de l'adsorption

L'adsorption en « batch » en présence d'un agitateur « Jar test, type JLT6-VELP » est étudiée en utilisant la CAa comme adsorbant et le BM (trois fois hydraté) comme adsorbé.

Cinétique d'adsorption. L'étude de la cinétique d'adsorption est réalisée uniquement sur la CAa, en opérant dans des conditions optimales (pH 2,2 ; dose d'adsorbant $[0,2 - 0,63 \text{ mm}] = 0,01 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$; vitesse d'agitation = $150 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$) obtenues au préalable grâce à la méthode de Taguchi (non présentée ici), la matrice d'expérience étant adaptée à partir d'autres travaux (Soleimani et al., 2008). Dans des béchers

appropriés, 2 g de l'adsorbant sont mélangés avec 200 ml de la solution du BM ($0,2 \text{ mM} = 74,7 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). La suspension est mise sous agitation de $150 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ à la température ambiante ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). À des intervalles de temps définis antérieurement (dans la gamme variant de 0,00 à 300 min), la CAa est séparée du liquide par centrifugation. La concentration du BM dans la phase liquide est ensuite déterminée par mesure de l'absorbance à 600 nm et lecture sur une courbe d'étalonnage établie à partir d'une gamme de concentrations du BM allant de 0,0 à 0,10 mM. La quantité du BM (q_t) adsorbée par la CAa, en fonction du temps, est calculée selon la formule suivante :

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

C_0 : concentration ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) en BM dans la phase liquide ;
 v : volume (l) de la solution du colorant ;
 m : masse de l'adsorbant (g).

Les quatre modèles suivants sont testés pour modéliser la cinétique d'adsorption du BM :

– Pseudo-1^{er}-ordre (Lagergren, 1898) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

où q_e et q_t sont les quantités ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) du BM adsorbé à l'équilibre et au temps t respectivement et k_1 est la constante ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) de vitesse d'adsorption. Les constantes du modèle sont déterminées graphiquement en traçant ($\ln(q_e - q_t)$) en fonction de t .

– Pseudo-2^e-ordre (Ho et al., 1999) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

où k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse d'adsorption. Les constantes (k_2 et q_e) sont aussi déterminées graphiquement en traçant (t/q_t) en fonction de t .

– Elovich (Chien et al., 1980) :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

α est la capacité d'adsorption initiale ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) et β est la constante de désorption ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$). La courbe de q_t en fonction de $\ln(t)$ donne une droite de

régression avec une pente correspondant à $(1/\beta)$ et une ordonnée à l'origine donnant le terme $(1/\beta) \ln(\alpha\beta)$.

– Modèle de diffusion (Urano et al., 1991) :

$$-\log\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right) = \frac{4\pi^2 D}{2.3d^2} t$$

où d est le diamètre moyen des particules (cm). En traçant $(-\log[1-(q_t/q_e)^2])$ en fonction de t , la diffusivité de matière D ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) peut être déterminée.

Obtention et modélisation de l'isotherme d'adsorption. Pour obtenir l'isotherme d'adsorption, une série de béchers est utilisée. Dans chaque bécher sont versés 200 ml de solution du BM de concentrations variables : 0,00 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,25 et 0,30. L'étude de l'équilibre d'adsorption est réalisée dans les mêmes conditions optimales indiquées plus haut. Après équilibre, les particules de l'adsorbant sont séparées par centrifugation et la solution clarifiée est analysée par détermination de la concentration d'équilibre (C_e) du BM en se servant de la même courbe d'étalonnage utilisée précédemment. La quantité du réactif adsorbée à l'équilibre (q_e , en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) est calculée comme suit :

$$q_e = \frac{v(C_0 - C_e)}{m}$$

C_0 : concentration ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) du BM dans la phase liquide ; v : volume (l) de la solution du colorant ; m : masse de l'adsorbant (g).

Les trois modèles classiques suivants, sous leur forme linéaire, sont utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption :

– Le modèle de Langmuir (Langmuir, 1918) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0}$$

q_e est la quantité ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) du BM adsorbée à l'équilibre ; C_e est la concentration d'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) ; Q_0 : la capacité d'adsorption en monocouche ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) ; b : la constante ($\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$) de Langmuir liée à l'énergie libre d'adsorption. La variation de (C_e/q_e) en fonction de (C_e) donne une droite de pente $(1/Q_0)$ et d'ordonnée à l'origine $(1/Q_0 b)$.

– L'équation de Freundlich (Freundlich, 1907) :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

K_f est une constante indicatrice de la capacité d'adsorption relative de l'adsorbant ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) et $1/n$ indique l'intensité d'adsorption. Ces constantes sont déterminées à partir de l'équation de la droite $(\log q_e) = f(\log C_e)$.

– L'équation de Tempkin (Tempkin et al., 1940) :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$$

où T : température absolue en $^\circ\text{K}$, R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), b_T ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) : chaleur d'adsorption ; A ($\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$) : constante correspondant à l'énergie de liaison d'équilibre maximum.

2.5. Statistiques

Les résultats de la caractérisation physico-chimique de la CAa et CAB sont exprimés par la moyenne \pm écart type, sauf pour les minéraux.

La vérification des modèles proposés pour décrire les cinétiques d'adsorption et les isothermes d'adsorption est basée sur le coefficient de détermination (R^2), l'erreur relative moyenne « *mean relative error, MRE* » et l'erreur de la racine carrée des moyennes « *root mean square error, RMSE* » :

$$MRE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{e,exp} - q_{e,cal}}{q_{e,exp}} \right|_i$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2_i}$$

Microsoft Excel 2007 est le logiciel utilisé pour effectuer ces calculs.

3. RÉSULTATS

3.1. Caractérisation de la BASH activée

Le **tableau 1** récapitule les résultats concernant la caractérisation physico-chimique de la BASH activée chimiquement par les deux procédures acide (CAa) et basique (CAB). En complément de l'analyse physico-chimique, l'analyse spectroscopique par IR-TF permet

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques de la coquille d'amande amère activée par les voies acide (CAa) et basique (CAb) — *Physico-chemical properties of bitter almond shell, activated by acidic (CAa) and basic (CAb) ways.*

Paramètres	CAa	CAb
ρ (g·cm ⁻³)	0,66 ± 0,01 ^a	0,63 ± 0,03 ^a
Dr (%)	15,30 ± 0,02 ^a	18,60 ± 0,02 ^b
CE (μS)	23,52 ± 0,32 ^a	51,99 ± 0,45 ^b
Cd (%)	0,74 ± 0,68 ^a	0,52 ± 0,46 ^a
θ (°)	30,49 ± 1,33 ^a	28,80 ± 0,35 ^b
μ		
Aluminium	0,433 ± 0,024 ^a	0,470 ± 0,006 ^b
Plastique	0,463 ± 0,041 ^a	0,460 ± 0,006 ^a
Verre	0,310 ± 0,025 ^a	0,481 ± 0,012 ^b
Contre-plaqué	0,763 ± 0,059 ^a	0,791 ± 0,044 ^a
Minéraux (mg·100g ⁻¹)		
Na	8,94	21,26
K	89,80	66,52
Ca	101,60	103,76
Mg	36,46	18,38
Zn	0,42	3,54
Cu	8,48	5,77

Les mêmes lettres indiquent l'absence d'une différence significative ($p \leq 0,05$) entre les valeurs d'une même ligne — *The same letters indicate there is no significant difference ($p \leq 0,05$) between values of the same line* ; ρ : masse volumique — *bulk density* ; Dr : dureté — *hardness* ; CE : conductivité électrique — *electric conductivity* ; Cd : cendres — *ash* ; θ : angle de repos — *angle of repose* ; μ : coefficient de frottement statique — *static friction coefficient*.

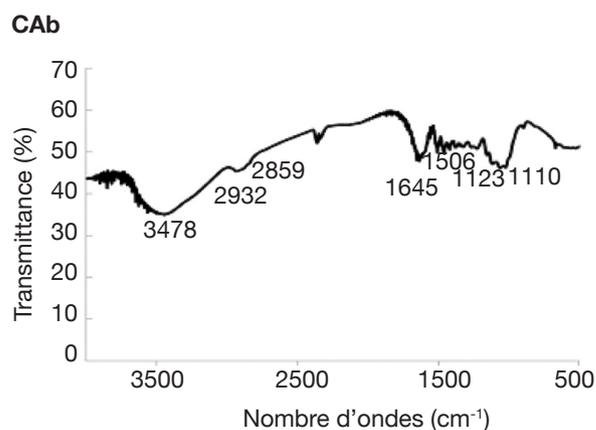
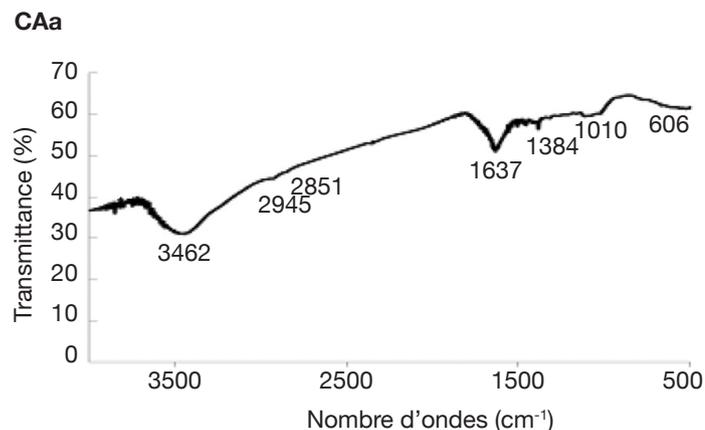


Figure 1. Spectre IR-TF de la coquille d'amande amère activée par les voies acide (CAa) et basique (CAb) — *FT-IR spectra of the bitter almond shell activated by acidic (CAa) and basic (CAb) ways.*

de mettre en évidence les groupements chimiques présents dans les deux matériaux (**Figure 1**).

La **figure 2** présente les résultats obtenus par MEB sur des particules (0,2-0,63 mm de dimensions) de la BASH activée par les deux procédés chimiques, tandis que la **figure 3** montre les thermogrammes relatifs à l'ATD (**Figure 3a**) et à l'ATG (**Figure 3b**).

3.2. Cinétique d'adsorption

Tenant compte des avantages liés à l'activation acide, seul le produit final obtenu par l'activation acide (CAa) est maintenu pour la suite de l'étude.

La **figure 4** montre la quantité du BM adsorbée par la CAa à différents intervalles de temps à partir d'une phase liquide se caractérisant par une concentration initiale de 74,7 mg·l⁻¹ (0,2 mM).

À propos de la modélisation de la cinétique d'adsorption, les expressions obtenues après linéarisation permettent de déterminer les constantes caractéristiques correspondantes (**Tableau 2**) et de vérifier la corrélation entre les valeurs expérimentales et celles prédites par le modèle sélectionné (**Figure 5**).

3.3. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption indique comment les molécules se distribuent entre la phase liquide et la phase solide quand l'adsorption atteint l'équilibre.

Il est bien connu que la modélisation des isothermes d'adsorptions est le premier objectif à atteindre dans toute investigation scientifique puisqu'elle sert d'outil mathématique rationnel permettant de passer de la phase expérimentale de laboratoire à celle de la conception à l'échelle de prototype.

La variation de la quantité (q_e) du colorant BM adsorbée par la CAa en fonction de la concentration d'équilibre (C_e) est montrée à la **figure 6**. D'autre

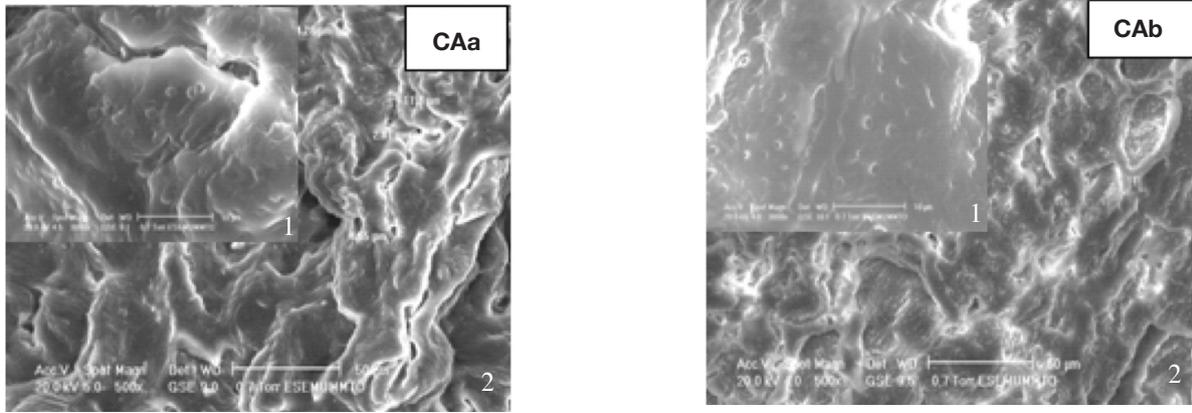


Figure 2. Micrographies ($G*500$)¹ et ($G*10$)² de la coquille d'amande amère activée par les voies acide (CAa) et basique (CAb) — *Micrographies ($G*500$)¹ and ($G*10$)² of the bitter almond shell activated by acidic (CAa) and basic (CAb) ways.*

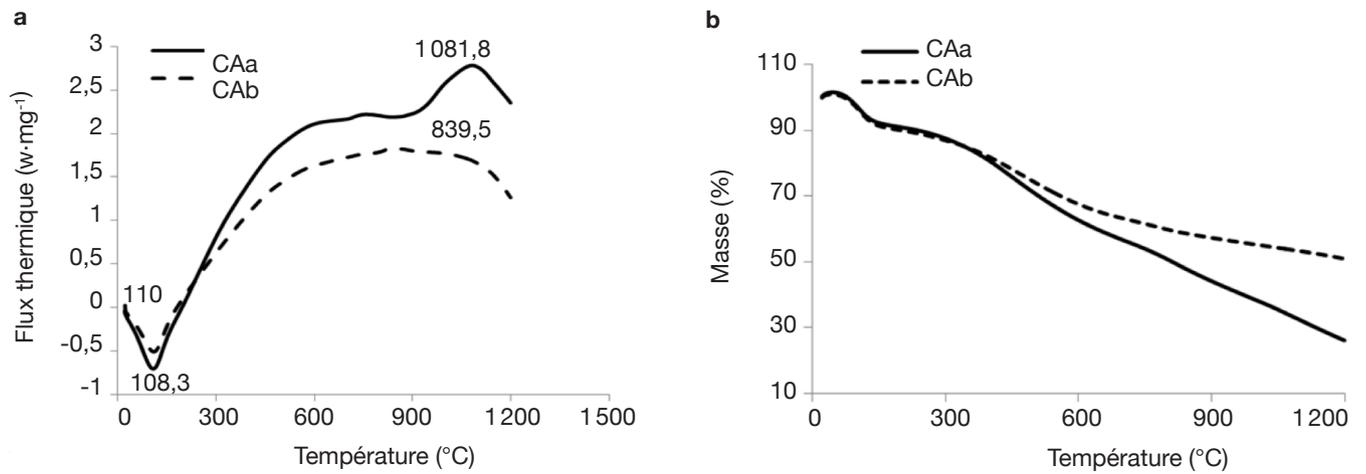


Figure 3. Thermogrammes d'analyse thermique différentielle (a) et d'analyse thermogravimétrique (b) de la coquille d'amandes activée par différentes méthodes — *Thermograms of differential scanning calorimetry (a) and of thermogravimetric analysis (b) of the almond shell activated by different methods.*

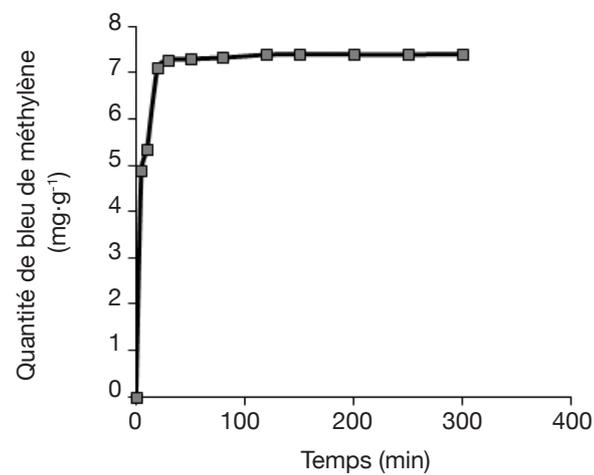


Figure 4. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène à 25 °C par le charbon obtenu par activation acide de la coque d'amande amère — *Adsorption kinetic of methylene blue at 25 °C by the coal, obtained by acidic activation of the bitter almond shell.*

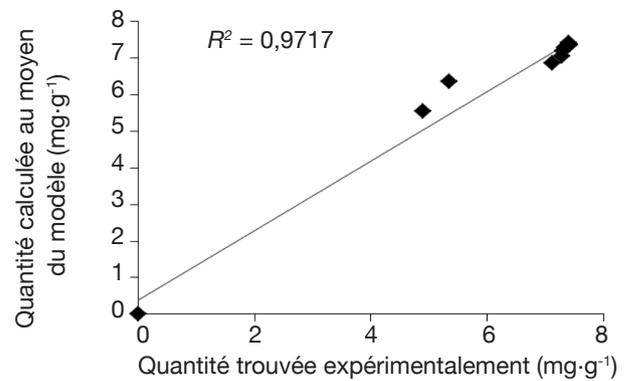


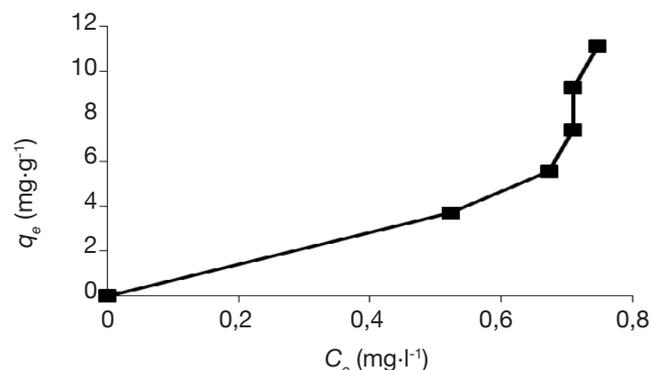
Figure 5. Corrélation entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle Pseudo-2nd-ordre : cas de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène à 25 °C par le charbon obtenu par activation acide de la coque d'amande amère — *Correlation between experimental and predicted by the model (pseudo-2nd-order) data: case of the adsorption kinetic of methylene blue at 25 °C, by the coal, obtained by acidic activation of the bitter almond shell.*

Tableau 2. Paramètres cinétiques des différents modèles utilisés : cas de l'adsorption du bleu de méthylène à 25 °C par la coque d'amande amère activée par voie acide — *Kinetic parameters of different models used: case of the adsorption of methylene blue at 25 °C by the bitter almond shell, activated by acidic way.*

	Modèles						
	Pseudo-1 ^{er} -ordre		Pseudo-2 ^e -ordre		Elovich		Diffusion
	q_e (mg·g ⁻¹)	K_1 (ml·min ⁻¹)	K_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	q_e (mg·g ⁻¹)	α (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	β (g·mg ⁻¹)	$D \times 10^{-5}$ (mm ² ·min ⁻¹)
	0,899	0,046	0,078	7,463	85,195	1,19	516,673
R^2	0,875		0,999		0,968		0,879
MRE (%)	5,403		3,827		1,578		7,969
$RSME$	0,173		3,827		0,034		0,220

R^2 : coefficient de détermination — *determination coefficient* ; MRE : erreur relative moyenne — *mean relative error* ; $RSME$: racine carrée de l'erreur moyenne — *root square mean error* ; q_e : quantité de bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre — *amount of methylene blue adsorbed at equilibrium* ; K_1 : constante de vitesse du 1^{er}-ordre d'adsorption — *rate constant of 1st-order adsorption* ; K_2 : constante de vitesse du 2^e-ordre d'adsorption — *constant of speed of 2nd-order adsorption* ; α : taux initial d'adsorption — *adsorption initial rate* ; β : constante de désorption — *constant of desorption* ; D : diffusivité de matière — *diffusivity*.

part, plusieurs modèles sont cités dans la littérature pour décrire les données expérimentales des isothermes d'adsorption. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus fréquemment utilisés (Hameed et al., 2007). Dans cette étude, ces deux modèles, en plus de celui de Tempkin, sont employés pour décrire l'interdépendance entre la quantité du colorant adsorbée et sa concentration d'équilibre (**Figure 7**). Les constantes des isothermes obtenues par linéarisation des différents modèles considérés sont récapitulées dans le **tableau 3**, tandis que la corrélation entre les valeurs expérimentales et celles prédites par le meilleur modèle est illustrée par la **figure 8**.

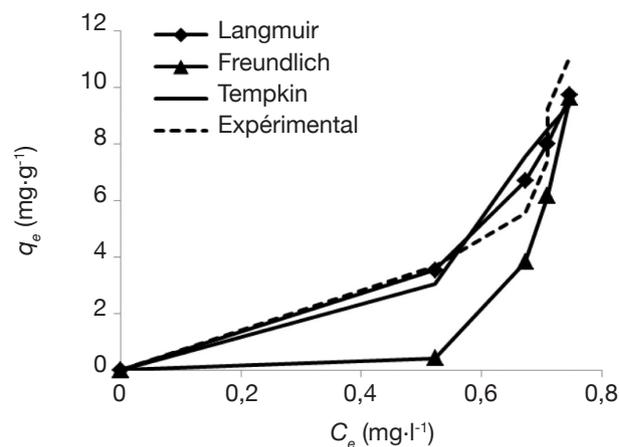
**Figure 6.** Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène à 25 °C par le charbon obtenu par activation acide de la coque d'amande amère à 25 °C — *Adsorption isotherm of methylene blue at 25 °C by the coal, obtained by acidic activation of the bitter almond shell.*

q_e : quantité de bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre — *amount of methylene blue adsorbed at equilibrium* (mg·g⁻¹) ; C_e : concentration d'équilibre du bleu de méthylène — *equilibrium concentration of methylene blue* (mg·ml⁻¹).

4. DISCUSSION

4.1. Caractérisation des BASH activées

D'après les données du **tableau 1**, le mode d'activation semble influencer inégalement sur les différentes caractéristiques physico-chimiques du charbon actif obtenu, certaines (Dr, CE, θ et μ /aluminium + verre) présentant des valeurs statistiquement différentes ($p \leq 0,05$). Dans le cas des minéraux, la CAB montre une teneur deux fois (cas de Na) et huit fois (cas du Zn)

**Figure 7.** Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène à 25 °C selon les différents modèles appliqués : cas du charbon obtenu par activation acide de la coque d'amande amère — *Adsorption isotherms of methylene blue at 25 °C, according to the different applied models: case of the coal obtained by acidic activation of the bitter almond shell.*

q_e : quantité de bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre — *amount of methylene blue adsorbed at equilibrium* (mg·g⁻¹) ; C_e : concentration d'équilibre du bleu de méthylène — *equilibrium concentration of methylene blue* (mg·ml⁻¹).

Tableau 3. Paramètres des isothermes obtenus à 25 °C : cas de l'adsorption du bleu de méthylène par la coquille d'amande amère activée par voie acide — *Parameters of the obtained isotherms at 25 °C: case of adsorption of methylene blue by bitter almond shell, activated by acidic way.*

	Isothermes					
	Langmuir		Freundlich		Tempkin	
	Q ₀ (mg.g ⁻¹)	b (l.mg ⁻¹)	K _F (mg.g ⁻¹)	n	B = RT/b _T	A (l.mg ⁻¹)
	-3,146	-1,012	124,882	0,114	17,893	2,267
R ²	0,802		0,898		0,737	
MRE (%)	-		38,638		18,422	
RSME	-		1,039		0,605	

R² : coefficient de détermination — *determination coefficient* ; MRE : erreur relative moyenne — *mean relative error* ; RSME : racine carrée de l'erreur moyenne — *root square mean error* ; Q₀ : capacité d'adsorption en monocouche — *monolayer adsorption capacity* ; b : constante de Langmuir — *Langmuir constant* ; K_F : constante de Freundlich — *Freundlich constant* ; n : constante empirique de Freundlich — *empirical constant of Freundlich* ; R : constante des gaz parfaits — *constant of perfect gaz* (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) ; T : température — *temperature* (°K) ; b_T : chaleur d'adsorption — *adsorption heat* (J.mol⁻¹) ; A : constante correspondant à l'énergie de liaison d'équilibre maximum — *constant corresponding to the maximum equilibrium binding energy*.

supérieure à celle de la CAb, celui-ci étant en revanche deux fois plus riche en Mg.

Comme il fallait s'y attendre, les charbons obtenus présentent des indices différents de ceux rapportés pour les autres espèces de graines. À titre d'exemple, la dureté et la conductivité dans le cas du CAb présentent des valeurs qui sont cinq fois supérieures à celles du CA obtenu à partir du noyau d'abricot (Soleimani et al., 2008).

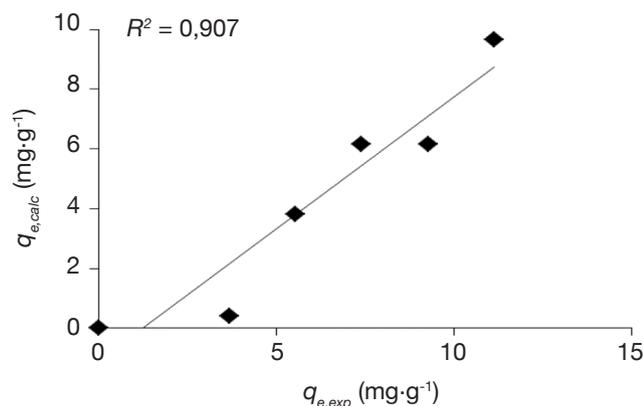


Figure 8. Corrélation entre les données expérimentales et celles calculées par le modèle de Freundlich : cas de l'adsorption du bleu de méthylène à 25 °C par le charbon obtenu par activation acide de la coque d'amande amère — *Correlation between experimental and predicted by Freundlich's model data: case of the adsorption of methylene blue at 25 °C by the coal, obtained by acidic activation of the bitter almond shell.*

q_{e,calc} : quantité calculée au moyen du modèle — *amount calculated with the model* ; q_{e,exp} : quantité trouvée expérimentalement — *quantity found experimentally*.

Les masses volumiques des deux types de charbons obtenus présentent des valeurs qui ne sont pas statistiquement différentes. Ces valeurs sont par ailleurs environ deux fois moins élevées que celles (1,07-1,20 g.cm⁻³) rapportées par Estevinho et al. (2006) à propos de la coque d'amandes douces du nord du Portugal.

Le coefficient de frottement statique varie en fonction de la surface-support et de la méthode d'activation. Cependant, c'est le contre-plaqué qui donne le coefficient de frottement le plus élevé, les deux types de charbon (CAa et CAb) ne présentant pas de différence significative (p ≤ 0,05) dans le cas de ce matériau.

Concernant l'angle de repos, la CAa montre une valeur plus élevée par comparaison au CAb (p ≤ 0,05). Notons que ce paramètre peut être un indicateur de cohésion entre les différentes unités d'un matériau (Karaj et al., 2010). En fait, l'angle de repos et le coefficient de frottement sont des outils qui sont pris en compte dans les opérations de manutention des pulvérulents. Mais il n'y a pas, malheureusement, de données disponibles dédiées à ces paramètres dans le cas des charbons actifs.

La figure 1 montre que les deux modes d'activation donnent des spectres IR-TF de profils semblables, mais d'intensités de bandes très différentes. En effet, sur ces spectres, sont relevées les bandes caractéristiques suivantes déchiffrées à l'aide d'un spectre de référence (Estevinho et al., 2006) :

- une large bande à 3478 cm⁻¹ et 3462 cm⁻¹ correspondant à l'allongement des groupements OH (de structure de la coquille et de l'eau),
- une large bande à 2932 cm⁻¹ et 2945 cm⁻¹ relative à l'élongation du groupement C–H,

- une bande à 1645 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} qui peut se rapporter fort probablement aux élongations des C=C des oléfines (alcènes) et des aromatiques,
- de très faibles bandes entre $1392 - 1506\text{ cm}^{-1}$ qui sont à mettre en relation avec les déformations C-H dans les chaînes aliphatiques,
- une large bande entre 1000 et 1120 cm^{-1} caractéristique de la déformation dans le plan des C-O aliphatiques.

Les bandes obtenues résulteraient, peut-être, de la présence de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine, constituants majeurs de la coquille, comme cela a été rapporté par Estevinho et al. (2006) pour la coquille d'amande douce. Notons que les bandes précédemment décrites sont plus intenses après traitement basique, ce qui est une preuve de la meilleure efficacité de l'activation acide aboutissant à un matériel résiduel (cellulose, lignine) moins important.

L'examen par MEB a pour but d'illustrer la porosité, surtout celle créée par l'activation. Une porosité développée permet d'augmenter la surface spécifique du charbon et, en conséquence, le nombre de sites actifs sur lesquels peuvent se fixer éventuellement les molécules du BM. La **figure 2** montre que l'opération d'activation, surtout acide (CAa), induit un développement conséquent de la porosité par éclatement des pores naturellement existants dans la coquille ou induits par le traitement.

Il convient de rappeler que l'ATG consiste à suivre la perte en masse d'un composé en fonction de la température de pyrolyse ; l'ATD se base, quant à elle, sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un composé est chauffé. D'après l'ATD (**Figure 3a**), la pyrolyse de la BASH est une réaction exothermique. Les deux modes d'activation conduisent à des allures comparables des courbes. Cependant, l'activation alcaline (**Figure 3a**) permet d'obtenir un produit ayant une température de cristallisation ($1081,8\text{ °C}$) plus élevée que celle ($839,5\text{ °C}$) du produit obtenu par l'activation acide. D'autre part, les deux produits obtenus ont le même comportement de perte en masse jusqu'à 400 °C environ (**Figure 3b**). Au-delà, c'est l'activation alcaline qui engendre un comportement uniforme avec une perte en masse moindre : la CAB est plus résistante à ces niveaux de température.

Les avantages de l'activation acide, révélés par l'analyse IR-TF, appuient l'intérêt reconnu pour ce type d'activation : rendement élevé en CA, capacité d'échange cationique impressionnante et double stabilité chimique et thermique.

4.2. Cinétique d'adsorption

On déduit de la **figure 4** que la capacité d'adsorption du colorant augmente avec le temps d'une manière

exponentielle, pour atteindre sa valeur maximale après 50 min environ ; au-delà, survient l'état d'équilibre. Il devient ainsi clair que le CAa présente un pouvoir d'adsorption considérable (99,05 % de la concentration initiale de la phase liquide).

La valeur de la capacité d'adsorption d'équilibre, déterminée expérimentalement avec une concentration initiale de $74,7\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ du BM, est de l'ordre de $7,40\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Les résultats obtenus sont conformes à toutes les données de la littérature consultée et qui se rapportent à des charbons actifs issus d'autres matières végétales, incluant la coquille de noisette (Demirbas et al., 2009), les noyaux de dattes (Alhamed, 2009) et la coquille d'amande douce (Bulut et al., 2007).

Le résultat le plus pertinent de la modélisation de la cinétique d'adsorption (**Tableau 2**) concerne la bonne adéquation du modèle pseudo-2^e-ordre ($R^2 \sim 1$). Cette constatation est confirmée par les faibles valeurs des erreurs statistiques appliquées ainsi que la bonne corrélation ($R^2 = 0,986$) entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle (**Figure 5**). Déterminée à partir de la forme linéaire du modèle le plus approprié, la valeur de la capacité d'adsorption expérimentale ($q_{e,exp} = 7,399\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) s'accorde bien avec celle prédite par le modèle ($q_{e,calc} = 7,457\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

4.3. Isothermes d'adsorption

En se servant de la **figure 6**, il est possible d'observer que la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) augmente avec l'augmentation de la concentration en colorant (C_e), ce qui est conforme aux données bibliographiques : adsorption du BM par la bentonite (Hong et al., 2009), adsorption du 4-chlorophénol par le charbon actif préparé à partir de sciure de rotin (Hameed et al., 2008), adsorption du cuivre par le charbon actif issu de la coquille d'amande (Demirbas et al., 2008), adsorption des colorants basiques (bleu de méthylène, rouge basique 22, jaune basique 21) par le charbon actif (El Qada et al., 2008), etc.

Comme on peut le constater globalement avec les allures des courbes de la **figure 7** et surtout les données du **tableau 3**, le modèle de Freundlich est le plus approprié avec $R^2 = 0,898$, tandis que les constantes négatives du modèle de Langmuir impliquent l'inadéquation de celui-ci pour la description des données expérimentales (Uçar et al., 2011). Rappelons que le modèle de Freundlich, de nature empirique, est employé pour décrire l'adsorption hétérogène, alors que le modèle de Langmuir suggère que l'adsorption des molécules a lieu sur une surface homogène en monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées (Hameed et al., 2007). Toutefois, la plupart des auteurs cités dans ce document trouvent généralement que l'isotherme d'adsorption est

d'allure de type L, auquel est associé le modèle de Langmuir. Enfin, nos résultats (concernant l'allure de l'isotherme et le type de modèle) sont conformes à ceux communiqués par Estevinho et al. (2006) ayant travaillé sur l'adsorption du pentachlorophénol par la coquille d'amandes douces à l'état brut (sans aucun traitement d'activation, ni carbonisation).

L'adéquation révélée ici est appuyée par la bonne corrélation entre ($q_{e,exp}$) et ($q_{e,calc}$) (**Figure 8**).

5. CONCLUSIONS

Les résultats obtenus dans cette étude montrent qu'il est possible d'obtenir, à partir des coquilles d'amandes amères (sauvages), un charbon activé par voies chimiques alcaline (en utilisant KOH) ou acide (en utilisant H_3PO_4) et sans recours au procédé de carbonisation. En plus, le charbon final se caractérise par des propriétés physico-chimiques globalement comparables aux charbons classiques issus d'autres types de biomatériaux. L'adsorption correspondante est de type hétérogène.

En conséquence, une telle valorisation des amandes amères qui restent une biomasse disponible et sous-utilisée, est de nature à susciter un intérêt auprès des différents secteurs industriels, ce qui peut contribuer à la sauvegarde de la biodiversité.

Liste des abréviations

A : constante correspondant à l'énergie de liaison d'équilibre maximum ($l \cdot mg^{-1}$)
 ATD : analyse thermique différentielle
 ATG : analyse thermogravimétrique
 b : constante de Langmuir ($l \cdot mg^{-1}$)
 BASH : *bitter almond shells* (coquille d'amandes amères)
 BM : bleu de méthylène
 b_T : chaleur d'adsorption ($J \cdot mol^{-1}$)
 CA : charbon actif
 CAa : coquille activée par l'acide
 CAb : coquille activée par la base
 C_0 : concentration en bleu méthylène ($mg \cdot l^{-1}$)
 C_e : concentration d'équilibre ($mg \cdot l^{-1}$) du bleu de méthylène
 CE : conductivité électrique (μS)
 Cd : teneur en cendres (%)
 D : diffusivité de matière ($cm^2 \cdot s^{-1}$)
 d : diamètre moyen des particules (cm)
 Dr : dureté (%)
 K_1 : constante de vitesse de premier-ordre d'adsorption ($l \cdot min^{-1}$)
 K_2 : constante de vitesse de deuxième-ordre d'adsorption ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)
 K_F : constante de Freundlich ($mg \cdot g^{-1}$)
 m : masse de l'adsorbant (g)
 Q_0 : capacité d'adsorption en monocouche ($mg \cdot g^{-1}$)

q_e : quantité du bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$)
 q_t : quantité ($mg \cdot g^{-1}$) du bleu de méthylène adsorbée au temps
 r : masse volumique ($g \cdot cm^{-3}$)
 R : constante des gaz parfaits ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
 t : temps (min)
 T : température ($^{\circ}C$)
 μ : coefficient de frottement statique
 q : angle dynamique du repos ($^{\circ}$)
 v : volume (l)
 α : taux initial d'adsorption ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)
 β : constante de désorption ($g \cdot mg^{-1}$)

Bibliographie

Ahmedna M., Marshall W.E. & Rao R.M., 2000. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresour. Technol.*, **71**, 113-123.
 Ahmedna M. et al., 2004. The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals. *Water Res.*, **38**, 1062-1068.
 Alhamed Y.A., 2009. Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones. *J. Hazard. Mater.*, **170**, 763-770.
 ASTM International, 2006. *Standard test method for total ash content of activated carbon. Designation D4607-94*. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International.
 Aygun A., Yenisoy-Karakas S. & Duman I., 2003. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous Mesoporous Mater.*, **66**, 189-195.
 Bulut Y. & Tez Z., 2007. Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond. *J. Hazard. Mater.*, **149**, 35-41.
 Cetin E., Moghtaderi B., Gupta R. & Wall T.F., 2004. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel*, **83**, 2139-2150.
 Chen Y. et al., 2011. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process. A review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **163**, 39-52.
 Chien S.H. & Clayton W.R., 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 265-268.
 Demirbas E., Kobya M. & Konukman A.E.S., 2008. Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, **154**, 787-794.
 Demirbas E., Dizge N., Sulak M.T. & Kobya M., 2009. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chem. Eng. J.*, **148**, 480-487.

- El Qada E.N., Allen S.J. & Walker G.M., 2008. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chem. Eng. J.*, **135**, 174-184.
- Estevinho B.N., Ratola N., Alves A. & Santos L., 2006. Pentachlorophenol removal from aqueous matrices by sorption with almond shell residues. *J. Hazard. Mater.*, **137**, 1175-1181.
- Freundlich H., 1907. Ueber die Adsorption in Loesungen. *J. Phys. Chem.*, **57**, 385-470.
- Garnayak D.K., Pradhan R.C., Naik S.N. & Bhatnagar N., 2008. Moisture-dependent physical properties of jatropha seed (*Jatropha curcas* L.). *Ind. Crops Prod.*, **27**, 123-129.
- Girgis B.S., Yunis S.S. & Soliman A.M., 2002. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Mater Lett.*, **57**, 164-172.
- Hameed B.H., Ahmad A.L. & Latiff K.N.A., 2007. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes Pigm.*, **75**, 143-149.
- Hameed B.H., Chin L.H. & Rengaraj S., 2008. Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Desalination*, **225**, 185-198.
- Haykiri-Acma H., Yaman S. & Kucukbayrak S., 2006. Gasification of biomass chars in steam-nitrogen mixture. *Energy Convers. Manage.*, **47**(7-8), 1004-1013.
- Ho Y.S. & McKay G., 1999. Pseudo-second-order model for sorption processes. *Process Biochem.*, **34**, 451-465.
- Hong S. et al., 2009. Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite. *J. Hazard. Mater.*, **167**, 630-633.
- Ioannidou O. & Zabaniotou A., 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production. A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **11**, 1966-2005.
- Karaj S. & Mülle J., 2010. Determination of physical, mechanical and chemical properties of seeds and kernels of *Jatropha curcas* L. *Ind. Crops Prod.*, **32**, 129-138.
- Lagergren S., 1898. About the theory of so called adsorption of soluble substances. *Ksver Vetenskapsakad Handl.*, **24**, 1-6.
- Langmuir I., 1918. Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403.
- Lanzetta M. & Di Blasi C., 1998. Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **44**, 181-192.
- Lee J., Kim J. & Hyeon T., 2006. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Adv. Mater.*, **18**, 2073-2094.
- Lua A.C., Yang T. & Guo J., 2004. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **72**, 279-287.
- Minkova V. et al., 2001. Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass. *Fuel Proc. Technol.*, **70**(1), 53-61.
- Nimkar M.P. & Chattopadhyay K.P., 2001. Some physical properties of green gram. *J. Agric. Eng. Res.*, **80**, 183-189.
- Olivares-Marin M., Fernández-González C., Macías-García A. & Gómez-Serrano V., 2006. Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 5980-5983.
- Prakash Kumar B.G., Shivakamy K., Miranda L.R. & Velan M., 2006. Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics. *J. Hazard. Mater. B*, **136**, 922-929.
- Rivera-Utrilla J. et al., 2011. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *J. Hazard. Mater.*, **187**, 1-23.
- Savova D. et al., 2001. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass Bioenergy*, **21**, 133-142.
- Snell F.D. & Etre L.S., 1968. *Encyclopedia of industrial chemical analysis*. New York, USA: John Wiley & Sons.
- Soleimani M. & Kaghazchi T., 2008. Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones. An agricultural waste. *Bioresour. Technol.*, **99**, 5374-5383.
- Sudaryanto Y. et al., 2006. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresour. Technol.*, **97**, 734-739.
- Tempkin M.J. & Pyzhev V., 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochim.*, **12**, 217-222.
- Toles C.A. et al., 2000. Acid-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresour. Technol.*, **71**, 87-92.
- Tsai W.T., Chang C.Y. & Lee S.L., 1997. Preparation and characterization of activated carbons from corn cob. *Carbon*, **35**, 1198-1200.
- Uçar B., Güvenç A. & Mehmetoğlu Ü., 2011. Use of aluminium hydroxide sludge as adsorbents for the removal of reactive dyes: equilibrium, thermodynamic, and kinetic studies. *Hydrol. Curr. Res.*, **2**(2), 1-8.
- Urano K. & Tachikawa H., 1991. Process development for removal and recovery of phosphorus from waste water by a new adsorbent. II. Adsorption rates and breakthrough curves. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1897-1899.
- Zhang T. et al., 2004. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chem. Eng. J.*, **105**, 53-59.

ANNEXE

A.1. Dosage des protéines

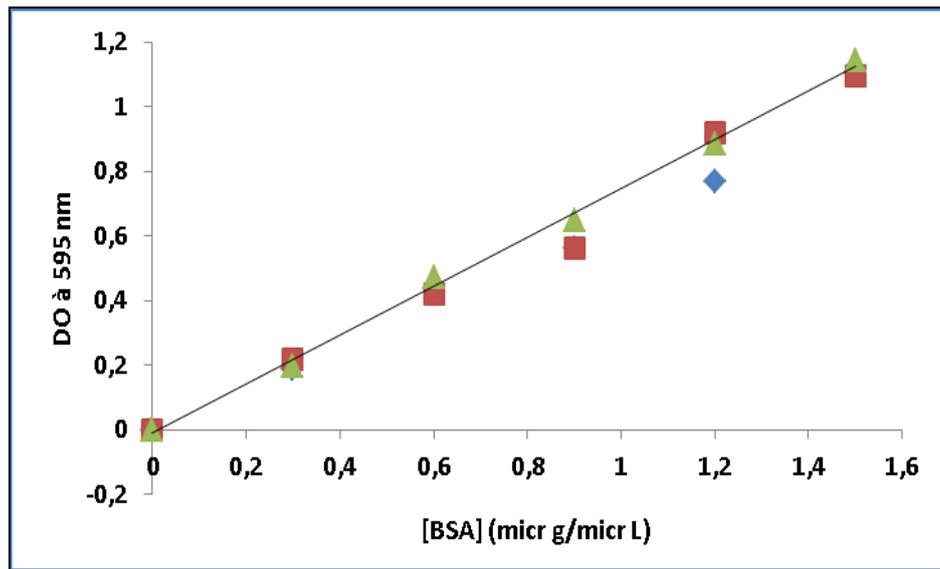


Figure A1. Courbe d'étalonnage du BSA ($DO_{595\text{ nm}} = 0,7569 \cdot [BSA] - 0,0105$; $R^2 = 0,9977$).

A.2. Dosage des sucres réducteurs

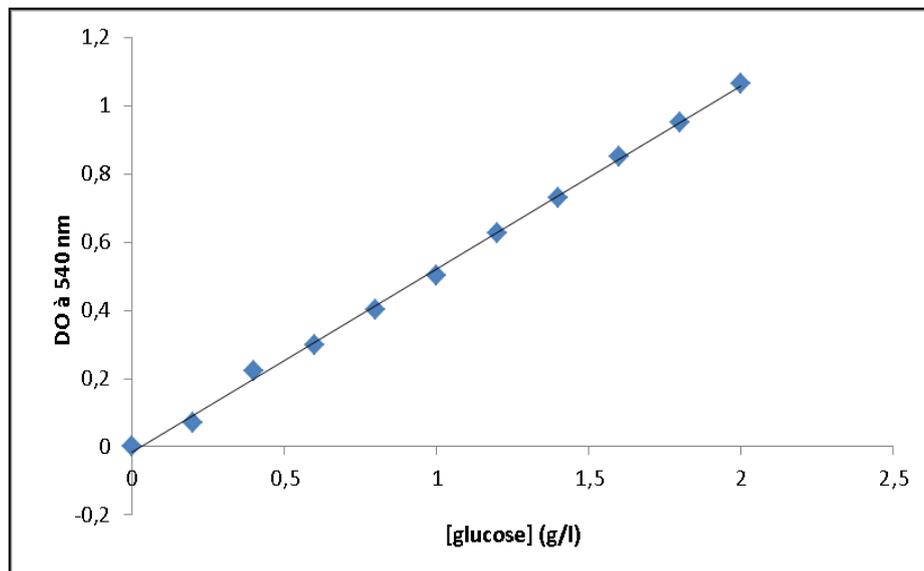


Figure A.2. Courbe d'étalonnage du glucose ($DO_{540\text{ nm}} = 0,5366 \cdot [\text{glucose}] - 0,0169$; $R^2 = 0,9984$).

A.3. Etude de l'adsorption

A.3. 1. Courbe d'étalonnage pour déterminer la concentration d'adsorption du bleu de méthylène.

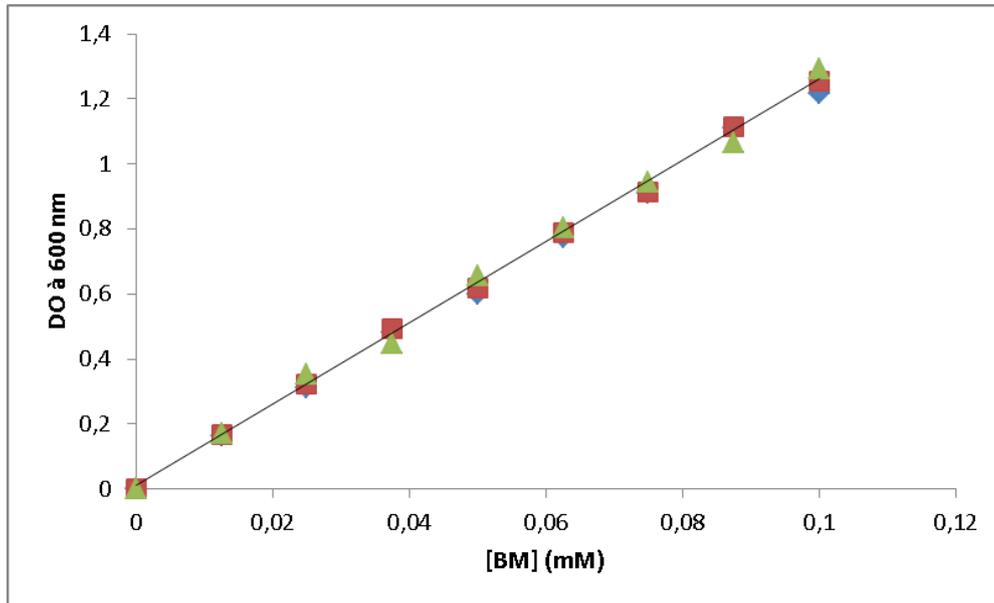
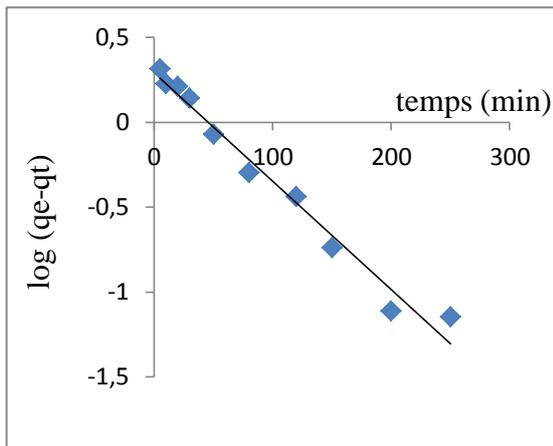


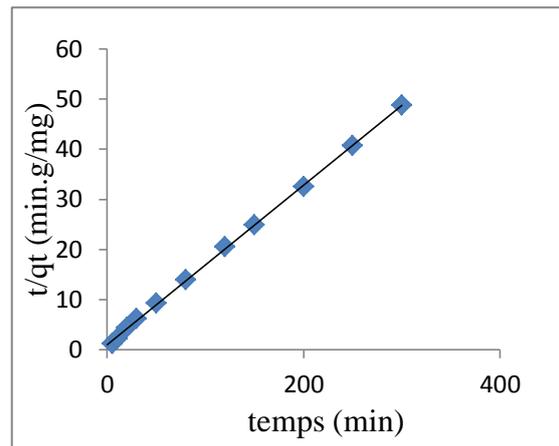
Figure A.3.1. Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène ($DO_{600\text{ nm}} = 12,505x [BM] + 0,0114$; $R^2 = 0,9967$).

A.3. 2. Modélisation de la cinétique d'adsorption du BM par la CB.



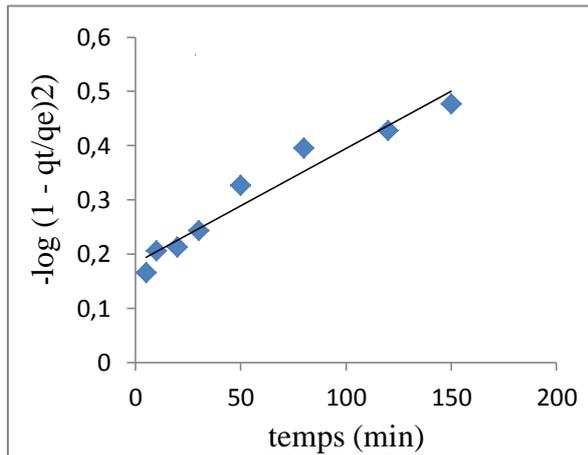
Modèle pseudo-premier-ordre :

$$(\log(qe - qt) = - 0,0064t + 0,29 ; R^2 = 0,977).$$



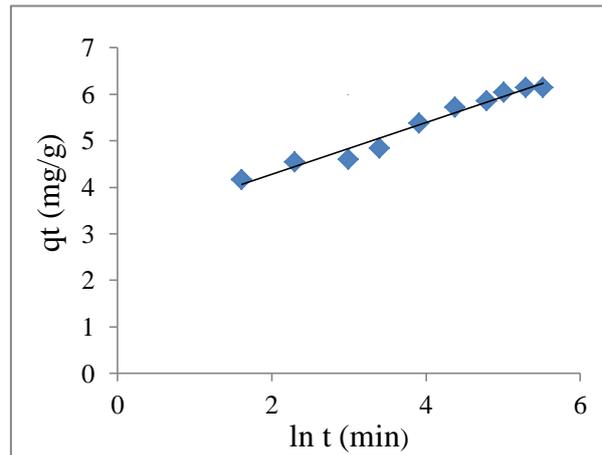
Modèle pseudo-deuxième-ordre :

$$(t / qt = - 0,159t + 1,0253 ; R^2 = 0,9996).$$



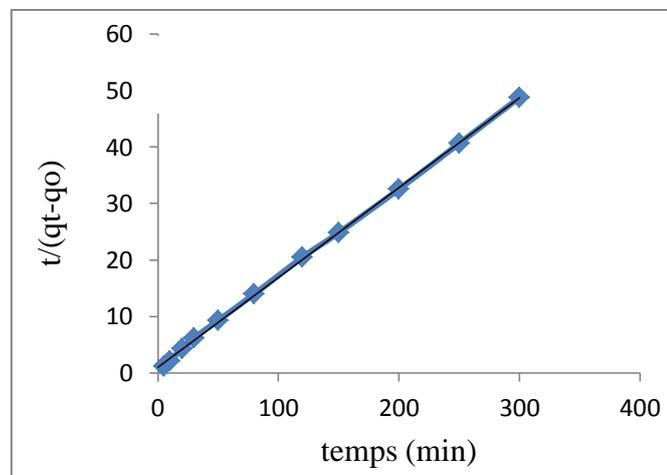
Modèle de Diffusion :

$$(-\log(1 - qt/qe))^2 = 0,0021t + 0,1839 ; R^2 = 0,9489).$$



Modèle d'Elovich :

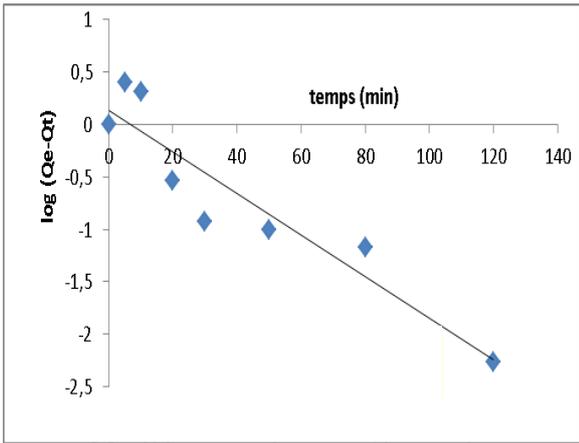
$$(qt = 0,5562 \times t + 3,1636 ; R^2=0,9698).$$



Modèle de Peleg : $(1/(qt - q_0) = 0,159t + 1,0253 ; R^2=0,9996).$

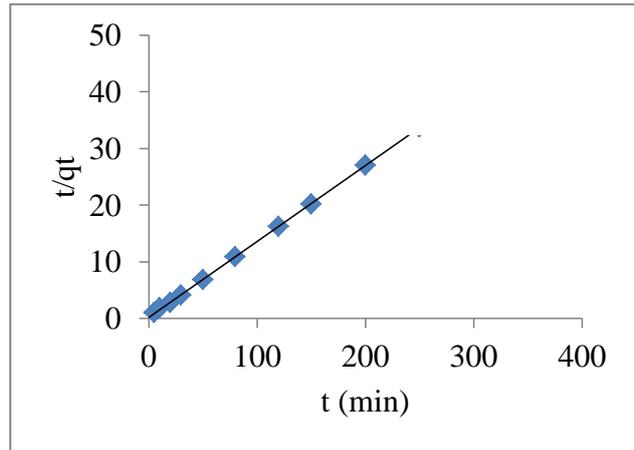
Figure A.3.2. Modélisation par différents modèles de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par la coquille brute.

A.3. 3. Modélisation de la cinétique d'adsorption du BM par la CAct.



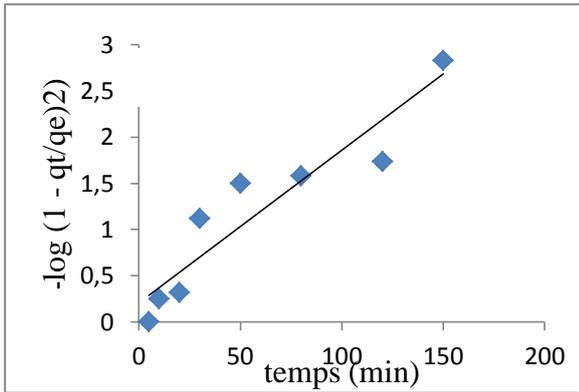
Modèle pseudo-première-ordre :

$(\log(q_e - q_t) = - 0,0198 t + 0,1321 ; R^2 = 0,875).$

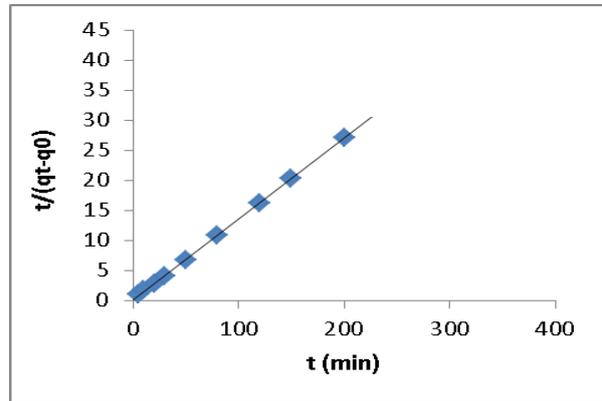


Modèle pseudo-deuxième-ordre :

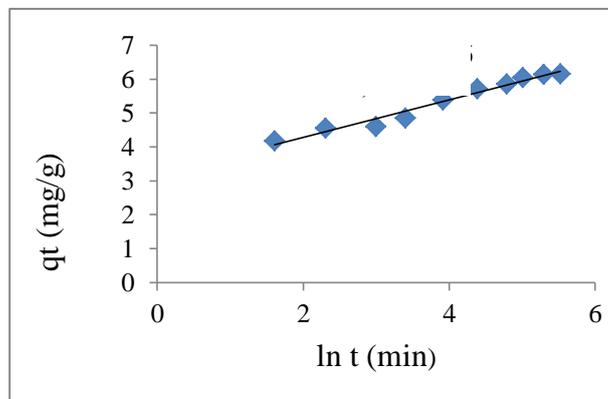
$(t /qt= - 0,1341t + 0,2319 ; R^2 = 0,9996).$



Modèle de Diffusion : $(-\log (1- qt /q_e)^2 = 0,0166t + 0,2036 ; R^2 = 0,8792).$

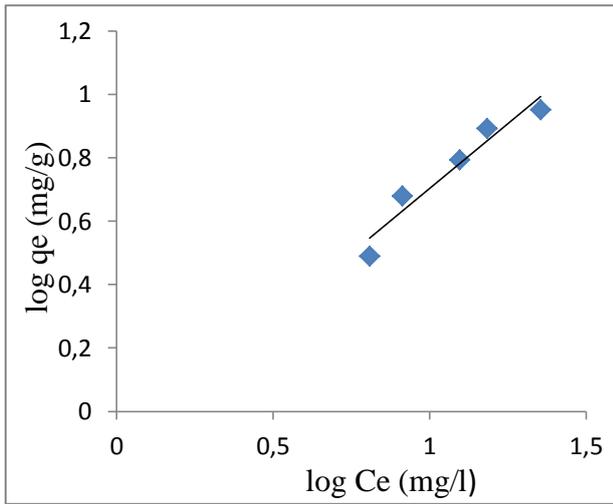


Modèle de Peleg : $(t/(qt -q_0) = 0,1341t + 0,2319 ; R^2=0,9996).$

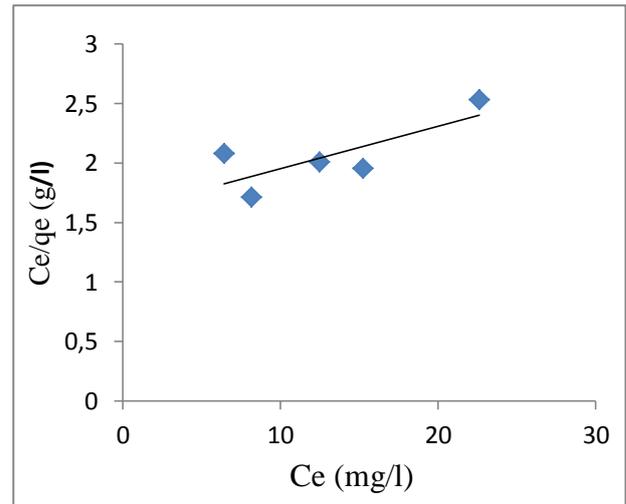


Modèle d'Elovich : $(qt = 0,5562 x t + 3,1636 ; R^2=0,9698).$

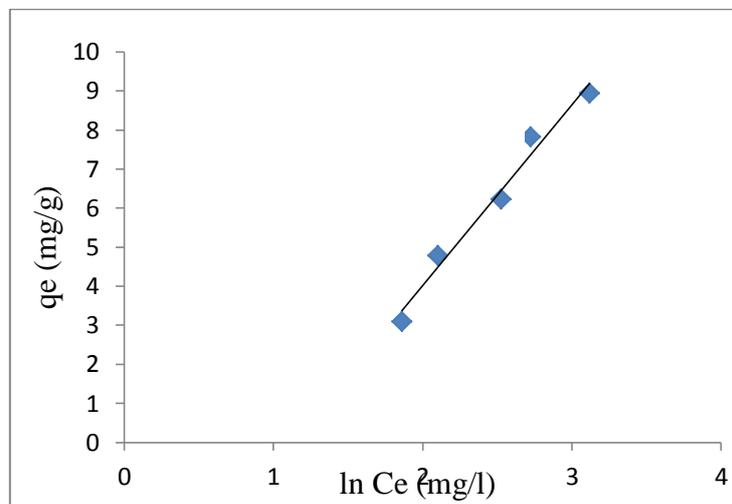
A.3. 4. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par la coquille brute.



Modèle de Langmuir : $(Ce/q_e) = 0,0357 Ce + 1,593$; $R^2=0,5835$).

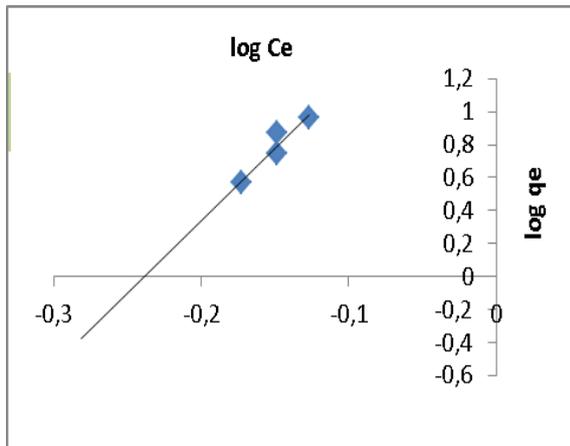


Modèle de Freundlich : $\log q_e = 0,8186 \log Ce - 0,1153$; $R^2=0,9338$).

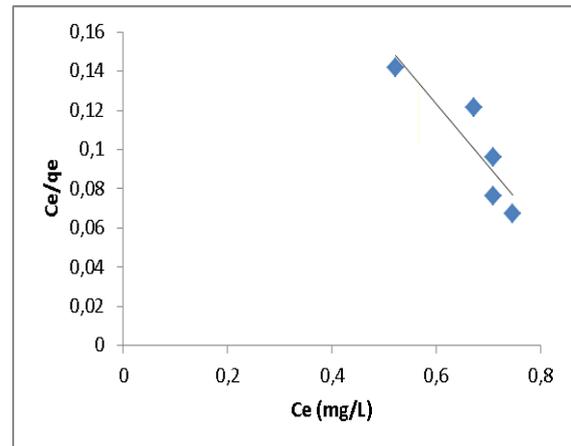


Modèle de Tempkin : $q_e = 4,6279 \ln Ce - 5,2447$; $R^2=0,9782$).

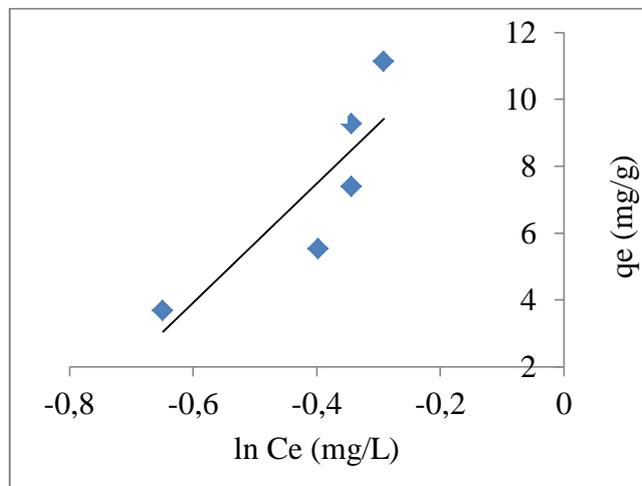
A.3. 5. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par la coquille activée.



Modèle de Freundlich : $\log q_e = 8,7779 \log C_e + 2,0965$; $R^2=0,8984$).



Modèle de Langmuir : $(C_e/q_e) = -0,3179 C_e + 0,3143$; $R^2=0,8019$).



Modèle de Temkin : $q_e = 17,893 \ln C_e + 14,642$; $R^2=0,9782$).