

THESE

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

Centre de Recherche : CERNE2D
Structure de Recherche : LS3MN2E
Discipline : Chimie
Spécialité : Chimie-Physique

Présentée et soutenue le : 20/10/2018 par :

Maryam EL MAROUANI

**Aspects physico-chimiques accompagnant le traitement thermique des graines de dattes Marocaines de la variété Boufaggous.
Exploitation des graines de dattes brutes et de leurs dérivés par torréfaction et carbonisation dans l'élimination des colorants en phase liquide**

JURY

Fatima KIFANI-SAHBAN	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat	Présidente
Amina HASSIKOU	PES, Université Ibn Toufaïl, Faculté des Sciences Kenitra	Rapporteure
Mohamed MEKKAOU	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat	Rapporteur
Afaf EL HAJJI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat	Examinatrice
Ahmed KHMOU	PES, Université Moulay Ismail, Faculté des Sciences Meknès	Examineur
Saloua SEBBAHI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat	Directrice de Thèse
Hafida EL HAOUZALI	PA, Ecole Nationale Forestière d'Ingénieur, Salé	Invitée

Année Universitaire : 2018 / 2019

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

✧ *A Mes très chers parents,*

J'exprime l'estime, le dévouement, le respect et l'amour pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon éducation et ma formation.

Puisse Dieu, le Tout -Puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

✧ *A toute ma famille*

✧ *A mes frères et sœurs que j'aime très fort*

En reconnaissance des liens d'amour et d'attachement qui nous lient.

Que Dieu vous assiste et nous garde unis à jamais.

✧ *A tous mes amis,*

Nisrin, Hanaa, Laila, Zineb, l'heureuse, Sara, Mohammed-Amine, Mohammed, Karim, Hamada et à tous les doctorants des laboratoires LS3MN2E et MSMÉ, avec qui j'ai passé des moments de formation dans la bonne humeur et à qui je souhaite un futur prometteur.

✧ *Aux membres de l'association Alfath de la culture et du travail social :*

La directrice Pr. Ayda Nait-lhsan, Pr. Fatima-zahra El Btiwi et Pr. Hamida Zizi.

✧ *À la famille El-Btiwi et à Asmaa Sandi*

✧ *Je dédie cette thèse, à tous ceux qui me sont chers. Que Dieu vous bénisse et vous protège en toutes circonstances.*

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse ont été réalisés sous la direction de Madame Saloua SEBBAHI, Professeure à la Faculté des Sciences de Rabat et rattachée à la structure 'Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement' (LS3MN2E).

Je remercie Madame Saloua SEBBAHI pour l'accueil qu'elle m'a réservé au sein du laboratoire et l'aide qu'elle m'a apportée pendant toute la durée de ma thèse.

Je suis très heureuse et très honorée que Madame Fatima KIFANI-SAHBAN, Professeure à la faculté des Sciences de Rabat, ait bien voulu présider le jury de ma thèse, je lui en sais le meilleur gré du monde. Je la remercie chaleureusement pour m'avoir accueilli au sein de sa structure 'Modélisation et Simulation en Mécanique et Energétique' (MSME) et je garde d'elle un souvenir inoubliable.

J'adresse mes remerciements et mes respects à Madame Amina HASSIKOU, Professeure à la Faculté des Sciences de Kénitra, pour avoir accepté d'être rapporteure et membre de jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Mohamed MEKKAOU, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir accepté d'être rapporteur et membre de jury de cette thèse. Je lui remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur Ahmed KHMOU, Professeur à la Faculté des Sciences de Mekhnès, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je suis reconnaissante à Madame Afaf EL HAJJI, Professeure à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir accepté de participer au jury et examiné mon travail de thèse.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à Mademoiselle Hafida EL HAOUZALI, Professeure à l'Ecole Nationale Forestière d'Ingénieur de Salé, pour avoir accepté de participer au jury et évalué mon travail de thèse.

Ce travail a nécessité la contribution de plusieurs professeurs en France, en Arabie Saoudite, à l'extérieur de la Faculté et au sein de la Faculté des Sciences de Rabat. Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux Professeurs Rachida ZARROUKI et Guy COSTA de l'Université de Limoges Cedex, France, aux Professeurs Anouar ELHASSAN et Abdellah KAIBA de l'Université Prince Sattam bin Abdulaziz-Alkharj, Arabie Saoudite, au Professeur Abdelouhab ZERIOUH de l'Ecole Royale Navale de Casablanca, au Professeur Mohamed EZAHRI, Université Ibn Zohr, Agadir et au Professeur Mhamed TAIBI de l'Ecole Normale Supérieure, Takaddoum. Je remercie aussi les Professeurs et Enseignants de la Faculté des Sciences de Rabat Mr Lotfi RGHIOUI, Mme Fouzia GUEDIRA, Mme Hassna ABOU EL MAKARIM, Mme Nadia ELHERCH, Mr Kamal GUERAOUI, Mr Abdelilah HAKAM, Mr Ahmed ELYAHYAOUUI et Mr Abderrahmane MAAOUNI.

J'adresse mes remerciements les plus sincères aux Docteurs Laila EL FAKIR, Samir MEN-LAYAKHAF, et Amine BELAFHAILI, aux doctorants Mouad MAHBOUB, Mohamed BOULAHOUA et Ayoub LAHMIDI, à l'étudiante Chercheur Hafsa ELABBARI ainsi qu'au technicien Abdelkader ABDENBI pour leur disponibilité et pour tous les services qu'ils m'ont rendus.

Résumé

Ce travail, effectué à l'échelle de laboratoire, est une contribution à la maîtrise des conditions de conduite des valorisations des graines de dattes de la variété *Boufaggous* en café et en adsorbant. La première valorisation consiste à suivre le comportement des graines de dattes sollicitées thermiquement et la seconde à évaluer leur pouvoir de rétention des colorants. La sollicitation thermique de la poudre des GD, suivie par ATG, ATD et DSC en régime chimique dynamique sous azote, indique que la dégradation s'effectue entre 120 et 410°C, qu'elle est exothermique et complexe et que la transition vitreuse a lieu à 80°C. L'analyse cinétique, basée sur l'hypothèse que la décomposition des GD est une réaction globale, a été faite par 'model fitting' et 'model free'. L'exploitation des données de perte par 'model fitting' indique que la réaction est contrôlée, des faibles aux températures élevées, par la loi de puissance P_1 , par la nucléation AE_3 et par le rétrécissement R_3 . Avec 'Model free', la loi de puissance ne représente pas la dégradation dans l'intervalle de torréfaction et met en évidence la complexité des réactions qui se produisent aux faibles températures. La modélisation proposée représente de façon satisfaisante les mesures de perte de masse expérimentales en régime chimique dynamique. La pyrolyse des GD entières, réalisée en lit fixe, met en évidence les limitations physiques et la diminution du volume du matériau. La sollicitation thermique de ce dernier s'accompagne du développement d'une phase plastique par craquelures et par cisaillement. Les GD brutes et torréfiées éliminent efficacement le bleu de méthylène en solution mais pas l'orange de méthyle. Le taux de rétention atteint par les GD torréfiées est comparable à celui du charbon actif commercial. L'absorption de BM se fait en multicouches sur des surfaces hétérogènes. L'absorption de BM fait intervenir un mécanisme en milieu acide et un autre en milieu basique. Le pH optimal prédit par la MSR étant inférieur à pH_{pzc} indique que la contribution des interactions électrostatiques est négligeable devant les effets non électrostatiques.

Mots clefs : Graines de dattes (GD), Pyrolyse lente, Torréfaction, Modes de dégradation, Phase plastic, Absorption

Abstract

This work, carried out at laboratory scale, is a contribution to the control of conditions of the leading to valuations of date seeds generated from *Boufaggous* variety in coffee and as adsorbent. The first valuation consists to follow the behavior of date seeds thermally solicited and the second, to assess their capacity of dyes adsorption. Thermal solicitation of date seeds powder, DSP, followed by TGA, DTA and DSC in chemical dynamic regime under nitrogen, indicates that the degradation occur between 120-410°C, it is exothermic and complex and that the glass transition takes place at around 80°C. Kinetic analysis, based on the assumption that the decomposition of the DS is a global reaction, was made by 'model fitting' and 'model free' methods. Mass loss data exploitation by 'model fitting' indicates that the reaction is controlled, from low to high temperatures, by power law P_1 , by nuclei AE_3 and shrinkage R_3 . Using 'Model free' method, the power law does not represent degradation in the meantime of torrefaction and highlights the complexity of reactions at low temperatures. The proposed model represents satisfactorily the experimental mass loss in dynamic chemical regime. The pyrolysis of entire date seeds, carried out in fixed bed highlights the physical limitations and the decrease in material volume. Thermal solicitation of the latter is accompanied by the development of a plastic phase by crazing and shearing. Raw and roasted date seeds RoDS effectively eliminate methylene blue, MB, in aqueous solution but not methyl orange, MO. Retention rate reached by RoDS is comparable to that of commercial activated carbon. The process is methylene blue absorption in multilayer on heterogeneous surfaces. The absorption of MB involves a mechanism in acidic medium and another in basic medium. The optimal predicted pH by RSM being inferior to pH_{pzc} indicates that the contribution of electrostatic interactions is negligible to non-electrostatic effects.

Keywords: Date seeds (DS), Slow pyrolysis, Torrefaction, Modes of degradation, Plastic phase, Absorption

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I

Graines de dattes

Description, Composition et Principales applications

I.	Introduction.....	4
II.	Passé et futur du secteur phoénicole au Maroc	4
II.1.	Plan Maroc Vert et Contrat Programme	4
II.2.	Retombées du Plan Maroc Vert et Contrat Programme	5
II.3.	Contexte socio-économique	7
II.4.	Chorologie des plantations phoénicoles au Maroc	7
II.5.	Variétés marocaines des dattes.....	8
III.	Le palmier dattier.....	8
IV.	Datte, fruit du palmier dattier	12
IV.1.	Stades d'évolution de la datte.....	13
IV.2.	Classification des dattes	14
IV.3.	Composition et valeurs nutritionnelles de la datte.....	15
V.	Les graines de dattes.....	16
V.1.	Composition des graines de dattes	18
V.2.	Ultrastructure des parois de graines de dattes	23
V.3.	Principales utilisations et valorisations des graines de dattes.....	25
V.3.1.	Alimentation animale	25
V.3.2.	Alimentation humaine	25
V.3.2.1.	Alternative au son de blé.....	25
V.3.2.2.	Production de la mayonnaise.....	26
V.3.2.3.	Friture et cuisson	26
V.3.2.4.	Boisson alternative	26
V.3.3.	Préparation de compost	27
V.3.4.	Production de biogaz	27
V.3.5.	Purification de l'eau	27
V.3.6.	Propriétés médicinales et thérapeutiques.....	27
V.3.6.1.	Agent antimicrobien.....	28
V.3.6.2.	Source d'antioxydants	28
V.3.7.	Propriétés cosmétiques et dermatologiques.....	29
VI.	Conclusion.....	30

Chapitre II

Paroi cellulaire végétale

Analyses, identifications et quantifications de ses composantes

Caractérisations des graines des dattes de la variété *Boufagous*

I.	Introduction.....	32
II.	Partie bibliographique.....	32
II.1.	Analyses in-situ des constituants de la paroi cellulaire végétale.....	32
II.2.	Analyses ex-situ des composantes de la paroi cellulaire	35

II.2.1.	Les polysaccharides de la paroi végétale	36
II.2.2.	Les polyphénols	39
II.2.3.	Protéines et glycoprotéines	44
II.2.4.	Lipides	46
II.2.5.	Fibres des parois végétales.....	47
III.	Matériel et méthodes expérimentales.....	49
III.1.	Présentation et analyses de la substance traitée.....	49
III.2.	Dosage liquide ionique.....	49
III.3.	Anatomie, histochimie et ultrastructure	50
III.4.	Spectroscopie d'impédance électrique (SIE).....	50
III.5.	Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX).....	50
III.6.	Diffraction des rayons X	51
III.7.	Spectroscopie infrarouge	51
IV.	Résultats et discussions	51
IV.1.	Analyse approximative.....	51
IV.2.	Analyse in-situ de la paroi cellulaire.....	52
IV.2.1.	Histochimie	52
IV.2.2.	MEB-EDX.....	53
IV.2.3.	Mesures diélectriques	53
IV.3.	Analyses ex-situ	54
IV.3.1.	Dosage liquide ionique	54
IV.3.2.	Diffraction des rayons X	55
IV.3.3.	Spectroscopie infrarouge	56
V.	Conclusion	59

Chapitre III

Torréfaction de la biomasse en tant que réaction et en tant que procédé

Traitement thermique des GD dans les conditions d'une pyrolyse lente en régime dynamique et dans celles d'une torréfaction en régime isotherme

I.	Introduction.....	60
II.	La torréfaction	60
II.1.	Étapes du processus de torréfaction	61
II.2.	Réactions chimiques intervenant lors de la torréfaction.....	62
II.2.1.	Réactions de torréfaction du bois	62
II.2.2.	Mécanismes et produits de torréfaction des hémicelluloses	63
II.2.3.	Mécanismes et produits de torréfaction de la cellulose	65
II.2.4.	Mécanismes et produits de torréfaction de la lignine	65
II.2.5.	Interactions entre constituants principaux du bois lors de la torréfaction.....	67
II.3.	Thermicité de la torréfaction	68
II.4.	Phénomènes physiques.....	68
II.5.	Produits et coproduits issus de la torréfaction	69
II.5.1.	Formation des espèces volatiles	69
II.5.2.	Solide torréfié	70
II.5.2.1.	Aspect visuel	70
II.5.2.2.	Caractère hydrophobe et hygrophobe	70
II.5.2.3.	Broyabilité	71
II.5.2.4.	Fluidisation et coulabilité	71
II.5.2.5.	Densité énergétique	71
II.5.2.6.	Risques d'auto-inflammation	71
II.5.2.7.	Activité biologique	71
II.6.	Applications énergétiques	72
II.6.1.	Le matériau torréfié	72
II.6.1.1.	Co-combustion	72

II.6.1.2. Gazéification	73
II.6.2. Les espèces volatiles.....	73
II.7. Applications agroalimentaires.....	73
II.8. Types de torréfaction.....	74
II.9. Technologies de la torréfaction	75
II.10. Paramètres de la torréfaction.....	75
II.10.1. Influence des paramètres opératoires.....	75
II.10.1.1. Température et durée de torréfaction	75
II.10.1.2. Vitesse de chauffe	76
II.10.1.3. Atmosphère gazeuse.....	76
II.10.2. Influence des caractéristiques du matériau	76
II.10.2.1. Variétés et essences.....	76
II.10.2.2. Nature physique	77
II.11. Dispositifs analytiques permettant l'étude de la torréfaction	77
III. Equipements expérimentaux	78
III.1. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle	78
III.2. Calorimétrie différentielle à balayage	79
III.3. Procédure de traitement thermique en lit fixe	79
III.4. Méthode de mesure des variations dimensionnelles	80
IV. Résultats et discussions	80
IV.1. Mesures en régime dynamique.....	80
IV.1.1. Analyse thermogravimétrique en atmosphère inerte	80
IV.1.2. Analyses thermiques différentielle et calorimétrique différentielle à balayage	82
IV.1.3. Analyse thermogravimétrique à différentes vitesses de chauffe sous azote	84
IV.1.4. Analyse thermogravimétrique sous atmosphère oxydante	86
IV.1.5. Traitement thermique en lit fixe sous atmosphère inerte	87
IV.2. Mesures en isotherme.....	90
IV.3. Mesures diélectriques.....	91
IV.4. Diffraction des rayons X	91
IV.5. Spectroscopie infrarouge	93
IV.5.1. Analyse globale des spectres	94
V. Conclusion	97

Chapitre IV

Analyse cinétique

Mode de dégradation et paramètres cinétiques du traitement thermique en régime dynamique des graines de dattes

I. Introduction.....	99
II. Cinétique de la torréfaction	99
II.1. Exploitation des données thermogravimétriques pour l'estimation des paramètres cinétiques	102
II.2.1. Méthodes classiques "Model-Fitting"	102
II.2.2. Modèles actuels "Model-Free".....	102
II.2.3. Approche théorique de la vitesse des réactions solide-gaz	103
II.2.3.1. Estimation des paramètres cinétiques par la méthode intégrale	105
II.2.3.2. Estimation des paramètres cinétiques par la méthode différentielle.....	105
III. Résultats de la cinétique en dynamique	107
III.1. Estimation des paramètres cinétiques.....	108
III.1.1. Estimation des paramètres cinétiques par l'application du 'Modèle-Fitting'	108
III.1.1.1. Mise en équation	108
III.1.1.2. Intégration numérique de l'expression intégrale	112
III.1.2. Estimation des paramètres cinétiques par l'application du "Model-free"	116
III.1.2.1. Equation intégrale de Kissinger	116

III.1.2.2.	Formes intégrale et différentielle des méthodes iso-conversionnelles	117
III.1.2.2.1.	Mise en équation	117
III.1.2.2.2.	Procédure de détermination des paramètres cinétiques	118
III.1.2.2.3.	Résultats relatifs aux méthodes iso-conversionnelles intégrale et différentielle	120
III.1.2.2.4.	Intégration numérique de l'expression différentielle.....	122
IV.	Conclusion	127

Chapitre V

Elimination du bleu de méthylène par les graines de dattes brutes et torréfiées :

Optimisation des paramètres de l'adsorption par la MSR, isotherme, cinétique thermodynamique et mécanisme d'adsorption

I.	Introduction.....	129
II.	Synthèse bibliographique	130
II.1.	Colorants textiles et leur norme de rejet au Maroc.....	130
II.2.	Elimination des colorants par les graines de dattes	131
II.3.	Mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène sur les graines de dattes brutes	133
II.4.	Fondamentaux de l'adsorption en phase liquide	134
II.5.	Paramètres agissant sur l'adsorption	136
II.6.	Modèles cinétiques d'adsorption.....	137
II.7.	Modèles d'isotherme d'adsorption	138
III.	Partie expérimentale.....	141
III.1.	Caractéristiques des adsorbats.....	141
III.2.	Adsorbants.....	142
III.3.	pH de point de charge nulle.....	142
III.4.	Protocole expérimental de la cinétique d'adsorption	143
III.5.	Protocole expérimental des isothermes d'adsorption	143
III.6.	Protocole expérimental de l'étude thermodynamique	143
III.7.	Méthodologie des surfaces de réponse (MSR).....	144
III.7.1.	Validation statistique du modèle	145
III.7.1.1.	Analyse de la variance	145
III.7.1.2.	Examen des résidus	147
III.7.2.	Optimisation du modèle	148
IV.	Résultats et discussions	150
IV.1.	Comparaison entre l'adsorption de BM et celle de OM sur les GDB	150
IV.2.	Cinétique d'adsorption	151
IV.2.1.	Modèles cinétiques	153
IV.3.	Modèles des isothermes d'adsorption	155
IV.4.	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de BM sur GDB.....	157
IV.5.	Mécanisme de l'adsorption de BM sur GDB	158
IV.5.1.	Mécanisme à $\text{pH} \leq 7$	159
IV.5.2.	Mécanisme à $\text{pH} > 7$	163
V.	Conclusion	165

Conclusion générale et perspectives

Références bibliographiques

Annexes

Liste des abréviations

PMV : Plan Maroc Vert
PNE : Plan National de l'eau
CP : Contrat Programme
GD : Graines de Dattes
CGD : Café des Graines de Dattes
GDB : Graines de Dattes Brutes
GDP : Poudre des Graines de Dattes
GDE : Graines de Dattes Entières
GDT : Graines de Dattes Torréfiées
GDC : Graines de Dattes Carbonisées
GDPT : Poudre des Graines de Dattes traitée thermiquement
GDET : Graines de Dattes Entières traitées thermiquement
P_f : Point de fusion (°C)
UV : Ultraviolet
UV-B : Ultraviolet B
UV-C : Ultraviolet C
UV-Visible : ultraviolet visible
EDX : Energy dispersive X-ray (analyse dispersive en énergie des rayons X)
MEB-EDX : Microscope électronique à balayage couplé à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X
JCPDS : Joint Committee for Powder Diffraction Standards (comité mixte sur des normes de diffraction de poudre)
IR : Infrarouge
FTIR : Spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier
HPLC : High performance liquid chromatography (chromatographie liquide à haute performance)
GC : Gas chromatography (chromatographie en phase gazeuse)
LC : Liquid chromatography (chromatographie en phase liquide)
MS : Mass spectrometry (spectrométrie de masse)
GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
LC-MS : Chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse
HPAE-PAD : Echange d'anions à haute performance
CCM : Chromatographie sur couche mince
ELISA : Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (dosage d'immuno-absorption par enzyme liée)
EIA : Enzyme Immunoassays
RIA : Radio Immunoassays
NE : Noradrénaline
DA : la dopamine
GABA : gamma amino butyrique acide
ELISA : Enzyme-linked immunosorbent assay, dosage d'immunoabsorption par enzyme liée
2θ° : Angle de diffraction de Bragg
d(Å) : Distance réticulaire
CrI : Indice de cristallinité
PPC : protéines de la paroi cellulaire
NDF : Neutral detergent fibre (Fibre au détergent neutre)
FDA : Fibre au détergent acide
TDF: 'total dietary fiber' fibres totales
WICW : 'water insoluble cell-wall' fibres insolubles
ADL : 'acid detergent lignin' lignine brute
POU : Protéine d'origine unicellulaire
SCP : 'Single Cell Protein', Protéine unicellulaire
FB : Formule Brute
AOAC : 'Association of Official Analytical Chemist', l'Association des chimistes analytiques officiels
LI : Liquide Ionique
AA : Acides aminés
AG : Acides gras
EmimOAc : '1-ethyl-3-methylimidazole acetat' acétate 1-éthyl-3-méthylimidazole
MSè : matières sèches
MOr : matières organiques
BS : Base Sèche

MALDI-TOF : 'Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation -Time- Of-Flight', Spectromètre de masse couplant une source d'ionisation laser assistée par une matrice et un analyseur à temps de vol.
 ICTAC : Comité International d'Analyse Thermique et Calorimétrie
 VLSR : Valeurs Limites Spécifiques des Rejets
 DBO₅ : Demande biochimique en oxygène calculée au bout de 5 jours à 20 °C
 DCO : Demande chimique en oxygène
 MES : Matières en Suspension
 GD-BM : Graines de dattes après adsorption du bleu de méthylène
 PCI : pouvoir calorifique inférieur
 PCS : pouvoir calorifique supérieur
 SIE : Spectroscopie d'impédance électrique
 MFA : Microscopie à Force Atomique
 LV : 'Low vacuum' sous vide
 HV : 'High vacuum' sous vide poussé
 ATR : Réflexion totale atténuée
 Cel. N.: Cellulose native
 HCel : Hémicellulose
 ν : vibration d'élongation ou de valence
 δ : vibration de déformation dans le plan
 γ : vibration de déformation hors du plan
 ν_{ass} : vibration de valence associée
 ν^{as} : vibrations de valence asymétrique
 ν^{s} : vibrations de valence symétrique
 C-C : liaison carbone-carbone
 C-O-C : liaison éther
 O-Me : O-méthyle
 ATG : Analyse thermogravimétrique
 DTG : Dérivée de l'analyse thermogravimétrique
 ATD : analyse thermique différentielle
 DSC : 'Differential scanning calorimetry' calorimétrie différentielle à balayage
 Tg : Température de transition vitreuse
 VD : variations dimensionnelles
 J : Jacobien de la transformation.
 V : Volume de l'échantillon à un instant t
 V₀ : Volume initial
 α : degré d'avancement de la réaction,
 m₀ : masse initiale
 m_t : masse à l'instant t
 m_f : masse de fin de réaction
 f(α) : mode de dégradation de la substance
 g(α) : la forme intégrale de la fonction f(α)
 K : constante de vitesse de la réaction,
 E : énergie d'activation apparente
 R : constante des gaz parfaits
 A : facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence
 T : température absolue
 T₀ : température initiale
 β : vitesse de montée en température dans le temps
 IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry (Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée)
 KAS : Kissinger-Akchira-Sunrose
 FWO : Flynn-Wall-Ozawa
 MD : mode de dégradation
 CC : coefficient de corrélation
 BM : Bleu de méthylène
 OM : Orange de méthyle
 MRS : Méthodologie des surface de réponse
 BO : Rendement d'activation (Burn off)
 PCC : plan composite centré
 CAC : charbon actif commercial

S_s : Surface spécifique
 ΔG° : énergie libre de Gibbs
 ΔH° : enthalpie standard
 ΔS° : entropie standard
BET : Brunauer–Emmet–Teller
 pH_{pzc} : pH de point de charge nulle
CAC : charbon actif commercial
D-R : Dubinin-Radushkevich
ANOVA : analysis of variance (analyse de la variance)
SCT : somme des carrés totale
SCM : somme des carrés moyens traduisant la variation des réponses
SCE : somme des carrés de l'erreur résiduelle
F : loi de Fisher-Snedecor
 σ : Ecart type
p : nombre des coefficients
N : nombre des résidus
DF : Degree of freedom (Degré de liberté)
GDAC :GD activée chimiquement

Liste des figures

Numéro	Titre de la figure	Page
Figure I.1	Carte du Maroc (a), situation géographique des plantations phoénicoles au Maroc (b)	5
Figure I.2	Différentes parties du palmier dattier	8
Figure I.3	Calendrier cultural annuel du palmier dattier	9
Figure I.4	Coupe longitudinale d'une datte	10
Figure I.5	Différentes formes des dattes au stade <i>Bleh</i>	
Figure I.6	Stade d'évolution de la datte, JJP : Jours post-pollinisation	11
Figure I.7	Evolution des teneurs en eau et en sucres des dattes au cours de leur maturation	12
Figure I.8	Dattes de consistances molles (a) demi molles (b) et sèches (c)	
Figure I.9	Graine de dattes, 1. marque circulaire, 2. sillon, 3. tégument, 4. endosperme, 5. micropyle	16
Figure I.10	Images microscopiques d'un albumen de graine de datte, colorant :PAS-Schiff-Naphtol blue black	19
Figure I.11	Structure de la paroi cellulaire végétale	
Figure I.12	Structures moléculaires des sous familles des mannanes a) Galactomannanes, b) Mannanes linéaires, c) Glucomannanes, d) Galactoglucomannanes	24
Figure I.13	Micrographies optique montrant des coupes transversales de graines de dattes colorées dans le réactif de Mirande	
Figure II.1	Illustrations microscopiques de quelques végétaux	34
Figure II.2	Protéines de la paroi et de la membrane cellulaire	45
Figure II.3	Mode de liaison des polysaccharides avec la protéine via la réaction de Maillard (a) et protéine-polysaccharide résultante (b)	
Figure II.4	Extraction des protéines de la paroi cellulaire	46
Figure II.5	Classification des lipides	47
Figure II.6	Méthodes gravimétriques de dosage des fibres et nature du résidu d'analyse	48
Figure II.7	Image prise par Microscopie à Force Atomique (MFA)	
Figure II.8	Formule chimique de la safranine	50
Figure II.9	Observation au microscope optique d'une coupe longitudinale du GD (grossissement : x 40)	52
Figure II.10	Observation au MEB d'une coupe transversale du GD (grossissement : x 1000)	53
Figure II.11	Evolution des propriétés diélectriques, (a) constante diélectrique (ϵ') (b)facteur de perte (ϵ'')	
Figure II.12	Résultat du dosage liquide ionique de la poudre des graines de dattes 1) galactanes, 2)arabinanes, 3)xyloglucanes, 4)xylanes, 5) homogalacturonanes 6)mannanes	54
Figure II.13	Diagramme de diffraction des rayons X des GDB	55
Figure II.14	Spectre IR des graines de dattes	57
Figure III.1	Rendements et différentes catégories de produits de la torréfaction	61
Figure III.2	mécanismes de dégradation des hémicelluloses	64
Figure III.3	Mécanisme de dégradation de la lignine	67
Figure III.4	Evolution de la couleur du pin avec le niveau de torréfaction	70
Figure III.5	Schéma du four Thermolyne (21100 Tube Furnace)	79
Figure III.6	Tracés ATG et DTG des graines de dattes	82
Figure III.7	Thermogramme DSC des GDP	83
Figure III.8	Tracé ATD des GDP	
Figure III.9	Images prises par MEB des graines de dattes (grossissement : x 500)	84
Figure III.10	ATG (a) en fonction de la température, DTG en fonction de la température (b) et en fonction du temps (c) des GD à trois vitesses de chauffe sous atmosphère inerte. Tmax et temps correspondant du pic de la cellulose en fonction de la vitesse de chauffe (d)	85
Figure III.11	Tracés ATG des graines de dattes sous atmosphères inerte et oxydative (a), Tracé DTG sous atmosphère oxydative (b), Tracés DTG des graines de dattes sous atmosphères inerte et oxydative (c)	87
Figure III.12	Pertes de masse des GDP et GDE	88
Figure III.13	Perte de masse et VD des GDE	89
Figure III.14	Images prises par MEB des graines de dattes brutes (a) et traités thermiquement (b et c)	89
Figure III.15	Perte de masse en isotherme	90

Figure III.16	Diffractogrammes des rayons X de GD brutes et de ceux traités thermiquement sous argon	93
Figure III.17	Indice cristallinité en fonction de la température	
Figure III.18	Evolution des groupements fonctionnels avec le traitement thermique	
Figure IV.1	Tracé ATG et DTG des GD à trois vitesses de chauffe	107
Figure IV.2	Evolution de Ln A en fonction de E	111
Figure IV.3	Taux de conversion expérimentaux et calculés pour les différents intervalles de décomposition de GD	114
Figure IV.4	Tracé de Kissinger	117
Figure IV.5	Organigrammes de calcul des paramètres cinétiques E_a et A_a par les méthodes iso-conversionnelles intégrale (a) et différentielle (b)	120
Figure IV.6	Lignes isoconversionnelles de FWO (colone de gauche), KAS (colone du milieu) et Friedman (colone de droite) à différentes valeurs du taux de conversion	123
Figure IV.7	Distribution de l'énergie d'activation en fonction du taux de conversion pour les intervalles I_1 (a), I_2 (b) et I_3 (c).	124
Figure IV.8	Evolution de Ln A en fonction de l'énergie d'activation pour les intervalles I_1 (a), I_2 (b) et I_3 (c).	125
Figure IV.9	Dérivées du taux de conversion (à gauche) et taux de conversion (à droite) expérimentaux et calculés pour les différents intervalles de décomposition de GD	126
Figure V.1	Fondamentaux de l'adsorption en phase liquide	136
Figure V.2	Points isoélectriques de l'adsorbant GDB	142
Figure V.3	Valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites pour l'élimination de BM par GDB	147
Figure V.4	Représentation graphique des résidus	148
Figure V.5	Profileur de prévision du logiciel JMP®11 après maximisation de la désirabilité	
Figure V.6	Profile d'interaction	
Figure V.7	Surfaces de réponse tridimensionnelles pour le système GDB/BM dans les plans	149
Figure V.8	Cinétique de l'adsorption de BM sur GDB, GDT, GDC et CAC	
Figure V.9	Spectres IR de GDB, GDT et GDC	
Figure V.10	Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre (a), pseudo-second ordre (b), Elovich (c) et diffusion intra-particulaire (d) de l'adsorption de BM par GDB et GDT	153
Figure V.11	Modèles des isothermes de Langmuir (a), Freundlich (b), Temkin (c) et Dubinin (d) de l'adsorption de BM par GDB et GDT	156
Figure V.12	Effet de la température sur l'adsorption du BM sur GDB	158
Figure V.13	Spectre IR des graines de dattes avant et après adsorption	160
Figure V.14	Interactions éventuelles en milieu acide de BM sur des unités de cellulose (a) de mannanes (b) et de galactoglucomannanes (c)	162
Figure V.15	Interactions éventuelles par répulsion de BM sur des unités de glucomannane (a), sur un acide gras (b) et sur une glycoprotéine (c) et par effet non électrostatique sur des protéines schématisée sur une glycoprotéine (d)	163
Figure V.16	Interactions éventuelles de BM sur des unités de cellulose (a) et de mannanes (b) en milieu basique	164
Figure A.1	Vues microscopiques des parties du palmier dattier	187
Figure A.2	Structure moléculaire de la cellulose	188
Figure A.3	Familles des hémicelluloses de la paroi cellulaire (HPC)	190
Figure A.4	Structure chimique partielle du xylane (a) et du galactoglucomannane (b)	191
Figure A.5	Précurseurs de la lignine : (a) alcool coumarylique, (b) alcool coniférylique et (c) alcool sinapylique	
Figure A.6	Structure de la lignine avec différentes liaisons entre les unités de phenylpropane. G : unité guaiacyl; S : unité syringyle.	192
Figure A.7	Structures chimiques des différents fragments de polymère de lignine de paille de blé extraite par le procédé CIMV	193
Figure A.8	Modèle élémentaire d'un isolant avec sa représentation vectorielle	194
Figure A.9	Principe de la mesure de spectroscopie diélectrique	
Figure A.10	T_{max} et temps correspondant aux pics des hémicelluloses et de la lignine en fonction de la vitesse de chauffe	198
Figure A.11	T_{max} et temps correspondant au pic de la lignine en fonction de la vitesse de chauffe	

Liste des tableaux

N° Tableau	Titre du tableau	Page
Tableau I.1	Variétés de dattes des principales palmerais marocaines, Classement par ordre décroissant des effectifs	6
Tableau I.2	Cycle végétatif du palmier dattier	9
Tableau I.3	Principales exigences écologiques et culturelles du palmier dattier	
Tableau I.4	Distribution des fréquences des formes des dattes de vingt variétés marocaines	10
Tableau I.5	Stades d'évolutions de la datte et leurs appellations	11
Tableau I.6	Valeurs nutritionnelles moyennes pour 100g de dattes	14
Tableau I.7	Distribution des fréquences de la nature fibreuse de l'endocarpe (partie fibreuse) des dattes de vingt variétés marocaines	
Tableau I.8	Masse de la graine de quelques variétés de dattes marocaines	15
Tableau I.9	Caractéristiques physiques des graines de quelques variétés de dattes marocaines	
Tableau I.10	Composition approximative des graines de dattes de quelques variétés marocaine en (g/100 g BS)	18
Tableau I.11	Principaux acides phénoliques présents dans les graines	19
Tableau I. 12	Formules chimiques de certains acides gras AG	20
Tableau I.13	Formules chimiques des acides aminés AA	21
Tableau II.1	Exemples de tests histochimiques	35
Tableau II.2	Extraction des polysaccharides de la paroi végétale	38
Tableau II.3	Classification des principaux composés phénoliques selon Calabrese	41
Tableau II.4	Classification complémentaire des composés phénoliques selon Dacosta	42
Tableau II.5	Méthodes de dosage des polyphénols	43
Tableau II.6	Méthodes d'extraction de la lignine	
Tableau II.7	Angle de diffraction de Bragg (2 θ) et distance réticulaire (d)	55
Tableau II.8	Attributions des vibrations fondamentales des graines de dattes	58
Tableau III.1	Espèces volatiles identifiées pour la torréfaction de cellulose, hémicelluloses et lignine	70
Tableau III.2	Taux de réduction de l'ochratoxine A après torréfaction	72
Tableau III.3	Avantages et inconvénients des dispositifs utilisés en torréfaction et analyseurs associés	78
Tableau III.4	Evolution des températures des minima et des maxima des pics DTG avec la vitesse de montée en température.	85
Tableau III.5	Perte de masse d'échantillon, sur base sèche, avant le palier et perte de masse de fin de réaction	91
Tableau III.6	Indice de cristallinité CrI déterminée par la méthode empirique de Segal et coll.	92
Tableau III.7	Attributions des vibrations fondamentales des graines de dattes brutes et de ceux traités thermiquement	95
Tableau IV.1	Modèles cinétiques de la torréfaction	101
Tableau IV.2	Modes de dégradation thermique proposés pour les réactions solide-gaz	106
Tableau IV.3	Expressions intégrales de la vitesse de réaction	
Tableau IV.4	Paramètres cinétiques de la pyrolyse de GD	110
Tableau IV.5	Paramètres cinétiques expérimentaux et calculés	115
Tableau IV.6	Paramètres cinétiques relatifs à la pyrolyse des GD	
Tableau IV.7	Valeurs des températures relatives au maximum des pics DTG pour les différentes vitesses de chauffe	116
Tableau IV.8	Paramètres cinétiques déduits de l'équation de Kissinger	117
Tableau IV.9	Expressions relatives aux modes P1, A3 et R3	118
Tableau IV.10	Paramètres cinétiques de la pyrolyse de GD déterminés par la méthode iso-conversionnelle intégrale pour les intervalles I ₁ , I ₂ et I ₃	124
Tableau V.1	Valeurs Limites Spécifiques des Rejets liquides des industries marocaines de Textile (VLSR)	131
Tableau V.2	Modèles cinétique du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intraparticulaire et Elovich	138
Tableau V.3	Lois et modèles exprimant l'isotherme d'adsorption	139
Tableau V.4	Caractéristiques physico-chimiques de BM et de OM	141
Tableau V.5	Expressions relatives aux paramètres thermodynamiques	144
Tableau V.6	Variables indépendantes et leurs niveaux codés pour la matrice composite centrée	
Tableau V.7	Matrice d'expériences pour l'adsorption de BM et OM sur GDB	145

Tableau V.8	Analyse de la variance (ANOVA) du modèle postulé	146
Tableau V.9	Coefficients de corrélation	146
Tableau V.10	Analyse des coefficients du modèle	
Tableau V.11	Taux de rétention (%) et temps d'équilibre (min) de l'adsorption de BM sur GDB, GDT, GDC et CAC	152
Tableau V.12	Paramètres des modèles cinétiques	153
Tableau V.13	Paramètres des isothermes	156
Tableau V.14	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur GDB	158
Tableau V.15	Graines de dattes avant et après adsorption	161
Tableau A.1	Degré de polymérisation, DP selon l'espèce végétale	189
Tableau A.2	Type des hémicelluloses selon la biomasse	190
Tableau A.3	Résultats EDX des graines de dattes	196
Tableau A.4	Quantification EDX des GD traitées thermiquement	197

Introduction générale

Depuis quelques années, le Maroc a pris conscience de son potentiel biomasse et a développé sa stratégie nationale de valorisation de la biomasse à visée énergétique sans pour autant négliger la valorisation matière [1, 2]. Les filières concernées sont l'agriculture, la sylviculture, les déchets urbains et les eaux usées. La valorisation adoptée pour ces derniers, à l'échelle nationale, est la fermentation méthanique. Pour la filière sylviculture, aucune valorisation, du moins actuellement, ne peut être envisagée, le potentiel forestier n'étant pas conséquent. La filière de l'agriculture, en revanche, a pris de l'élan grâce au Plan Maroc Vert 'PMV' [3]. Ce dernier vise, entre autres, à augmenter les surfaces cultivables et par voie de conséquence la production agricole. C'est justement le cas des palmiers dattiers qui ont bénéficié de subventions pour la réhabilitation et la densification des palmeraies existantes et la création de nouvelles plantations modernes [3]. Les statistiques révèlent, depuis l'application du PMV, une nette augmentation de la production des dattes [3]. Les déchets liés au conditionnement et à la production de pâtes et de jus de dattes, notamment les graines de dattes, sont également conséquents. Même si ce gisement généré localement sert autant que possible dans l'alimentation du bétail [4], il reste tout de même sous exploité et sous valorisé. Des tentatives de valorisation matière ont tout de même vu le jour par des coopératives même si elles restent en deçà de ce qui est souhaité [4]. Ces coopératives produisent du café par torréfaction artisanale des GD, des huiles et des produits cosmétiques [4]. Le CGD nature étant fade et amer, du gingembre et de la cannelle lui sont ajoutés. Le CGD est déjà commercialisé à petite échelle au Maroc mais sans succès à cause notamment de ses qualités gustatives qui laissent à désirer [4]. Améliorer ces dernières nécessite la maîtrise des conditions de torréfaction ce qui n'est pas à la portée des coopératives comme l'est encore moins le bénéfice d'un transfert de technologie associée à la torréfaction. Pourtant, les GD torréfiées sont un concentré d'énergie et peuvent répondre à la demande en énergie dans les régions où sont implantées les palmeraies. En effet, les matières végétales torréfiées sont des matériaux de choix dans les installations de combustion et de gazéification et remplacent de plus en plus le charbon comme nous le verrons dans ce mémoire [5, 6]. Par ailleurs, le Maroc connaît un niveau de stress hydrique au point qu'il a déployé son Plan National de l'eau (PNE) visant, entre autres, la réutilisation des eaux épurées dans l'agriculture et l'industrie [7]. Dans les zones où sont implantées les palmeraies, les GD générés localement peuvent servir à l'épuration des eaux usées et à leur réutilisation dans l'irrigation des palmeraies. Toutes ces raisons

nous ont incité à nous intéresser aux graines de dattes et à leur valorisation en café et en adsorbant d'autant plus que les seules valorisations matières des GD sont faites par les coopératives et très peu d'études existent à ce sujet sur les GD marocaines. Pour parvenir à maîtriser les conditions de torréfaction, il est impératif, d'examiner à l'échelle laboratoire les processus qui interviennent lors de la torréfaction. Ainsi, les travaux effectués dans le cadre de cette thèse sont présentés dans cinq chapitres. Le premier est relatif aux descriptions botaniques et chimiques des GD, à celles du palmier dattier et son fruit, mais également à la répartition géographique des palmeraies, aux différentes variétés de dattes produites et aux statistiques de production des dattes au Maroc. La première partie du deuxième chapitre est une synthèse bibliographique des techniques d'analyse des constituants principaux de la paroi cellulaire. La seconde est réservée à la caractérisation expérimentale des GD de la variété *Boufagous* par quelques techniques *in-situ* et *ex-situ*. Après avoir précisé, au chapitre III, ce qu'est la torréfaction, ses étapes, ses paramètres et les technologies qui lui sont associées, nous présentons les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation des essais ainsi que les résultats des caractéristiques physico-chimiques et thermomécaniques des graines de dattes lors de leur traitement thermique. Dans le chapitre quatre, nous commençons par une synthèse des méthodes d'analyse cinétique de la littérature, nous exposons les méthodes employées pour déterminer les paramètres cinétiques du traitement thermique des GD et surtout pour proposer le ou les modes de décomposition de celles-ci. La partie bibliographique du chapitre cinq traite des colorants textiles et leur norme de rejet au Maroc, des fondamentaux de l'adsorption en phase liquide, des modèles cinétiques et d'isotherme d'adsorption. Cette partie comporte aussi une synthèse des travaux de la littérature relative à l'élimination des colorants par les graines de dattes et au mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène sur les graines de dattes brutes. La partie expérimentale du chapitre V est réservée à l'adsorption du bleu de méthylène en phase aqueuse par les GD de dattes brutes, torréfiées et carbonisées. Les paramètres les plus influents et les conditions optimales nécessaires pour réaliser les tests d'adsorption sont déterminés à l'aide de la méthodologie de surface de réponse (MSR) [8, 9] basée sur les plans d'expériences. Cette méthodologie permet aussi d'examiner les interactions entre les différents paramètres et limiter le nombre de tests à effectuer. Les résultats de la MSR, de l'IR et de l'exploitation cinétique de l'adsorption ont servi à proposer un mécanisme d'adsorption du BM sur les GDB.

Les principales informations et les résultats essentiels qui ressortent de notre travail et les perspectives envisageables sont précisés dans la conclusion.

Chapitre I

Graines de dattes

Description, Composition et Principales applications

I. Introduction

Les sous-produits du palmier dattier, notamment les graines des dattes représentent pour l'instant une perte de gisement biomasse dans la mesure où elles sont sous exploitées au Maroc. Pourtant, la biomasse générée localement par les graines de dattes, disponible et bon marché, peut servir à produire du café, des huiles et bien d'autres substances à valeurs ajoutées. Des tentatives de valorisation ont tout de même vu le jour par des coopératives même si elles restent en deçà de ce qui est souhaité. Notre travail étant orienté vers la valorisation des graines de dattes en café et en adsorbant, il paraît utile de décrire ce matériau pour cerner au mieux son comportement vis-à-vis de la sollicitation thermique (chapitre III) et des interactions avec les colorants en phase liquide (chapitre V). Cela dit, le palmier dattier et son fruit ne seront pas exclus des descriptions botaniques et chimiques présentées dans ce chapitre. La localisation des palmeraies, les différentes variétés de dattes produites et les statistiques de production des dattes au Maroc seront également présentées.

II. Passé et futur du secteur phoénicole au Maroc

A notre connaissance, aucun écrit ne fait état de la date précise où le palmier dattier a été introduit au Maroc, néanmoins, il y existe depuis très longtemps.

Au siècle dernier, le Maroc était le troisième grand pays producteur de dattes et celles-ci étaient parmi les plus appréciées grâce à leur qualité et notamment le '*Mejhoul*' du Tafilalet [10]. Cette situation n'a pas perduré et le Maroc a chuté dans le classement des pays producteurs de dattes. Le secteur accuse de nombreuses contraintes [11]. Certaines sont liées au climat surtout la récurrence des sécheresses et leur durée prolongée, au milieu notamment l'insuffisance des ressources hydriques, aux maladies principalement la fusariose connue sous le nom du *Bayoud*, au problème d'ensablement de certaines palmeraies et à l'abandon des vergers phoénicoles touchés par les maladies ou peu productifs par les agriculteurs [11]. D'autres sont liées au faible niveau de technicité et de la prédominance des pratiques traditionnelles et ancestrales, depuis le choix variétal et la préparation du terrain, jusqu'à la récolte et la valorisation des produits [11]. Le Plan Maroc Vert PMV, comme nous allons le voir dans ce qui suit, a été mis en place en 2008 pour apporter des solutions aux contraintes précitées [3].

II.1. Plan Maroc Vert et Contrat Programme

Le PMV accorde beaucoup d'intérêt à la filière phoéniciicole à travers le contrat programme CP [3, 11]. Ce dernier vise principalement l'amélioration de la productivité pour répondre à la demande nationale et internationale. A cet effet, tout est mis en œuvre pour la réhabilitation des anciennes palmeraies, la création de nouvelles exploitations parallèlement à l'introduction des techniques d'irrigation, d'exploitation et de valorisation des produits notamment le conditionnement et la conservation.

II.2. Retombées du Plan Maroc Vert et Contrat Programme

Les indicateurs de la filière phoéniciicole sont favorables sur plusieurs niveaux. En effet, la réhabilitation et l'extension en vergers modernes des anciennes palmeraies se font respectivement sur 48.000 et 17.000 hectares. Compte tenu du stress hydrique que connaît le Maroc, 11.000 hectares des plantations phoéniciicoles ont bénéficié d'une irrigation au goutte-à-goutte.

Au lancement du contrat programme, le Maroc produisait 20.000 pieds de jeune palmier dattier ce qui était en deçà des objectifs relatifs à l'extension des surfaces cultivées [11]. Pour répondre aux objectifs fixés, le recours à la culture in vitro de plants était inévitable pour fournir les 500.000 pieds nécessaires annuellement. Actuellement, 1,8 millions de pieds de palmier dattier sont déjà plantés sur les trois millions prévus pour 2020. La palmeraie marocaine couvre à présent 50.000 hectares et est peuplée de 5 millions de pieds avec 100 palmiers par hectare [12]. Cette situation classe le Maroc au 3^{ème} rang à l'échelle du Maghreb et au 7^{ème} à l'échelle mondiale [13].

En 2009, la production de dattes était de 90.000 tonnes. Depuis le lancement du contrat programme, la production moyenne annuelle est de 110.000 tonnes avec un record de 128.000 tonnes en 2016 [14]. Le Maroc est ainsi classé 4^{ème} au niveau du Maghreb et 11^{ème} au niveau mondial [15].

L'objectif du contrat programme était d'atteindre en 2020 une production annuelle de 160.000 tonnes de dattes dont 5000 tonnes destinées à l'exportation et 20.000 tonnes aux produits transformés à base de dattes [11].

Le conditionnement et la conservation ont également bénéficié du contrat. En 2020, le volume des dattes fraîches conditionnées prévu est de 70.000 tonnes. Pour le moment, les quantités de dattes stockées ne couvrent pas la demande nationale du mois du Ramadan, la demande étant comblée par l'importation. Pour atténuer cette situation, des

unités de conditionnement, d'emballage et de stockage frigorifique sont construites ou en construction [16, 17].

II.3. Contexte socio-économique

L'économie oasienne repose sur la filière phoénicicole. Cette dernière permet d'éviter la migration des populations, leur offre des revenus et contribue à la création d'emplois. En effet, la filière assure 40 à 60% du revenu agricole pour plus de 2 millions de citoyens [18]. Elle fournit 3 millions de journées de travail annuellement aux autochtones. Les plantations offrent aussi la matière première utilisée dans la construction traditionnelle, l'artisanat et la production d'énergie dans les régions pauvres en ressources combustibles. Le maintien des populations locales résulte aussi de l'effet-oasis permettant des cultures sous-jacentes aux palmerais.

II.4. Chorologie des plantations phoénicicoles au Maroc

Les oasis sont localisées au bord des grands fleuves tels que Ziz, Drâa, Ghris et Guir, autour des nappes phréatiques de Baniou et Sarghro et près des sources qui longent l'oued Zousfana [14]. Environ 3/4 de l'effectif total des plantations phoénicicoles se trouvent principalement le long des vallées du Ziz et du Draa (figure I.1). Ces vallées réunissent trois grandes palmeraies. La plus importante est celle du Drâa, attenante aux rives de l'oued Drâa dans les régions de Ouarzazate, Zagora et M'hamid. Ensuite, la vallée de l'oued Ziz, la plaine du Tafilalet dans les régions d'Errachidia, Erfoud et Rissani et la palmeraie du Bani dans la région de Tata. D'autres plantations moins importantes que celles précitées existent à Figuig, Goulmima, Alnif, Tinghir et Marrakech. Les régions d'Ouarzazate et d'Errachidia contribuent à elles seules à environ 90 % de la production nationale des dattes [19, 20].

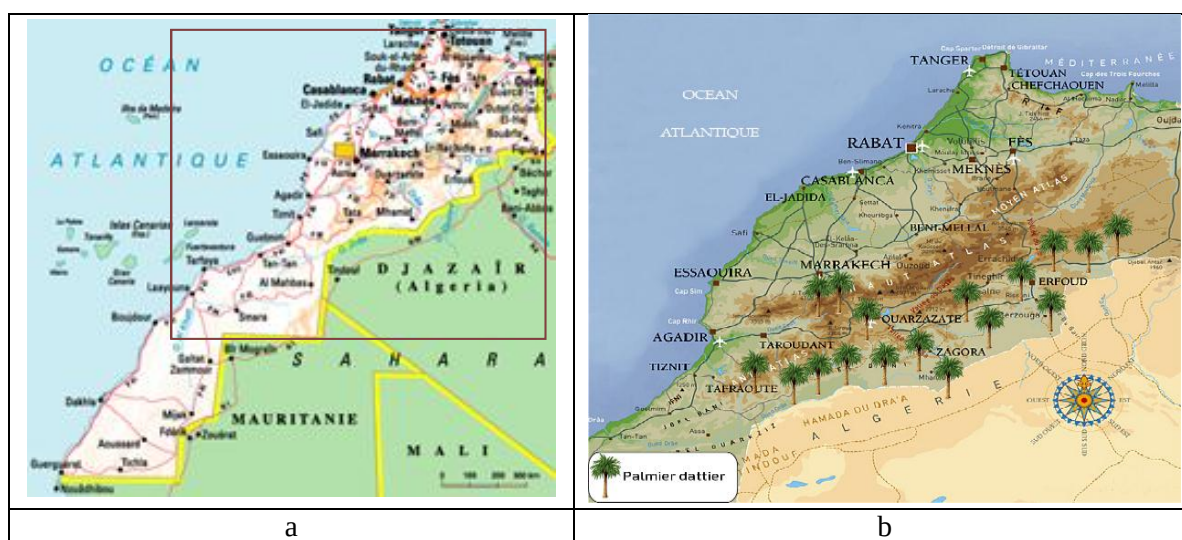


Figure I.1 : Carte du Maroc (a), situation géographique des plantations phoénicicoles au Maroc (b)

II.5. Variétés marocaines des dattes

La palmeraie marocaine se distingue à l'échelle internationale par son profil variétal très riche. Ce profil est très disparate à l'échelle nationale et les variétés les plus répandues dans les principales palmeraies marocaines sont précisées dans le tableau I.1 [11, 21]. Harrak et coll. [22] ont effectué une étude détaillée sur les caractérisations physiques et morphologiques des principales variétés de dattes marocaines. Selon les critères adoptés dans leur travail notamment les critères pondéraux et de dimension, les variétés retenues sont *Mejhoul*, *Boufeggous* et *Bourhare*. La variété *Mejhoul* est plus performante que les deux autres.

Tableau I.1 : Variétés de dattes des principales palmeraies marocaines
Classement par ordre décroissant des effectifs [11, 21]

Palmeraie ou région	Variétés dominantes
<i>Draa</i>	Jihel, Boushammi noire, Iklane, Boufeggous, Bouskri, Aguelid, Bourar, Jaâfari, Ahardane
<i>Tafilalet-Ziz</i>	Bouslikhéne, Boufeggous, Racelahmer, Boucerdoune, Mejhoul
<i>Bani</i>	Jihel, Boufeggous, Iklane, Bouskri, Bouittob, Taranimt,
<i>Anti-Atlas</i>	Boufeggous, Jihel, Boulizeft
<i>Saghro</i>	Boufeggous, Boushammi noire, Iklane, Jihel, Bouskri, Bouslikhéne
<i>Oriental</i>	Boufeggous, Assiane, Afroukhten tajent, Aghras, Azizabouزيد, Hafs, Taabdount, Bouijjou
<i>Entre le Saghro et le Haut-Atlas</i>	Boufeggous, Bouzeggar, Azigzao, Otoukdime, Bouskri, Hafs, Lahlaout

III. Le palmier dattier

Les palmiers dattiers, au sens botanique, sont des plantes même s'ils sont souvent considérés comme des arbres à cause de leur allure. Ce sont des plantes, angiospermes monocotylédones, appartenant aux palmacées [23]. Les palmiers sont dioïques à pieds mâle et femelle séparés, respectivement en arabe *dokkar* et *nakhla* [24]. Le palmier est constitué d'un système racinaire, d'un appareil végétatif et d'organes reproducteurs [24, 25].

Le système racinaire ou plus exactement radiculaire qui prend naissance du bulbe qui se trouve à la base du stipe assure les fonctions respiratoire, nutritive et d'absorption (figure I.2.a, annexe 1). La profondeur des racines peut atteindre jusqu'à 20 mètres [24]

L'appareil végétatif est composé du stipe, de bourgeons et de palmes (figure I.2.b, c, d) [26, 27]. Le faux tronc de la plante, le stipe, est cylindrique et uniforme pour certains cultivars et relativement tronconique pour d'autres [24]. Le stipe peut atteindre jusqu'à 25 mètres de hauteur pour certaines variétés. Le diamètre du stipe est pratiquement

stable à l'âge adulte du palmier. Les bourgeons se trouvent à l'aisselle des palmes. Ils donnent naissance aux rejets et aux gourmands (figure I.2.b, e). Les premiers se développent à la base du stipe et les seconds sur le stipe. Les gourmands sont supprimés car ils épuisent inutilement la plante alors que les rejets peuvent être plantés surtout s'ils proviennent de palmiers productifs. Les feuilles du palmier, les palmes, 20 à 30 sont réunies, forment une couronne au sommet de la plante et leur longueur varie de 4 à 7 mètres. Au cours de sa vie, le palmier produit des palmes juvéniles, semi-juvéniles et adultes. Les palmes subsistent quelques années et tombent ensuite pour laisser leur cicatrice. Les organes reproducteurs sont des spathes ou inflorescences mâles ou femelles (figure I.2. f, g), portés par des pieds différents et formés à partir des bourgeons [24, 28-30]. Les fleurs sont enfermées dans une enveloppe qui s'ouvre lorsque celles-ci mûrissent. Les fleurs mâles diffèrent des fleurs femelles (figure I.2.g).

La multiplication du palmier dattier peut se faire par semis des graines ou par plantation des rejets ou encore par culture in vitro [11, 31].

La pollinisation se fait naturellement au gré des vents ou par les insectes mais pour assurer une bonne production, la pollinisation se fait artificiellement. Cette dernière, nécessitant l'intervention humaine, met des inflorescences mâles à la disposition des inflorescences femelles dont la spathe vient d'éclater [11, 24, 29, 32]. Le régime d'inflorescences femelles est ensuite lié aux pétioles pour supporter le poids des fruits produits [24, 25]. Après la nouaison, le recours à l'éclaircissage est parfois nécessaire. L'éclaircissage permet, en éliminant quelques grappes, d'assurer une bonne aération des régimes, d'éviter les maladies, d'améliorer la maturation des fruits et de faciliter la gestion des régimes durant les différents stades d'évolution des fruits [11]. La protection des fruits contre les aléas du temps et les oiseaux se fait par ensachage [33] (figure I.2.i). La plante femelle commence à produire dès l'âge de 5 à 7 ans et continue à produire 400 à 600 kg/pied/an pour plus de 60 ans [34].

Le palmier dattier a des exigences climatique et hydrique (tableau I.2). C'est une espèce thermophile qui s'adapte aux climats chauds et secs. Son aptitude d'adaptation et son activité biologique dépendent de la température [11, 24, 35]. Au Maroc, les besoins en chaleur de la floraison à la maturation doivent être supérieurs à 3000°C et sont estimés à partir de la somme des maxima quotidiens de mai à octobre. Ces besoins sont de 1500 à 1800°C s'ils sont calculés à partir de la somme des températures moyennes dépassant 18°C. Le cycle végétatif et les principales opérations culturales annuelles du palmier dattier [36] sont représentés respectivement sur le tableau I.2 et la figure I.3.

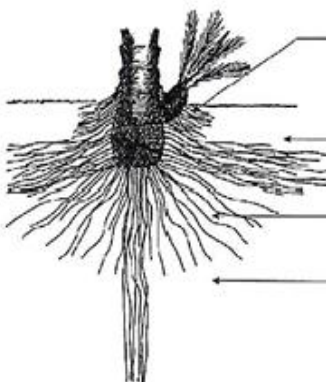
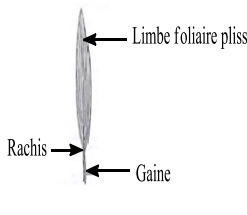
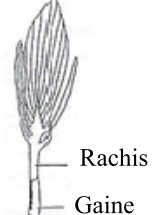
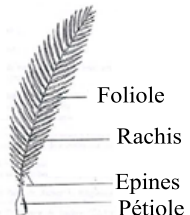
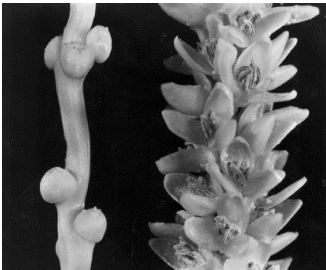
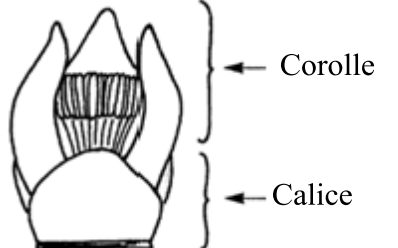
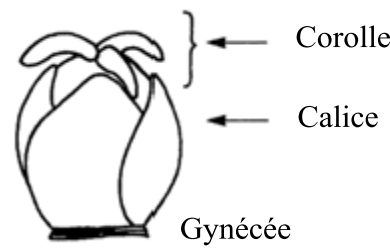
 Racines respiratoires de 0 à -20 cm et même jusqu'à 150 cm au dessus du sol Racines de nutrition de -20 à -100 cm Racines d'absorption de -1 à -2m Racines formant un faisceau pivotant de -1m à au-delà de -15m		
(a) système racinaire	(b) Gourmand et Stipe	
 	  	
(c) Bourgeons mâle (à gauche) et femelle (à droite)	(d) Feuille juvénile (à gauche), semi juvénile (au milieu) et adulte ou palme (à droite)	
	  	
(e) Rejets de palmiers dattiers	(f) Inflorescences mâle (à gauche et au milieu) et femelle (à droite)	
	 	
(g) Inflorescences mâle et femelle (à gauche), fleur mâle (au milieu) et fleur femelle (à droite) [24, 31]		
		
(h) Grappes	(i) Ensachage des grappes	(j) Rameaux dattes et GD

Figure I.2 : Différentes parties du palmier dattier

Tableau I.2 : Cycle végétatif du palmier dattier [24]

Stade et période	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
Apparition des spathes (floraison)	■											
Croissance des spathes		■										
Ouverture des spathes(fécondation)			■	■								
Nouaison					■							
Grossissement des fruits						■	■					
Prématuration (Bleh)								■				
Maturation (Tmar)									■			
Récolte										■	■	■
Repos végétatif											■	■

Tableau I.3 : Principales exigences écologiques et culturelles du palmier dattier [11, 35]

Adaptation climatique	Climat chaud, sec et ensoleillé
Température maximale d'intensité végétale	Intensité maximale de végétation atteinte à $T > 30^{\circ}\text{C}$, stable : $32 < T < 38^{\circ}\text{C}$ et décroît : $38 < T < 40^{\circ}\text{C}$
Durée de sécheresse tolérée	Plusieurs années mais croissance et production réduites
Besoins annuels en eau (moyenne)	15 000 à 20 000 m^3/ha en fonction de la salinité et du type de sol
Pluies néfastes	Au moment de la pollinisation et à la fin de la maturité des dattes
Adaptation pédologique	Tout type de sol, mais mieux en sol assez léger, profond, à pH neutre

		Hiver		Printemps		Eté				Automne		Hiver	
	Mois	Jan.	Fév.	Mar.	Avr.	Mai	Juin	Juil.	Aout	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.
Pollinisation		←			→								
Ciselage/ Descente des régimes						←		→					
Grappillage/ enlèvement des palmes									←		→		
Récolte (10 Oct.)/ Nettoyage										←		→	
Travail du sol sous palmier/ Amendement fumier		→	---									---	→
Enlèvement des rejets/ Transplantation				←			←	→					

Figure I.3 : Calendrier culturel annuel du palmier dattier [36]

IV. Datte, fruit du palmier dattier

Comme il est déjà précisé au paragraphe précédent, les fruits se développent sur la plante femelle qui peut produire jusqu'à 15 grappes portant chacune jusqu'à mille fruits.

Le fruit du palmier est une baie appelée datte constituée de deux parties : une comestible charnue, chair ou pulpe et l'autre non comestible dure, graine ou noyau (figure 1.4). La partie comestible est appelée péricarpe. Selon la variété et les conditions pédoclimatiques, le péricarpe compte pour 80 à 95% du poids total de la datte. La couleur de la datte varie du blanc jaunâtre au noir en passant par les couleurs ambre, rouge, brune plus ou moins foncée [25]. Les dattes sont généralement de forme allongée, oblongue, ovoïde, cylindrique ou sphérique (figure I.5, tableau I.4).

La partie comestible de la datte et plus précisément le péricarpe est composé de trois tissus [24, 37, 38]. De l'extérieur vers l'intérieur du fruit, il y a d'abord une enveloppe cellulosique fine, épicarpe ou peau, suivie d'un mésocarpe et enfin d'un endocarpe qui entoure la graine. Le mésocarpe est généralement charnu et de consistance variable selon la teneur en sucre et de couleur soutenue. L'endocarpe a une texture fibreuse et une couleur claire [39, 40].

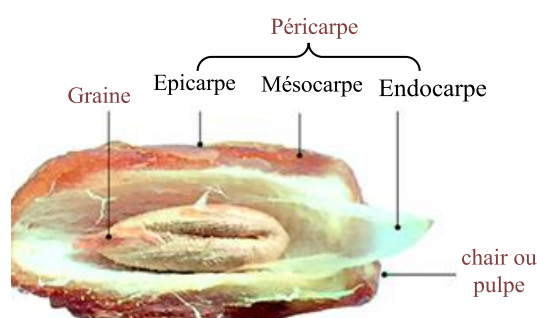


Figure I.4 : Coupe longitudinale d'une datte [40]

Sphérique	Sub-sphérique	Ovoïde	Sub-Cylindrique	Cylindrique	Piriforme	Courbée

Figure I.5 : Différentes formes des dattes au stade *Bleh*

Tableau I.4 : Distribution des fréquences des formes des dattes de vingt variétés marocaines [22]

Forme de datte	Variétés	Fréquences relatives (x100)
Oblongue	Aguellid, Ahardane, Bouijjou, Oum-N'hal, Tadment	25
Elliptique	Bourhare	5
Ovale	Boufegous, Bouittob, Bouskri, Bouslikhène, Boushammi blanche, Boushammi noire, Jihel, Mah-Elbaid, Mest-Ali, Outoukdim, Sair-Layalate	55
Ovate	Bouzeggar, Iklane, Mejhoul	15

IV.1. Stades d'évolution de la datte

Après la fécondation, l'ovaire de l'inflorescence femelle se transforme en fruit. Ce dernier traverse naturellement, durant 100 à 200 jours selon les variétés [29], cinq stades avant d'arriver à maturité (figure I.6). Ces stades se distinguent par leur durée, par le changement de couleur du fruit, de son aspect, de sa composition et de sa consistance. La terminologie irakienne est utilisée pour désigner chacun des stades d'évolution des dattes mais elle diffère de celle du Maroc (tableau I.5). Le détail des différents stades d'évolution est donné dans plusieurs références [4, 24, 25, 41]. La composition de la datte change au cours des stades de maturation. L'évolution des teneurs en eau et en sucres dans les dattes durant leur maturation est illustrée sur la figure I.7.

Tableau I.5 : Stades d'évolutions de la datte et leurs appellations [4, 24, 25, 41]

Pays	Stade I <i>fruit noué</i>	Stade II <i>datte verte</i>	Stade III <i>tournante</i>	Stade IV <i>aqueuse</i>	Stade V <i>mature</i>
Irak	hababbouk	kimiri	khalal	routab	tmar
Maroc	lilou	bouchime	bleh	Nakkar ou rteb	tmar

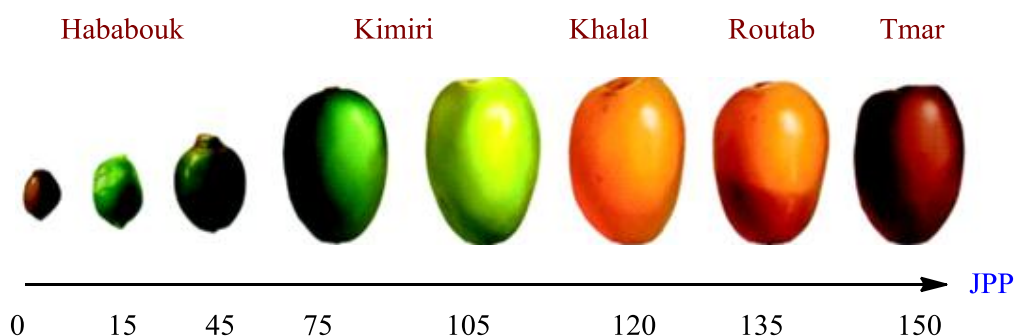


Figure I.6 : Stade d'évolution de la datte, JPP : Jours post-pollinisation

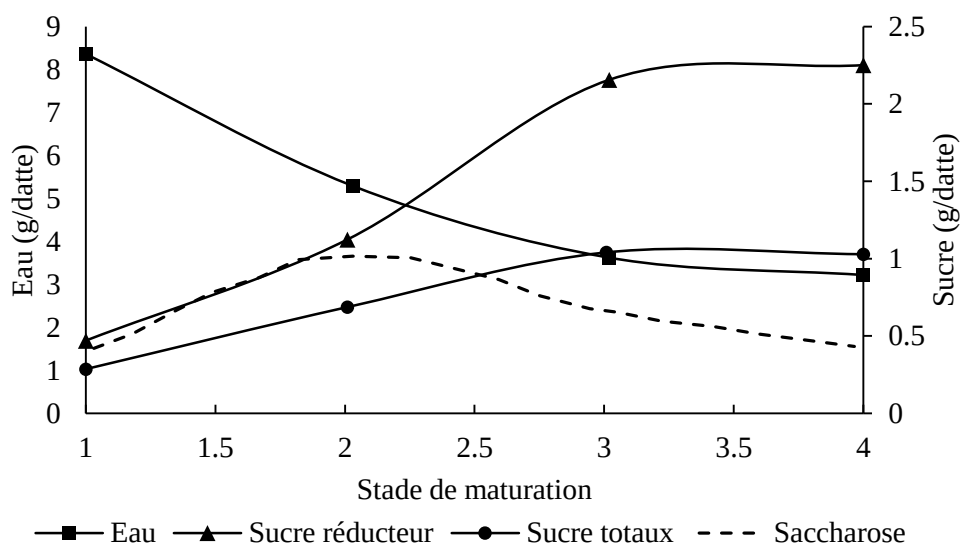


Figure I.7 : Evolution des teneurs en eau et en sucres des dattes au cours de leur maturation [37, 42]

IV.2. Classification des dattes

Munier [24] considère que la consistance est le premier critère pour classer les dattes. La consistance des dattes dépend de leur teneur en eau et leur stabilité du rapport sucres totaux /eau. Ce dernier, noté « r », est considéré par Munier [24] un indice de qualité ou de dureté dont l'estimation permet d'apprécier le degré de stabilité du fruit et la catégorie à laquelle il appartient. Lorsque cet indice est inférieur à 2, les dattes sont molles et lorsqu'il est compris entre 2,5 et 3, les dattes sont demi molles [24, 37]. Les dattes sont sèches une fois cet indice supérieur à 3,5 [43] (figure I.8). L'humidité des dattes est d'environ 30% dans le premier cas, de 20 à 30% dans le deuxième et de moins de 20% dans le dernier. La stabilité du fruit est optimale et son aptitude à la conservation est très appréciable pour $r = 2$.

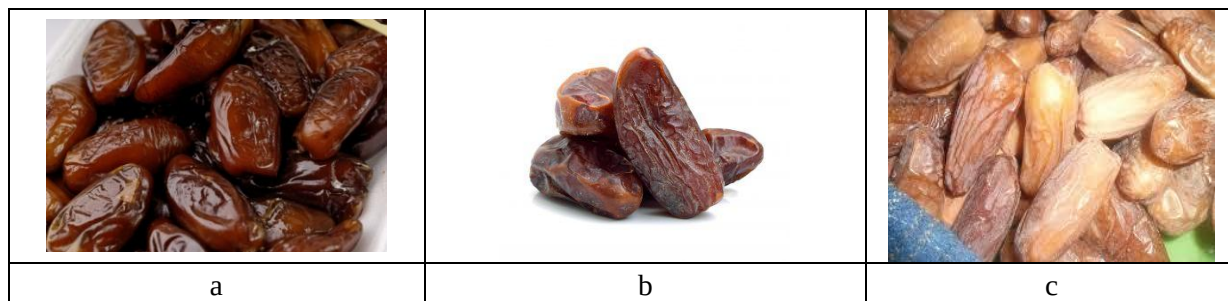


Figure I.8 : Dattes de consistances molles (a) demi molles (b) et sèches (c)

IV.3. Composition et valeurs nutritionnelles de la datte

Pour les musulmans, la datte est incontournable à la rupture du jeûne pendant le ramadan. Elle doit cet engouement à ses qualités gustatives et nutritionnelles et à son profil santé. Sa saveur, son parfum et son goût sucré dépendent des variétés. La datte est pauvre en protides et en lipides mais très riches en sucres (tableau I.6). Elle regorge également de minéraux, de vitamines et d'oligo-éléments, des phytomicronutriments, de flaveurs, d'enzymes et de fibres (tableau I.7) [28].

Le contenu en eau des dattes varie de 70 à 80% pour la datte fraîche et 10 à 40% de la datte sèche. Les sucres comptent pour 50 à 90% de la matière sèche de la datte [42]. Certains de ces sucres sont réducteurs et les autres non réducteurs [42]. Le glucose et le fructose font partie de la première catégorie et le saccharose de la seconde [42]. La proportion des non sucres varie de 7 à 15% [42]. Le contenu en fibres est de 3 à 24%, dont 57% sont des fibres solubles et le reste des fibres insolubles [44]. Les premières sont composées de cellulose, hémicelluloses et lignine, les secondes de pectines. Deux catégories de phytomicronutriments existent dans les dattes, les caroténoïdes et les polyphénols. Il s'agit du carotène, du lycopène et de la lutéine dans le premier groupe, des anthocyanes, des procyanidines et des flavonones, flavonols, flavoxanthines et tanins dans le second [28]. Les arômes ou flaveurs, composés volatils, sont très nombreux dans les dattes. En plus des 24 composés volatils initialement identifiés dans les dattes marocaines, 23 autres l'ont été par Harrak et Coll. [45]. Ces derniers précisent que les dattes sont peu aromatiques et leur arôme est un mélange complexe d'alcools, d'aldéhydes et de cétones.

La datte doit son profil santé à son contenu énergétique, à son apport en minéraux, en vitamines, en phytomicronutriments et en fibres. Les dattes sont à la base de nombreux remèdes en médecine traditionnelle. Des travaux [28, 46-51] mettent en évidence leurs activités immunostimulantes, anti-inflammatoires, anti-oxydantes, anti-radicalaires, antimicrobiennes, antimutagènes, gastroprotectrices, hépatoprotectrices, néphroprotectrices et anticancéreuses.

Tableau I.6 : Valeurs nutritionnelles moyennes pour 100g de dattes [52]

Données de base		vitamines		minéraux		oligo-éléments	
calories	287 kcal	Vitamine C	3 mg	Potassium	696 mg	Manganèse	0.3 mg
Protides	1.81 g	Vitamine E	0.46 mg	Phosphore	62 mg	Fer	0.9 mg
Glucides	64.0 g	Vitamine B2	0.075	Calcium	44.9 mg	Zinc	0.23 mg
Lipides	0.25 g	Vitamine B3	1.41	-	-	Chrome	*

*Certains travaux indiquent la présence d'une faible quantité de chrome et d'autres ne mentionnent pas sa présence [28].

Tableau I.7 : Distribution des fréquences de la nature fibreuse de l'endocarpe des dattes de vingt variétés marocaines [22]

Nature fibreuse	Variétés	Fréquences relatives (x100)
Très fibreuse	Aguellid, Ahardane, Tadment, Outoukdim, Bouslikhène	25
Fibreuse	Bouijjou, Bourhare, Bouskri, Iklane, Bouzeggar (30%), Jihel, Oum-N'hal, Mah-Elbaid, Sair-Layalate	41,5
Peu fibreuse	Boufeggous, Bouittob, Bousthammi blanche, Bousthammi noire, Mejhoul, Bouzeggar (70%), Mest-Ali	33,5

Pour les dattes de la variété Bouzeggar, il ressort que 70% des dattes sont de nature peu fibreuse et 30% sont de nature fibreuse.

V. Les graines de dattes

Au paragraphe IV, nous avons précisé que la datte est une baie constituée d'un péricarpe charnu et d'une graine. Comme la graine est nue à l'intérieur du fruit, il s'agirait plutôt d'un pépin et non d'un noyau. En effet, ce dernier contient une amande recouverte d'un endocarpe dur et lignifié et les fruits à noyau sont des drupes. En anglais, 'date seed' est correcte sur le plan botanique alors qu'en français, la graine de la datte, ou plus précisément le pépin, est appelée, faussement d'ailleurs, à cause de sa dureté noyau.

La masse et les dimensions du pépin sont très variables. En moyenne, la masse du pépin représente de 7 à 30% de celle de la datte [42], sa longueur et sa largeur sont respectivement de 2,5 et 0,9 mm [42]. La masse et les dimensions des graines de quelques variétés marocaines sont données dans les tableaux I.8 et I.9 [22, 53]. Le rapport de la longueur sur le plus grand diamètre renseigne sur la forme de graine qui évolue en fait dans le même sens que celle du fruit. La couleur du pépin peut aller du beige clair à marron assez foncé selon les variétés. Il présente un sillon ventral (figure I.9) qui peut être fermé ou ouvert. S'il est ouvert, il peut varier dans la largeur et la profondeur. La surface du pépin est partiellement ou totalement granuleuse. Des excroissances longitudinales plus ou moins grosses et nombreuses sont fréquentes chez

certaines variétés. Enfin, l'extrémité inférieure, ou pistillaire, de la graine peut être arrondie, allongée, acuminée ou se termine par un petit mucron [4].

Le pépin est composé d'un endocarpe, d'un endosperme et d'un micropyle (figure I.9). L'endocarpe ou tégument, membrane fine cellulosique de couleur brune, enveloppe et protège l'endosperme également appelé albumen. Ce dernier, blanc, plutôt vitreux, dur et corné entoure le micropyle ou l'embryon se trouvant du côté dorsal du pépin [24,54]. Le germe sort d'ailleurs d'une marque circulaire du côté précité (figure I.9) [11,55]. Protégé par le tégument, le micropyle ne peut germer que si les conditions optimales sont réunies entre autres, sa maturité physiologique [54, 55], qui d'après Harrak et coll. [4], est atteinte au stade *Bleh*. Une fois les conditions satisfaites, le tégument se perméabilise aux échanges gazeux et le pouvoir germinatif latent se manifeste. L'embryon se nourrit, lors de la germination, du contenu de l'albumen qui est un tissu de réserves constitué de protéines, de lipides et de glucides [11, 24, 54, 55]. L'albumen assure ainsi au germe sa subsistance jusqu'à ce que ses racines s'enfoncent dans le sol pour y puiser les nutriments et que ses feuilles poussent dans l'air par synthèse chlorophyllienne. La croissance donne un plant dont le sexe ne peut être connu qu'après apparition des inflorescences ce qui nécessite plusieurs années [11].

Tableau I.8 : Masse de la graine de quelques variétés de dattes marocaines [22]

Variétés	<i>Boufeggous</i>	<i>Mejhoul</i>	<i>Ount-n'trul</i>	<i>Aguellid</i>	<i>Bousthammi</i>	<i>Iklane</i>
Masse moyenne (g)	1,57	1,56	1,39	1,36	0,58	0,56

Tableau I.9 : Caractéristiques physiques des graines de dattes de quelques variétés de dattes marocaines [53]

Caractéristiques	Boufagous	Bousthammi	Majhoul
m_G/m_F (%)	9,45±0,22	10,34±0,37	7,29±0,17
Diamètre (cm)	0,99±0,07	0,77±0,047	1,15±0,057
Longueur (cm)	2,58±0,063	1,71±0,046	2,75±0,044

m_G : masse de la graine , m_F : masse du fruit ou de la datte entière

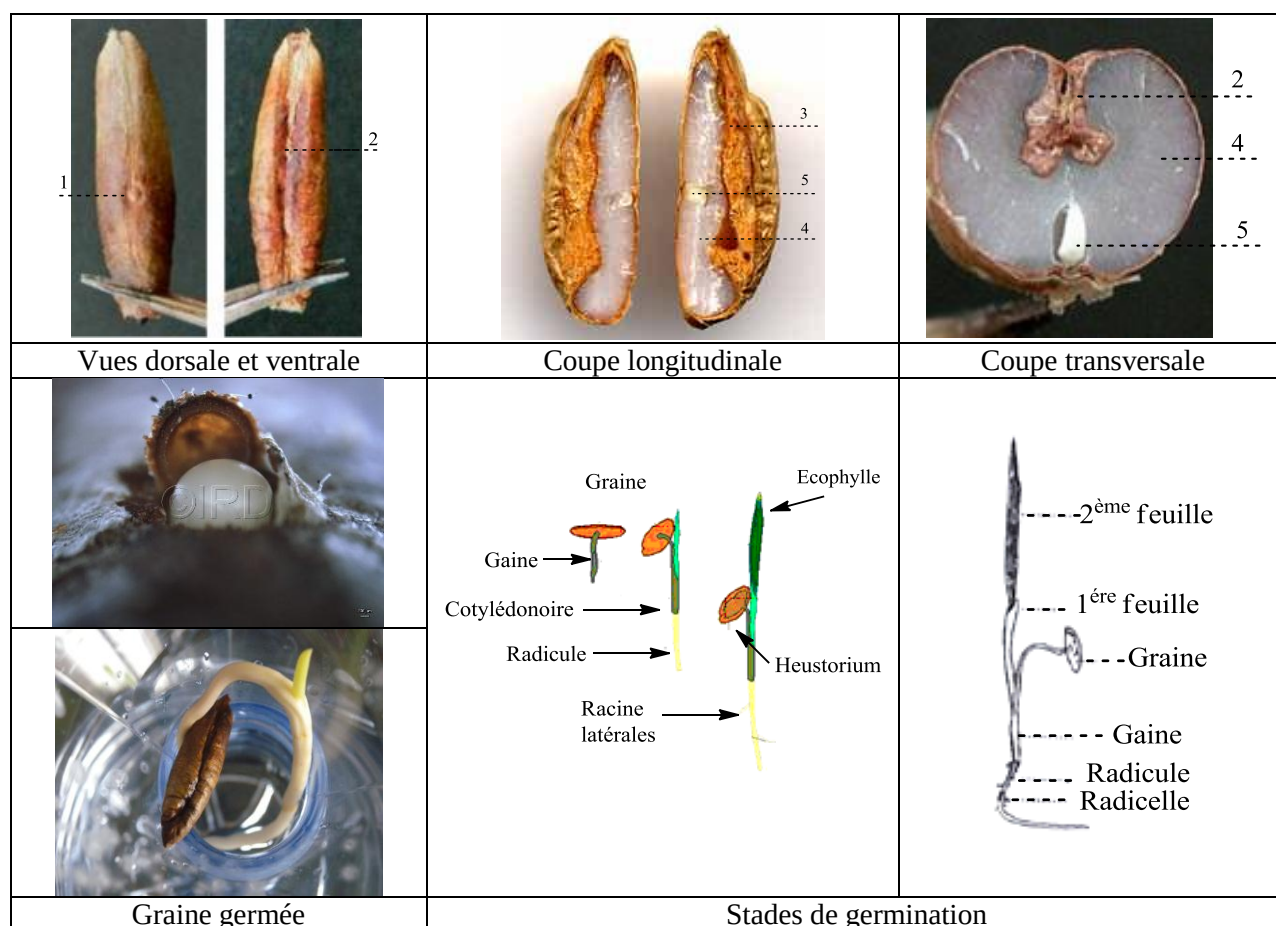


Figure I.9 : Graine de dattes [24, 54, 55]
1. marque circulaire, 2. sillon, 3. tégument, 4. endosperme, 5. micropyle

V.1. Composition des graines de dattes

Les graines sont certes utilisées dans la culture des dattes, dans l'alimentation du bétail mais leur composition justifie leur emploi comme ingrédient alimentaire fonctionnel [56] et autant que se peut leur valorisation en produits à valeur ajoutée [57]. En effet, la graine contient les mêmes constituants que la partie comestible de la datte (tableau I.6) en proportions différentes tout de même. Même si la graine ne représente qu'une faible quantité du fruit, elle contient plus de protéines, de lipides et de fibres alimentaires que le péricarpe. Les graines sont en plus riches en fibres alimentaires, en substances phénoliques, en caroténoïdes et en antioxydants et assez pauvres en matières minérales (figure I.10) [56]. Le contenu de tous ces constituants dépend des variétés de dattes [57] et c'est le cas des dattes marocaines (tableau I.10) [4, 41, 53].

L'humidité des graines dépendrait aussi des variétés de dattes et son contenu serait comparable à celui des céréales et de leurs pailles [58]. La stabilité de la graine lors de la conservation dépend du taux d'humidité [57, 59-61].

La caractérisation chimique d'une vingtaine de graines de dattes communes indique que les graines sont très riches en matières organiques et pauvres en matières minérales [58]. Elles sont également riches en matières sèches et leur taux frôle les 90% dont la majeure partie sont des fibres (figure I.11) [58]. Le taux de fibre serait de 73g/100g de graine d'après Al-Farsi [62].

Almana et Mahmoud [63] et bien d'autres auteurs [51, 64] proposent les graines comme source alternative de fibres alimentaires. A cet effet, Almana et Mahmoud [63] ont montré, dans une comparaison entre la composition chimique des graines de dattes et du son de blé, que les contenus en fibres et en glucides de celui-ci sont respectivement de 52 et 71% alors que ceux des graines de dattes sont de 75% et de 83%. Le taux des fibres insolubles est beaucoup plus élevé dans les graines de dattes que dans le son de blé. Cette tendance s'inverse dans le cas des fibres solubles même si leur taux est relativement faible dans les deux substances. Les auteurs précités ont en plus noté que les graines de dattes contiennent moins d'un tiers de protéines et moins d'un quart de cendres présentes dans le son de blé. En revanche, les graines de dattes contiennent environ plus du double de lipides que le son de blé [63].

Les lipides sont généralement extraits des graines par solvant [53,57, 65] et rarement par traitement thermique [66]. Les travaux de Bouhlali et coll. [53] effectués sur les graines de trois variétés de dattes marocaines, *Boufagous*, *Bousthamani* et *Majhoul*, mettent en évidence que l'huile de ces graines contiennent pratiquement autant d'acides gras saturés que mono-insaturés et moins de 10% d'acides gras poly-insaturés. De plus, l'huile extraite des graines de *Bousthammi* pourrait être comestible, sa teneur en acides gras libres étant similaire à celle de l'huile d'olive, ce qui n'est pas le cas de l'huile des graines de *Majhoul*. Les valeurs de saponification des huiles de graines de *Majhoul* et de *Bousthammi* conviennent à la fabrication du savon et des shampooings. Quelques acides gras avec leur formule chimique [67] sont donnés dans le tableau I.12. La stabilité à l'oxydation des huiles de graines de dattes est supérieure à celle de la

plupart des huiles végétales et est comparable à celle de l'huile d'olive [68, 69].

Dans les travaux d'Al-Farsi et coll. [62], le taux des composés phénoliques serait de 3942 mg / 100 g de graines. Al-Farsi et coll. [62] précisent que les principaux acides phénoliques présents dans les graines sont le *p*-hydroxybenzoïque, le protocatéchuïque, le *m*-coumarique, le férulique, le *p*-coumarique, l'acide vanillique, l'*o*-coumarique, l'acide gallique et caféique (tableau I.11). Ces composés diffèrent des principaux constituants des lignines des bois (paragraphe V.2 et annexe 2).

Dans ses travaux sur les graines de dattes, Akasha et coll. [70] ont identifié plus de trois cents protéines appartenant aux principales catégories fonctionnelles. Les protéines les plus abondantes, glycine et β -conglycine, sont toutes les deux les principales protéines de stockage des semences chez les plantes. Pour ce qui est des acides aminés, Akasha et coll. [70] et Al-Showiman et coll. [71] ont en identifié certains des plus abondants et d'autres moins abondants voire rares comme le tryptophane, la lysine et l'arginine (tableau I.13)

L'analyse des éléments minéraux révélée par certains travaux [53, 57, 69] montre que le potassium est le plus abondant dans les graines de dattes, suivi par le phosphore, le magnésium, le calcium, le sodium vient en dernier. Parmi les microéléments, le fer a la teneur la plus élevée suivie du zinc.

Tableau I.10 : Composition approximative des graines de quelques variétés marocaines en (g/100 g BS)
[53]

Composante	Boufagous	Bousthammi	Majhoul
Fibres brutes	15,84±0,63	18,01±0,315	19,90±0,53
Protéines	4,309±0,189	5,116±0,198	6,144±0,07
Lipides	6,763±0,167	6,972±0,465	5,662±0,281
Cendres	1,300±0,080	1,267±0,040	1,097±0,054
Humidité	7,432±0,339	4,554±0,078	8,259±0,273
Sucres totaux	8,712±0,095	8,700±0,076	9,546±0,106
Valeur énergétique (kcal)/100g BS)	104,490	108,300	103,581

BS : base sèche

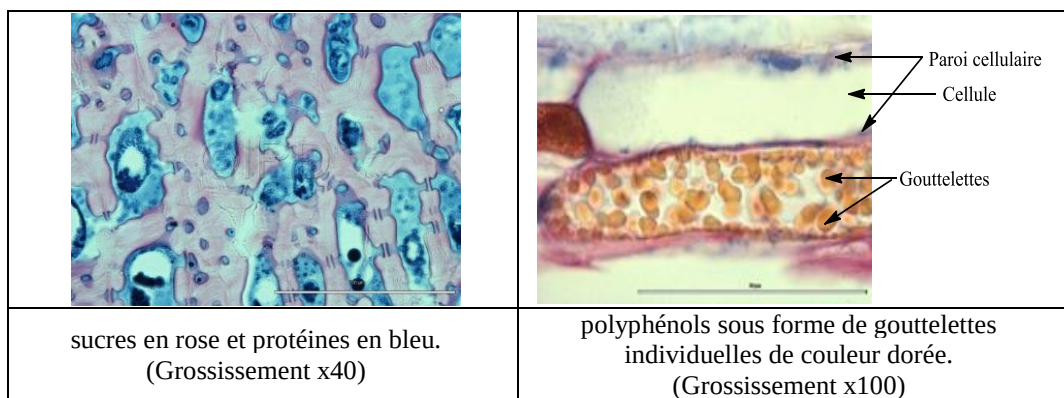


Figure I.10 : Images microscopiques d'un albumen de graine de dattes, colorant :PAS-Schiff-Naphtol blue black [72]

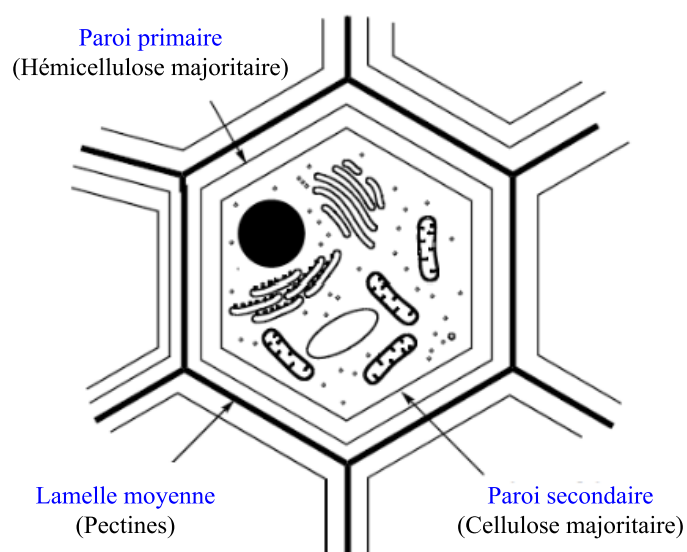
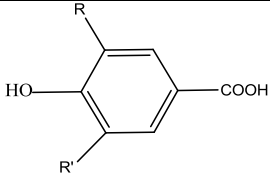
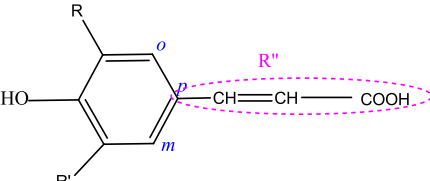


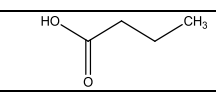
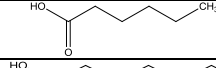
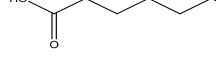
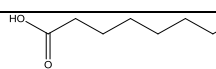
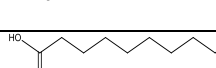
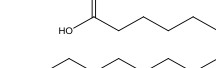
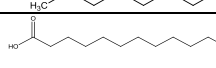
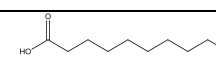
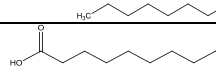
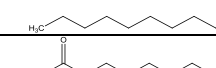
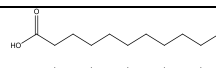
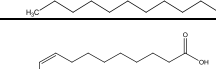
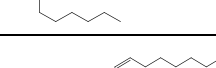
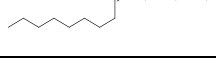
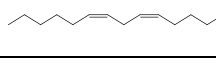
Figure I.11 : Structure de la paroi cellulaire végétale [73]

Tableau I.11 : Principaux acides phénoliques présents dans les graines de dattes [62]

Acide phénolique	Structure	
Acides benzoïques		(1) $R = R' = H$; acide <i>p</i> -hydroxybenzoïque (2) $R = OH, R' = H$; acide protocatéchique (3) $R = OCH_3, R' = H$; acide vanillique (4) $R = R' = OH$; acide gallique
Acides cinnamiques		(1) $R = R' = H$; acide <i>p</i> -coumarique, $R'' =$ position <i>o</i> : <i>o</i> -coumarique, $R'' =$ position <i>m</i> : <i>m</i> -coumarique (2) $R = OH, R' = H$; acide caféique (3) $R = OCH_3, R' = H$; acide férulique

p :para , *o* : ortho, *m* : métha

Tableau I.12 : Formules chimiques de certains acides gras AG. En bleu les AG détectés dans les GD [67]

Nom	Nom IUPAC	Formule chimique	Abbr.	Structure chimique	P _f (°C)	
Acide butyrique	butanoïque	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	C4:0		-8	saturés
Caproïque	Acide hékanoïque	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	C6:0		-3	
Caprylique	Acide octanoïque	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	C8:0		16-17	
Caprique	Acide décanoïque	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	C10:0		31	
Laurique	Acide dodécanoïque	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	C12:0		44-46	
Myristique	Acide tétradécanoïque	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	C14:0		58,8	
Palmitique	Acide hékadécanoïque	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	C16:0		63-64	
Stéarique	Acide octadécanoïque	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	C18:0		69,9	
Arachidique	Acide éicosanoïque	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	C20:0		75,5	
Béhénique	Acide docosanoïque	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	C22:0		74-78	
Lignocérique	Acide tétracosanoïque	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	C24:0			
Acide palmitoléique	acide (Z)-hexadéc-9-énoïque	C ₁₅ H ₂₉ COOH	C16:0		1°C	monoin saturés
Acide oléique		C ₁₇ H ₃₃ COOH	C18:0			
Acide linoléique		C ₁₇ H ₃₁ COOH	C18:0			polyins aturés
Acide Linoléique		C ₁₇ H ₂₉ COOH	C18:0			
Acide arachidonique		C ₁₉ H ₃₁ COOH	C20:0		-49 °C	

P_f :Point de fusion (°C)

Tableau I.13 : Formules chimiques des acides aminés AA.

En bleu : AA présents dans la plupart des GD [62, 70]. En vert : AA rarement présents [62, 70]. En jaune : AA récemment décelé par Akasha et coll. [70]

Nom	Glycine (Gly)	Alanine (Ala)	Valine (Val)	Leucine (Leu)	Isoleucine (Ile)	Méthionine (Met)
Caractéristiques	Non essentiels			Essentiels		
	Non polaires					
Nom	Thréonine (Thr)	Sérine (Ser)	Cystéine (Cys)	Proline (Pro)	Asparagine (Asn)	Glutamine (Gln)
Caractéristiques	Essentiels		Non essentiels			
	Polaires mais non chargés					
Nom	Phénylalanine (Phe)		Tryptophane (Trp)		Tyrosine (Tyr)	
Caractéristiques	Essentiels				Non essentiels	
	Aromatiques					
Nom	Lysine (Lys)		Arginine (Arg)		Histidine (His)	
Caractéristiques	Chargés positif (Essentiels)					
Nom	Acide asparilque (Asp) Aspartate			Acide glutamique (Glu) glutamate		
Caractéristiques	Chargés négatif (Non essentiels)					

V.2. Ultrastructure des parois de graines de dattes

Les graines de dattes sont composées d'un endosperme abondant en paroi épaisse chargée de stocker les glucides [74]. Pour Alamana et coll. [63], Al-Farsi [62] et Boudchiche et coll. [58], les parois végétales des graines constituent respectivement jusqu'à 77%, 80% et 92% de la matière sèche. Ces valeurs se rapprochent du contenu en fibres de la paille des céréales [75,76].

La majeure partie de paroi de la graine est constituée de molécules de 1,4 β -D-mannanes linéaires avec une faible proportion de chaînes latérales de α -1,6 D-galactopyranosyl-lié (figure I.12) [74, 77, 78]. Les mannanes confèrent une texture et une dureté qui protègent les graines contre les contraintes mécaniques [79, 80]. Les molécules précitées entrent dans la composition des hémicelluloses, notamment celles des bois résineux (annexe 2). Nous verrons au paragraphe IV.3.1 du chapitre II, la composition en polysaccharides des graines examinées dans notre travail.

Les parois végétales des graines contiennent également de la cellulose et des lignines [81, 82] (figure I.13). La cellulose est commune à toutes les espèces végétales, seul son degré de polymérisation change d'une espèce à l'autre. En effet, dans les graines des dattes, ce degré est de 950 [82], nettement inférieur à celui de la cellulose du coton compris entre 2000 et 6000 [83]. Quant à la lignine, elle résulte de la polymérisation aléatoire de trois radicaux *p*-hydroxyphényle (H), guaiacyl (G) et syringyle (S). La polymérisation désordonnée des radicaux précités conduit à une multitude de lignines tridimensionnelles et amorphes. Ces trois radicaux ne figurent pas parmi la liste des substances phénoliques des graines de dattes (paragraphe V.1) [62]. Les seuls travaux faisant état de la différence entre les lignines des bois et celles des substances agricoles sont ceux de Delmas et Banoub [84,85]. Ces auteurs ont montré que la structure de la lignine de la paille de blé est linéaire et qu'elle est constituée des mêmes radicaux précités.

Les graines de dattes contiendraient 23,9% de cellulose, 26,8% d'hémicellulose et 21,6% de lignine d'après Nabili et coll. [82] et 20% de cellulose, 55% d'hémicelluloses et 23% de lignine d'après Briones et coll. [86]. Plus de détails sur la description des principaux constituants des parois cellulaires des végétaux, notamment la cellulose, les hémicelluloses et les lignines sont précisés dans l'annexe 2.

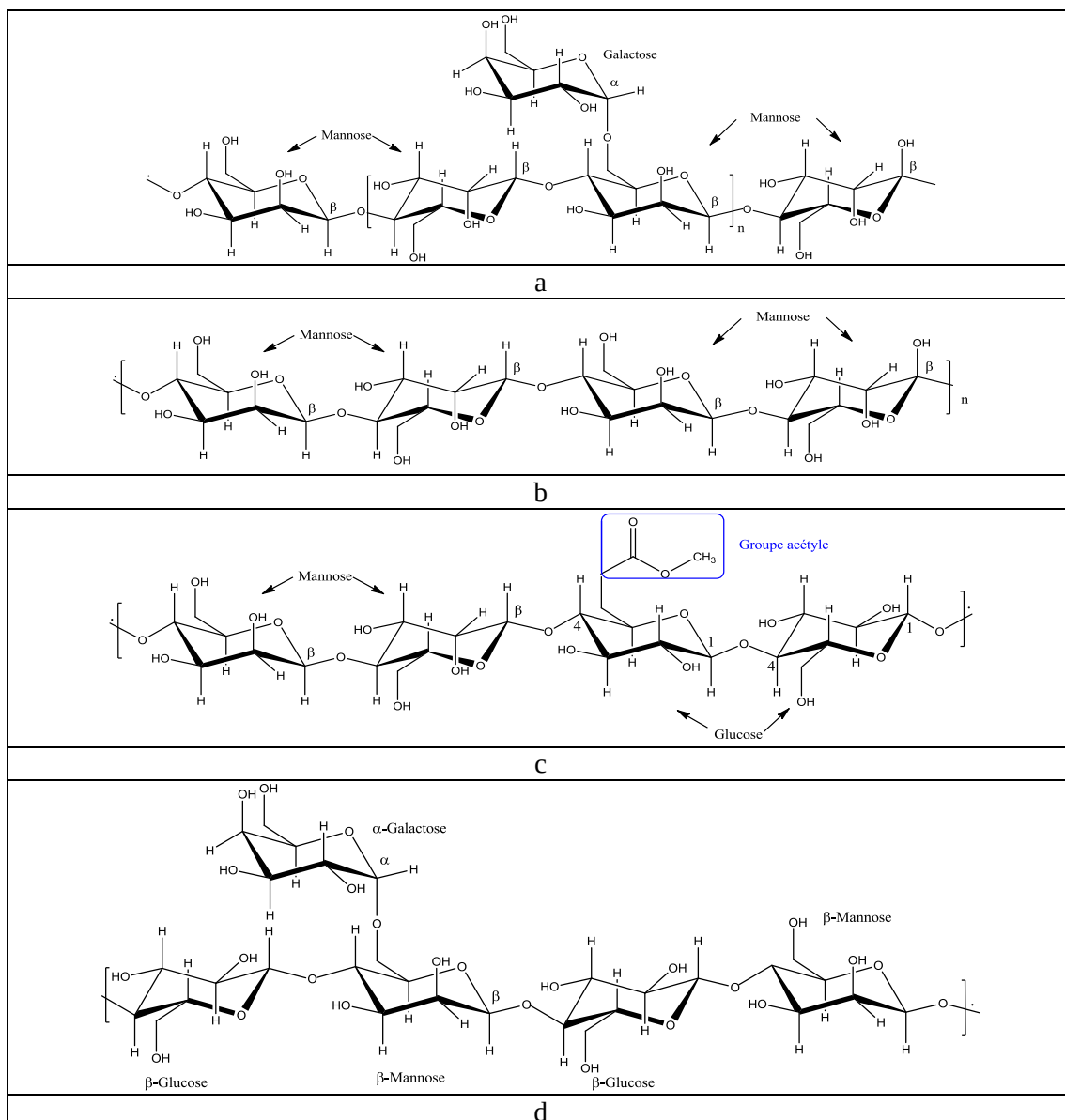


Figure I.12 : Structures moléculaires des sous familles des mannanes
a) Galactomannanes, b) Mannanes linéaires, c) Glucomannanes, d) Galactoglucomannanes



Figure I.13 : Micrographies optiques montrant des coupes transversales de graines de dattes colorées dans le réactif de Mirande
a) partie lignifiée en vert, tissus cellulodiques en rose-rouge, b) épaisses parois cellulaires cellulodiques entourant la lumière [82]

V.3. Principales utilisations et valorisations des graines de dattes

Les graines des dattes se prêtent à de nombreuses valorisations compte tenu de leur composition présentée précédemment. En effet, les graines des dattes sont riches en substances nutritives (protéines, graisses et huile), en fibres alimentaires, en composés bioactifs et en polyphénols. Nous donnons dans les paragraphes qui suivent quelques applications des graines de dattes.

V.3.1. Alimentation animale

La poudre des graines de dattes a été utilisée pour la première fois par Ali et coll. [87] pour les vaches laitières. Ensuite, elle a été appliquée, aux volailles [88], aux cochons [89], aux moutons [90], aux chameaux et aux poissons [91]. D'autres auteurs [92,93] ont signalé des effets semblables des graines et des pulpes de dattes dans l'alimentation des poissons et des animaux laitiers. Chez les ruminants, les graines de dattes favorisent la production laitière [93].

L'apport des graines de dattes dans l'alimentation animale vise à augmenter le taux de croissance chez les animaux en améliorant leur digestibilité et leur valeur nutritive. Ils pourraient alors fournir une alternative aux céréales [94] et réduire la pollution de l'environnement en diminuant les déchets agricoles. En effet, la valeur fourragère d'un kilogramme de graines de dattes est équivalente à celle du kilogramme d'orge. Les graines sont utilisées soit sous forme de poudre ou trempées dans l'eau pendant plusieurs jours.

Il a été également montré que la poudre des graines de dattes a une action sur la reproduction par l'augmentation des œstrogènes [94,95] et /ou testostérone [94, 96] dans le plasma et la protection contre l'hépatotoxicité subséquente dans le foie chez les rats [97]. Comparées au café et à l'orge, les graines des dattes renferment une faible quantité de nickel toxique.

V.3.2. Alimentation humaine

V.3.2.1. Alternative au son de blé

Les fibres des graines de dattes pourraient être utilisées comme alternative au son de blé [63]. La valeur nutritive des graines de dattes repose sur leur teneur en fibres alimentaires, ce qui les rend appropriées pour la préparation des aliments à base de fibres, tels que le pain, les biscuits, les gâteaux et les compléments alimentaires [63, 98]. Toutefois, les pains à base des graines de dattes ne sont pas très appétissants en

termes de couleur, saveur, odeur que les pains à base de son de blé.

Notons que les graines de dattes finement broyées ont une teneur en fibres alimentaires totales de 71%, tandis que la fraction grossièrement moulue en contient 80%.

V.3.2.2. Production de la mayonnaise

L'huile des graines de dattes possède des caractéristiques qui la distingue des autres huiles végétales et une composition unique en acides gras et tocophérols. D'ailleurs, l'huile des graines de dattes est récemment utilisée dans la fabrication de la mayonnaise [99]. Les caractéristiques sensorielles (caractères lisse et onctueux) de la mayonnaise contenant de l'huile des graines de dattes sont supérieures à celles de la mayonnaise fabriquée à partir de l'huile de maïs. Toutefois, sa sécurité doit être testée avant son utilisation pour la consommation humaine [100] et son emploi reste limité par rapport aux huiles végétales [101, 102].

V.3.2.3. Friture et cuisson

Le test de Rancimat accéléré révèle que l'huile des graines de dattes pourrait résister à la chaleur du raffinage, de la friture et de la cuisson [68].

Des procédures appropriées de conditionnement et de broyage des graines de dattes doivent être appliquées afin d'éviter l'oxydation ou ce qui est communément appelé rancissement de l'huile [103, 104]. D'ailleurs, la stabilité de l'huile à l'oxydation assure sa conservation sur une longue durée et reflète par conséquent sa qualité [60, 68, 69]. La stabilité à l'oxydation de l'huile des graines de dattes est beaucoup plus élevée que celle de la plupart des huiles végétales [68].

V.3.2.4. Boisson alternative

Les GD torréfiées peuvent produire une boisson sans caféine qui offre une alternative au café, lorsque la caféine est une préoccupation. Notons que la peau blanche des graines doit être enlevée avant la torréfaction puisqu'elle pourrait former une mousse dans la boisson. Cependant, la peau blanche pourrait servir comme agent moussant naturel dans d'autres produits alimentaires.

Les graines de dattes sont commercialisées comme succédané du café sous forme de poudre torréfiée. Cette dernière est produite par des usines notamment aux Emirats Arabes Unis et en Arabie Saoudite [61] et commercialisée soit brute soit mélangée au café [56]. Au Maroc, des épices comme la cannelle et le gingembre sont additionnées au café des graines des dattes produit par quelques coopératives [4] notamment à

Tafilalet et à Guelmim. Mais les épices ne sont pas appréciées par certains consommateurs qui estiment qu'ils dénaturent les qualités gustatives du café.

V.3.3. Préparation de compost

Khiyami et coll. [105] ont testé un compost composé de 70 % de déchets de palmiers dattiers et graines de dattes et 30 % de résidus de crevettes et de coquilles de crabes. Ce mélange nécessite environ 13 semaines de maturation pour devenir un bon engrais. Le contenu en humidité du produit du compost final est de 57,1 g/100kg de compost avec un pH de 7,9. La matière organique est de 891,0 g/kg de matière sèche avec des quantités importantes de calcium (2,2 g/kg), phosphore (0,82 g/kg), potassium (14,3 g/kg) et sodium (1,3 g/kg) [105, 106].

V.3.4. Production de biogaz

A notre connaissance, Al-Turki et coll. [107] sont les seuls à avoir produit du biogaz à partir des graines des dattes mélangées aux excréments de bovins.

V.3.5. Purification de l'eau

Les graines de dattes, leur charbon actif et leur cendre pourraient servir à la purification des eaux.

La poudre des graines de dattes brutes a démontré sa capacité à éliminer le phénol, le *p*-nitrophénol [108] et les colorants (bleu de méthylène par exemple) [109] des eaux usées. Le degré d'élimination dépend des conditions opératoires.

Les charbons actifs des graines de dattes, préparés par différentes méthodes ont montré une bonne capacité à éliminer différents types de polluants à savoir l'iode, le phénol [110], les métaux lourds, les colorants, les composés phénoliques et les pesticides.

D'autre part, certains auteurs [111, 112] ont montré que les cendres des graines de dattes possèdent une bonne rétention du bore et du phénol des eaux potables comparés aux cendres du pin et aux coagulants.

V.3.6. Propriétés médicinales et thérapeutiques

Les graines des dattes contiennent des polyphénols ce qui leur confèrent des propriétés anti-oxydantes (source d'antioxydant).

Ishrud et coll. [64] ont montré que les glucomannanes des graines de dattes contribuent à normaliser la glycémie, soulager le stress du pancréas et réguler les anomalies de la

glycémie comme l'hypoglycémie.

Quant aux acides aminés et aux hormones contenus dans les GD, ils pourraient aider à améliorer la mémoire [113] et à réduire les effets secondaires de certains médicaments tel que le méthylprednisolone prescrit pour certaines allergies, arthrite, lupus et colite ulcéreuse. En effet, l'administration chronique par voie orale de méthylprednisolone entraîne la diminution de neurotransmetteurs dans le cerveau (noradrénaline, NE, la dopamine, DA et gamma amino butyrique acide, GABA).

Les fibres des graines des dattes pourraient réduire les lipoprotéines de faible densité, la tension artérielle, la glycémie et améliorer la résistance à l'insuline chez les personnes pré-diabétiques et les diabétiques de type 2. Elles permettent en plus d'améliorer la régularité intestinale et la santé gastro-intestinale [114].

La boisson des GD torréfiées contribue à réduire la tension artérielle, à favoriser la relaxation intestinale et utérine [57]. La boisson pourrait être également utilisée dans le traitement du calcul rénal, de la toux, de l'asthme bronchique, de l'hyperactivité et de la faiblesse de la mémoire [57].

V.3.6.1. Agent antimicrobien

L'extrait alcoolique des GD est doté d'une activité antimicrobienne contre la *Klebsiella pneumonia*, l'*Escherichia coli* [115], le *Staphylococcus aureus*, la *Proteus vulgaris* et la *Bacillus subtilis* [116]. Comparé aux antibiotiques, l'extrait alcoolique est plus efficace pour inhiber la croissance des bactéries. Ces dernières présentent de ce fait une faible résistance à l'action de l'extrait alcoolique [115, 117].

V.3.6.2. Source d'antioxydants

Les GD contiennent des taux élevés en composés phénoliques, 21 à 62 mg équivalents d'acide gallique /100 g GD, et en antioxydants, 580 à 929 mL Trolox équivalents/g GD [56, 117]. Les composés phénoliques et les anti-oxydants des GD ont des actions comparables respectivement à celles de l'acide gallique et du Trolox considérés comme références. Les extraits phénoliques ont prouvé leur efficacité dans le traitement du cancer du colon chez les rats [118]. Les extraits phénoliques sont utilisés dans les industries pharmaceutique et agro-alimentaire.

V.3.7. Propriétés cosmétiques et dermatologiques

L'emploi des huiles végétales dans les produits cosmétiques et les autres produits de soins personnels repose sur leur composition en acides gras [65, 119] plus précisément en acide linoléique. Ce dernier est largement utilisé car il aide à guérir les dermatoses, les brûlures de soleil et traite efficacement l'acné vulgaire.

La teneur élevée en acide oléique de l'huile des graines de dattes améliorerait la pénétration de certains médicaments à usage externe [120].

D'autre part, l'huile des graines de dattes a démontré des propriétés protectrices à l'égard des rayons UV responsables des dommages cellulaires de la peau. En effet, l'huile des GD a une haute absorbance dans la gamme des rayons ultraviolets (UV)-C (100-290 nm) et UV-B (290-320 nm) [99, 121]. Cette propriété serait intéressante à étudier pour un éventuel emploi dans les crèmes solaires. Le niveau de protection mesuré est comparable à celui du dioxyde de titane. Par ailleurs, les propriétés anti-âges de la crème à base de l'huile extraite des graines de dattes ont été observées *in vivo* et semble réduire les rides de la peau [122].

L'huile de graines de dattes aurait aussi un effet réparateur sur la peau du fait de sa richesse en antioxydant [123-126].

VI. Conclusion

Nous avons proposé, dans ce chapitre, les problèmes associés au secteur phoenicicole et les moyens mis en œuvre pour y remédier dans le cadre du Plan Maroc Vert, les principales zones où sont implantées les palmerais au Maroc et la production nationale des dattes. Nous avons également présenté une description du palmier dattier, de son fruit la datte et des graines de dattes ainsi que la composition et les principales valorisations des graines de dattes.

Au Maroc et grâce au PMV, les palmeraies couvrent actuellement une superficie d'environ 50 000 ha. Ceci représente 4,8 % du patrimoine phoenicicole mondial et classe le royaume au 3^{ème} rang au niveau des pays du Maghreb et à la 7^{ème} place au niveau mondial. Les palmerais marocaines sont implantées principalement à Drâa, Tafilalet et Tata. Depuis le lancement du PMV et du Contrat Programme, la production nationale des dattes atteint en moyenne 110.000 tonnes, ce qui classe le Maroc 4^{ème} au niveau des pays du Maghreb et 11^{ème} au niveau mondial. Les régions d'Ouarzazate et d'Errachidia contribuent à elles seules à environ 90 % de la production nationale des dattes. Cette dernière devrait, selon les attentes du CP, atteindre 160 tonnes en 2020 pour répondre à une grande partie de la demande nationale et internationale.

Les palmiers sont des plantes, l'aspect de leur stipe, rappelant le tronc des arbres, est en fait composé de fibres végétales des anciennes palmes. Le palmier est une plante dioïque à pieds mâles et femelles séparés, autrement dit, leurs inflorescences respectives sont de ce fait aussi séparées. Pour assurer une bonne production, la pollinisation est faite artificiellement, les inflorescences mâles étant mises manuellement à la disposition des inflorescences femelles, et c'est la plante femelle qui porte et donne des fruits. Ces derniers passent par plusieurs stades avant d'arriver à maturité et leur qualité est tributaire, entre autres, des conditions climatiques et hydriques. Les fruits du palmier dattier, les dattes, sont constitués d'une partie comestible charnue dite chair ou pulpe et d'une partie non comestible de consistance dure, appelée graine. A maturité, les dattes peuvent être dégustées telles quelles ou sous forme de jus, de sirop ou encore de confiture. La graine de dattes a une forme allongée et une grosseur variable. Sa proportion varie de 7 à 30 % en masse de la datte. Les graines de dattes renferment des composants extractibles et sont riches en substances nutritives (protéines, graisses et huile), fibres alimentaires, antioxydants et polyphénols.

Les graines peuvent être utilisées à des fins alimentaires, médicinales, dans la purification de l'eau et comme source de composés bioactifs. Les industries pharmaceutique et agro-alimentaire puisent de nombreux composés des GD notamment phénoliques.

Au Maroc, les graines de dattes sont souvent considérées comme des déchets et sont généralement orientées vers l'alimentation animale et depuis peu valorisées en café par torréfaction. Mis à part la torréfaction artisanale à petite échelle au niveau des coopératives, les technologies de valorisation des sous-produits issus de transformations des dattes sont presque inexistantes au Maroc. Pourtant, certaines de ces technologies sont très simples et ne nécessitent pas des investissements importants et d'autres existantes pourraient être adaptées à la torréfaction des GD.

Nous abordons dans la suite l'analyse, la quantification et l'identification des composantes de la paroi cellulaire des GD par différentes techniques.

Chapitre II

Paroi cellulaire végétale

Analyses, identifications et quantifications de ses composantes

Caractérisations des graines des dattes de la variété *Boufagous*

I. Introduction

La paroi cellulaire végétale est composée, d'eau, de glucides, de matières minérales, de protéines et de lipides. Pour toute substance présentant un intérêt pour une application, il est impératif de maîtriser son extraction ou son isolation de la source pour développer la technologie adéquate. Cela nécessite au préalable, d'analyser, de quantifier, et d'identifier les composantes de la paroi cellulaire végétale, ce à quoi s'intéressent de nombreux travaux de la littérature par différentes techniques [127]. Certaines de ces techniques permettent d'analyser ces composantes *in-situ* de la paroi cellulaire et d'autres *ex-situ* de celle-ci. Toutes ces techniques feront l'objet de la première partie de ce chapitre. La seconde sera réservée à la caractérisation des graines de la variété *Boufagous* par quelques approches analytiques *in-situ* et *ex-situ*.

II. Partie bibliographique

II.1. Analyses in-situ des constituants de la paroi cellulaire végétale

Il s'agit d'exploration des constituants dans leur milieu naturel autrement dit au sein de la paroi. Ces constituants sont observés, compte tenu de leur dimension, par microscopie. Les équipements les plus utilisés dans l'étude de la structure et l'identification des végétaux sont les microscopes optiques, confocal, électroniques à balayage et à transmission et les microscopes couplés à l'EDX, IR et Raman [128-135]. Le microscope optique fonctionne simplement en lumière blanche, en contraste de phase et en filtrant la lumière blanche [128, 129, 135]. Les structures sont observées avec ou sans coloration dans le premier cas, et sans coloration dans les deux autres cas. Ces techniques ont des limites liées à la faible profondeur de champ de l'image. Cet inconvénient est évité par le microscope confocal [128], technique de microscopie optique, basé sur la microscopie à fluorescence. La lumière blanche est remplacée par un laser qui permet de visualiser différentes profondeurs. La limite d'observation en microscope optique étant de 0,25 μm , le recours aux microscopes à balayage et à transmission s'avère indispensable pour des analyses à l'échelle du nm, la lumière ou les photons étant remplacés par les électrons [130]. Dans le premier, les électrons balayent la surface et sont détectés en rebondissant à la surface, dans le second ils sont soit arrêtés soit transmis à travers l'échantillon. Ainsi, le MEB permet de visualiser la surface et la forme de l'échantillon préalablement recouvert d'une couche de métal pour le rendre conducteur. Quant au MET, permettant d'observer l'ultrastructure de

l'échantillon finement coupé, l'image présente des zones claires et sombres relatives respectivement aux électrons transmis et arrêtés. Les zones claires sont interprétées sans structure. Le microscope MEB-EDX associe l'imagerie à la composition locale en éléments minéraux de la zone observée alors que la microscopie FTIR joint à l'imagerie le spectre local de la partie analysée [132-134].

Les analyses microscopiques nécessitent au préalable la préparation des échantillons mais nous ne présentons que celles relatives aux colorations, aux marquages et aux immuno-marquages qui améliorent l'observation microscopique. Les colorations sont faites par des colorants, les marquages par des substances chimiques et les immuno-marquages par des anticorps. Il s'agit dans ce dernier cas d'enzyme, de radio-isotope, du fluorochrome déposés sur des supports comme les membranes (Dot-blots) [136], les plaques de silice [137] ou différentes micro-plaques ELISA ou RIA [138, 139]. En cytochimie, la coloration met en évidence un constituant biochimique à l'intérieur de la cellule alors qu'en histochimie, c'est un élément défini d'un tissu (lipides, glucides, ...) qui est mis en exergue.

Nous donnons sur la figure II.1 quelques illustrations de certains végétaux par les différents équipements d'observation et dans des conditions de préparation précitées. Le tableau II.1 regroupe des tests histochimiques employés pour l'identification et la caractérisation des constituants des parois cellulaires végétales.

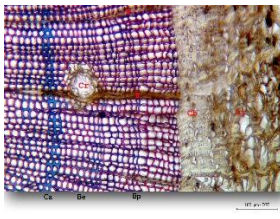
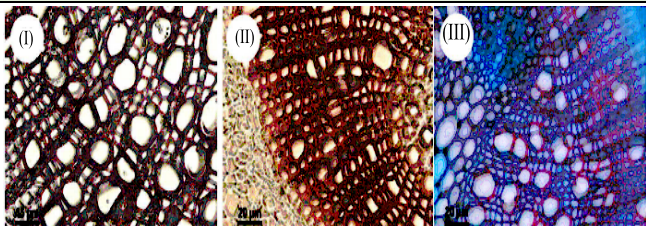
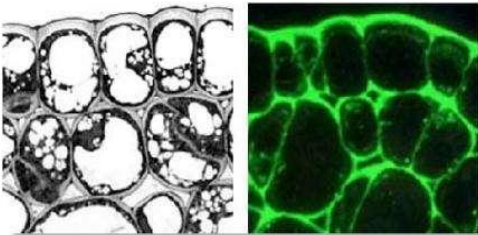
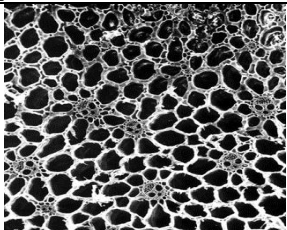
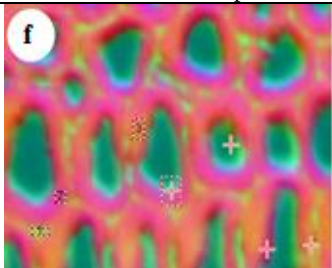
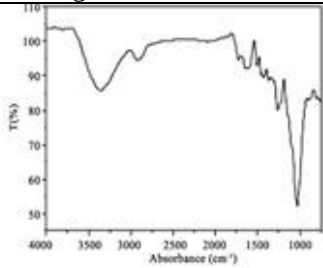
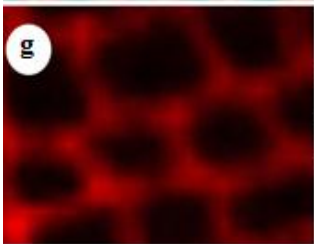
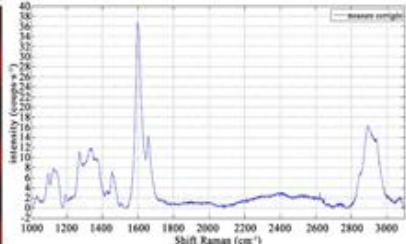
Technique d'observation	Type/but	Illustrations	
Microscopie photonique : Microscope confocal ou microscopie à fluorescence	Anatomie et histochimie		
		a	b
		a : coupe de cambium (Cb), lignine, b : bois de peuplier : I et II lignine, III cellulose et lignine [127]	
	Immunocytochimie		
		c : jeune tige de soja, à gauche, sans marquage. à droite, marquage immuno-cytochimie par anticorps dirigés contre des pectines et marquées par fluorescéine pour les localiser avec précision	
Microscope électronique	Morphologie sub-microscopique		
		d	e
		Tige de papyrus : (d) Vue en microscopie électronique à balayage (MEB) (e) Vue au microscopie électronique à transmission (MET) Cellule remplie de volumineux grains d'amidon	
Micro-Spectroscopies IR et Raman			
		f	
			
		g	
		Bois de Douglas : (f) Microscopie IR, (g) Microscopie Raman [127]	

Figure II.1 : Illustrations microscopiques de quelques végétaux

Tableau II.1 : Exemples de tests histochimiques

Composante	Test histochimique	Coloration produite	Réf
Lignine	Acide phloroglucinole	-	[140]
	Réactif de Maïle	Marron	[141]
	Acriflavine	-	[142]
	Fuchsin basique	-	[143]
	Sulfate de berbérine	-	[144]
	Vert carmino de Mirande	Vert	[82]
	Phloroglucine	mauve	[145]
	Safranine	Fluorescence vert / jaune ou rouge / orange	[146]
Polysaccharides	Acide périodique-Schiff (PAS)	Couleur magenta	[147]
Cellulose	Chlorure de zinc et d'iode	-	[145]
	Calcofluor blanc MR2	Bleu pâle	[148]
	Bleu d'alcan	-	[149]
	Carmin vert de Mirande	Rouge-rose	[82]
Pectines	Ruthénium rouge	Rose	[145]
	Coriphosphine	Orange	[150]
Composés phénoliques	Trichlorure ferrique	-	[145]
	Bleu de toluidine	Vert	[151]
Tannins	<i>p</i> -diméthyl-amino-cinnamaldéhyde (DMACA)	Bleu	[152]
Amidon	Solution d'iode de Lugol	-	[145]
Protéines	Xylidine Ponceau	Rouge	[153]
Lipides	Noir de soudan B	Bleu foncé	[145]
Lipides (acide et neutre)	Sulfate bleu du Nil	Rose	[154]
Lipides insaturés	Tétroxyde d'osmium	Marron	[155]

II.2. Analyses ex-situ des composantes de la paroi cellulaire

L'analyse *ex-situ* des composantes de la paroi cellulaire nécessite au préalable leur dissociation, déstructuration ou désorganisation les unes des autres [127]. Ces réactions, consistant en une rupture de liaison entre les polymères, peuvent être effectuées par voies chimique, enzymatique, physique ou par la combinaison de deux ou trois de celles-ci. La désorganisation des composantes de la paroi cellulaire végétale dépend essentiellement du nombre et du type de liaisons (covalente, hydrogène, ionique, liaison électrostatique). A quelques exceptions près, l'isolement du polymère, ou plus précisément l'enrichissement en polymère dans les fractions extraites est habituellement effectué par des méthodes chimiques et/ ou enzymatiques, qui purifient spécifiquement une famille de macromolécules de la paroi cellulaire [127]. Ces méthodes, en plus d'altérer la structure native du polymère extrait et d'être polluantes, elles ne conduisent pas forcément à un polymère pur. Pour pallier ces inconvénients, la tendance actuelle est l'extraction par liquide ionique qualifié de 'solvant vert' [127, 156, 157]. Cette

dernière permet en effet d'extraire un polymère avec un degré élevé de pureté et ne nécessite pas de purification post extraction. Cette méthode présente également un atout majeur dans la mesure où elle n'est pas polluante [127].

Une fois isolés ou extraits, les composants de la paroi cellulaire sont postérieurement soumis à l'identification et à la quantification. Ces dernières reposent essentiellement sur les techniques immunologiques et chromatographiques.

Actuellement, il n'y a pas de méthode de dosage permettant une quantification globale ou un fractionnement précis des différentes composantes de la paroi cellulaire végétale compte tenu de leur diversité. Il existe néanmoins des méthodes pour quantifier certaines classes avec une précision qui reste tout de même relative. Les différentes approches pour l'extraction partielle des composantes de la paroi cellulaire sont décrites dans ce qui suit.

II.2.1. Les polysaccharides de la paroi végétale

Les polysaccharides constitutifs de la paroi végétale ou polysaccharides pariétaux sont les bio-polymères les plus abondants du règne végétal. Ces bio-polymères sont composés de monosaccharides. La combinaison de deux de ces derniers, de trois à tout au plus dix et environ deux cents conduit respectivement aux disaccharides, oligosaccharides et polysaccharides [127, 158]. Concernant les polysaccharides, la cellulose, les hémicelluloses et les pectines en sont les trois groupes principaux. Selon leur composition en monosaccharides, ils peuvent faire partie des *homopolysaccharides* ou *hétéropolysaccharides*. La cellulose fait partie des premiers, les hémicelluloses et les pectines des seconds [127, 159].

La cellulose est un polymère formé d'un maillon de cellobiose [160]. Ce dernier résulte de la liaison de deux unités β -D glucose [160]. Les fibrilles sont linéaires et se lient les unes aux autres par des liaisons hydrogène pour former des microfibrilles où sont alternées de zones cristallines et amorphes. La cellulose est la substance de renfort et de soutien des parois.

Les hémicelluloses sont des macromolécules matricielles qui lient les microfibrilles de cellulose entre elles [161]. Les hémicelluloses ont des structures linéaires ramifiées, celles de la paroi primaire diffèrent de celles de la paroi secondaire [162]. Il en est de même de celles des résineux et des feuillus [127, 163-167] (annexe 2).

Tout comme les hémicelluloses, les pectines sont des macromolécules matricielles. Des unités d'acide galacturonique liés en α -1,4 forment l'ossature des pectines. L'ossature

présente rupture où s'imbriquent des unités d' α -1,2 rhamnose. Sur ces unités se greffent latéralement des arabinanes des arabinogalactane et des galactanes [127, 168, 169].

Les méthodes d'extraction généralement employées pour extraire et séparer les polysaccharides, notamment la cellulose et les hémicelluloses, sont regroupées sur le tableau II.2. Après extraction, les fractions obtenues sont purifiées. L'identification consiste à analyser la composition en monosaccharides des fractions de polysaccharides dont la solubilisation s'impose. Les monosaccharides sont obtenus par hydrolyse enzymatique mais plus souvent par hydrolyse acide ou méthanolyse. Cette dernière est préférée en raison de son faible taux de dégradation des monosaccharides [170-175]. Les hydrolysats sont caractérisés tels quels et après dérivatisation notamment par acétylation respectivement par HPLC et par GC. Dans certains cas, les oligosaccharides peuvent être directement identifiés par détection ampérométrique par échange d'anions à haute performance (HPAE-PAD) et LC-MS [176]. La chromatographie sur couche mince (CCM) permet de séparer et d'estimer rapidement la teneur en mélanges mono- ou oligosaccharidiques [177]. Des méthodes immunologiques sont également appliquées à la biomasse végétale dissoute dans un liquide ionique pour obtenir sa composition oligosaccharides [178]. Leur immuno-marquage avant analyse facilite leur suivi par spectroscopie.

Tableau II.2 : Extraction des polysaccharides de la paroi végétale

Composante	Dissociation -isolation	Recommandations
Cellulose	Solvant: thio-urée /H ₂ O, NaOH/ urée, NaOH/CS ₂ , alcali/H ₂ O	Traitement préliminaire avec l'acide trifluoroacétique (TFA), pour l'hydrolyse des polymères non-cellulosiques [181].
	Sel dissous: LiSCN·2H ₂ O, LiClO ₄ ·3H ₂ O, N-éthylmorpholine-N-oxyde (NMMO), diméthyle sulfoxyde (DMSO)/ fluorure de tétrabutylammonium (TBAF), LiCl/1,3-diméthyl-2-imidazolidinone (DMI), LiCl / N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et LiCl/N,N-diméthylacétamide (DMAc) [179, 180].	
	Liquides ioniques : Acétate de 1-butyl-3-méthylimidazolium ([Bmim] Ac) [180].	
Hémicellulose	Solutions alcalines aqueuses : potassium, sodium, lithium, hydroxyde de calcium et le peroxyde d'hydrogène [182]	Pour minimiser la dégradation de l'hémicellulose, le borohydrure de sodium peut être ajouté [183].
	KOH : Hétéroxylanes [184], NaOH : Glucomannans [183], Borates : (Galacto) glucomannan [183]	l'ajout de borates forme des produits anioniques, ayant une solubilité plus élevée dans les solutions alcalines [183].
	Ethanol/H ₂ O dans des conditions acides et l'eau oxygénée en milieu alcalin [185].	-Délignification préliminaire [186]. -aucune dégradation significative ou oxydation des hémicelluloses après le post-traitement par le peroxyde alcalin
	Solvants neutres : diméthylsulfoxyde (DMSO) [187]	-
	l'eau ou l'éthanol : eau avec faible polarité sous pression et l'éthanol aqueux sous pression [188].	-
	L'hydrolyse partielle après traitement enzymatique : l'exohydrolases et l'endohydrolases [189]	Exohydrolases: libère des unités terminales monosaccharides de l'extrémité réductrice [190]. Endohydrolases: clivage des liaisons glycosidiques à des positions aléatoires ou spécifiques [190].
	Processus physiques : exposition à la vapeur ou traitement micro-ondes [191].	-
Pectines	- Eau froide [192], eau chaude [193], eau chaude acidifiée [194] - Agents chélateurs (pectines faiblement méthylestérifiées (faiblement liées)) Acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) [195], acide cyclohexanediamine tétraacétique (CDTA) [196], oxalate d'ammonium [197], carbonate de sodium [198] ou hexamétaphosphate de sodium [192]. -Pour avoir accès à une fraction de pectine fortement liée, le traitement par CDTA peut être associé à un traitement au carbonate de sodium (0,05 M) avec/ ou sans borohydrure de sodium, connu comme protecteur de la β-élimination des glucides [199]. - Approche enzymatique peut être utilisée pour la dépectination soit pour purifier des pectines non modifiées, soit pour obtenir des pectines dégradées (oligosaccharides, homogalacturonanes déestérifiés ...), en fonction de l'activité des enzymes.	

II.2.2. Les polyphénols

Les composés phénoliques ou polyphénols, sont des métabolites secondaires présents chez toutes les plantes [200]. Ils résultent bio génétiquement de deux voies de synthèses principales, shikimate et acétate [201]. Ce sont des composés organiques possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques, auxquels sont directement liés un ou plusieurs groupements hydroxyles libres ou engagés dans une fonction ester, éther ou hétéroside [202]. Le composé le plus simple est le phénol, les tanins condensés sont les plus complexes. Il existe plusieurs classifications des composés phénoliques, selon Calabrese [203], les polyphénols sont classés en acides benzoïques [204] et cinnamiques [204, 205], en flavonoïdes [206] et en tanins hydrolysables et condensés [204] (tableau II.3). D'autres familles de polyphénols s'ajoutent à la classification de Calabrese (tableau II.4), notamment, les phlorotanins, les stilbène, les lignanes, les phytostérols et phytostanols et les saponines [207]. Les formes solubles, simples et peu polymérisées, se trouvent à l'intérieur de la cellule végétale et notamment dans la vacuole. Les formes insolubles, fortement polymérisées essentiellement les lignines, sont associées à la paroi cellulaire végétale et sont liées aux polysaccharides.

La fonction principale attribuée à ces composés chez les végétaux est la protection contre les pathogènes et les herbivores ainsi que la limitation des dommages dus aux radiations [117]. Ils sont aussi responsables des couleurs sombres et des saveurs astringentes [117].

La récupération et l'isolation des composés phénoliques bioactifs à partir des matières végétales, généralement solide à l'état brut, nécessitent un séchage ou de préférence une lyophilisation. Le séchage facilite non seulement le broyage mais aussi l'homogénéisation de la matière végétale et conséquemment l'optimisation de l'isolation du composé recherché [208].

L'extraction par solvant est la plus souvent utilisée. Elle consiste, dans un premier temps, à dissoudre les polyphénols dans un solvant généralement polaire non miscible avec l'eau et dans un second à l'évaporer. La phase organique qui en résulte, contenant les polyphénols, correspond au concret, très coloré, aromatique et insoluble dans l'alcool. Pour les organes riches en lipides la phase organique est débarrassée des pigments et des lipides par solvant (ex : dichlorométhane). Le tableau II.5 regroupe certains réactifs utilisés pour doser les composés phénoliques après leur extraction [209]. Pour ce qui est de la lignine, il n'y a pas de méthode permettant son dosage. Les principales méthodes de son extraction sont données dans le tableau II.6.

Tous les composés phénoliques absorbent en UV et certains d'entre eux, les anthocyanines, les flavonols, les chalcones, les auronos, les mélanines, entre autres, absorbent également dans le visible. Ils participent ainsi à la coloration des organes végétaux (fleurs, fruits...) et des produits qui en dérivent.

Avant l'introduction de la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), les séparations chromatographiques sur papier, sur couches minces ou sur colonnes étaient largement développées pour l'analyse des composés phénoliques, ainsi que les séparations par électrophorèse sur papier [210]. Les examens en fluorescence en UV et par plusieurs réactifs restent primordiaux [209].

La chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectroscopie UV (HPLC-UV) est la technique la plus performante et la plus récemment utilisée pour la séparation et le dosage des composés phénoliques [211].

Les séparations sont basées sur les polarités respectives des phases stationnaires utilisées, du solvant d'élution et des composés phénoliques concernés, en particulier leur degré d'hydroxylation, de glycosylation et de méthylation.

Les composés élués sont généralement repérés en sortie de colonne par leur absorption en lumière visible pour les anthocyanes (vers 520 nm) et en ultraviolet (280, 325 ou 360 nm) [204]. Pour tous les autres phénols, ils apparaissent alors sous forme de pics sur les chromatogrammes. La surface de chacun des pics est proportionnelle à la concentration du composé, qui est alors dosé à la longueur d'onde choisie pour l'analyse par référence à des composés témoins obtenus commercialement ou à partir d'analyses antérieures. Grâce aux progrès de l'informatique et de la microélectronique, les détecteurs dits à barrette de diode permettent d'obtenir simultanément des réponses pour toutes les longueurs d'onde du spectre, ce qui conduit à une première étape de caractérisation de chacun des composés séparés, en comparant leurs spectres d'absorption avec celui de témoins [204].

Tableau II.3 : Classification des principaux composés phénoliques selon Calabrese [46]

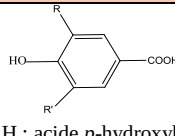
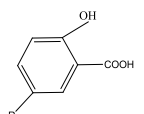
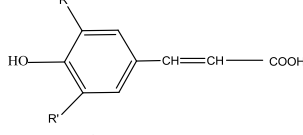
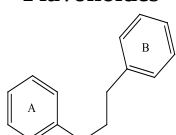
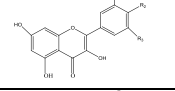
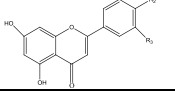
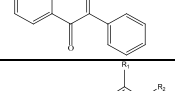
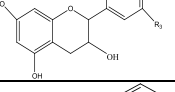
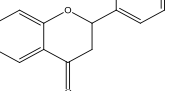
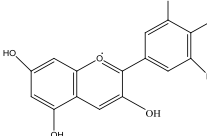
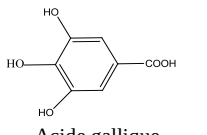
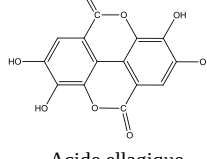
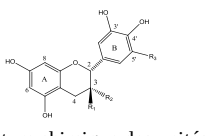
Polyphénols	Classification	Structure																						
Acides phénoliques	Acides benzoïques [204]	 (1)R = R' = H ; acide <i>p</i>-hydroxybenzoïque (2)R= OH, R' = H ; acide protocatéchique (3) R = OCH₃, R' = H ; acide vanillique (4) R = R' = OH ; acide gallique (5) R = R' = OCH₃ ; acide syringique	 (1') R = H ; acide salicylique (acide <i>o</i>-hydroxybenzoïque) (2') R = OH ; acide gentisique																					
	Acides cinnamiques [204, 205]	 (1) R = R' = H ; acide <i>p</i>-coumarique (2) R = OH, R' = H ; acide caféique (3) R = OCH₃, R' = H ; acide férulique (4) R = R' = OCH₃ ; acide sinapique																						
Flavonoïdes  Squelette de base des flavonoïdes [212]	Flavonols		R ₂ =OH, R ₁ = R ₃ =H, Kaempférol R ₁ =R ₂ =OH, R ₃ =H, Quercétine R ₁ =R ₂ =R ₃ =OH, Myricétine																					
	Flavones		R ₁ = H, R ₂ =OH, Apigénine R ₁ =R ₂ =OH, Lutéoline																					
	Isoflavones		-																					
	Flavanes		R ₁ = R ₂ =OH, R ₃ =H, Catéchines R ₁ =R ₂ = R ₃ =OH, Gallocatéchine																					
	Flavanones		-																					
	Anthocyanidines		R ₁ = R ₂ =H, Pélargonidine R ₁ = OH, R ₂ =H, Cyanidine R ₁ =R ₂ =OH, Délphinidine R ₁ =OCH ₃ , R ₂ =OH, Pétunidine R ₁ =R ₂ = OCH ₃ , Malydine																					
Tanins	Tanins hydrolysables	 Acide gallique  Acide ellagique Structures des monomères de base des tanins hydrolysables																						
	Tanins condensés	 Structure chimique des unités monomériques constitutives des tanins condensés [213]	<table><tr><th>Flavanol</th><th>R₃</th><th>R₁</th><th>R₂</th></tr><tr><td>(+)-catechine</td><td>H</td><td>OH</td><td>H</td></tr><tr><td>(-)-epicatechine</td><td>H</td><td>H</td><td>OH</td></tr><tr><td>(+)-Gallocatéchine</td><td>OH</td><td>OH</td><td>H</td></tr><tr><td>(-)-epigallocatéchine</td><td>OH</td><td>H</td><td>OH</td></tr></table>	Flavanol	R ₃	R ₁	R ₂	(+)-catechine	H	OH	H	(-)-epicatechine	H	H	OH	(+)-Gallocatéchine	OH	OH	H	(-)-epigallocatéchine	OH	H	OH	
Flavanol	R ₃	R ₁	R ₂																					
(+)-catechine	H	OH	H																					
(-)-epicatechine	H	H	OH																					
(+)-Gallocatéchine	OH	OH	H																					
(-)-epigallocatéchine	OH	H	OH																					

Tableau II.4 : Classification complémentaire des composés phénoliques selon Dacosta [207]

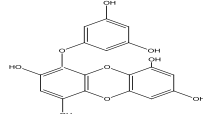
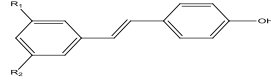
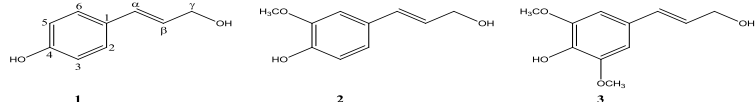
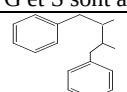
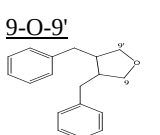
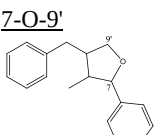
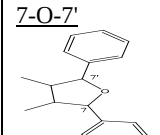
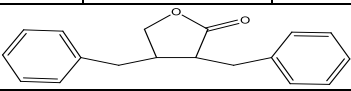
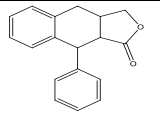
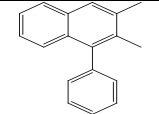
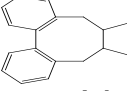
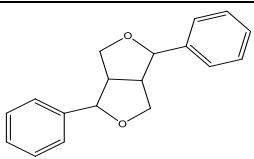
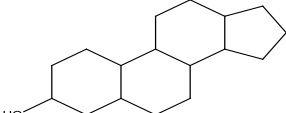
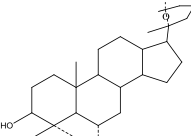
Classification		Structure	
Tanins	Phlorotanins (algues brunes)	 Molécule d'eckol, phlorotanin présent chez les espèces du genre Ecklonia.	
Stilbène [214]			$R_1 = \text{OCH}_3$, $R_2 = \text{OCH}_3$, Pterostilbène $R_1 = R_2 = \text{OH}$, Resvératrol $R_1 = \text{OGlc}$, $R_2 = \text{OH}$, Myricétine
Lignines Polymères contenant 3 unités monolignols			Les trois principaux monolignols : alcool <i>p</i> -coumarylique; (2) alcool coniférylique; (3) alcool sinapylique (la lignine des résineux est composée principalement d'unités G et H, alors que les unités G et S sont abondantes chez les feuillus et les graminées)
Lignanes Composés dont la molécule dérive de deux unités monolignols	Lignanes dibenzylbutanes	 Structure générale des lignanes dibenzylbutanes	
	Lignanes monofuraniques	  	Le macélignane : ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$) L'entérodol : ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$) Secoisolaricirésinol ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6$) Le dibenzylbutyrolactol ($\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_6$), un lignane monofuranique 9-O-9'. Le laricirésinol ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$), un lignane monofuranique 7-O-9'. La caloptine : ($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5$), un lignane monofuranique 7-O-7'.
	Les lignanes butyrolactones	 Entérolactone : ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$) Matairésinol ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$) L'Arctigénine ($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6$)	
	Aryltétralines et arylnaphtalènes	 Structure des aryltétralines	 Structure des arylnaphtalènes
	Les dibenzocyclooctanes	 Structure de base	
	Les lignanes furanofuraniques	 Structure générale des lignanes furanofuraniques	L'arboréol ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$), Le Gmélinol ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_7$) Gummadiol ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$), La sésamine ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$) Le pinorésinol ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$), dérive de deux molécules d'alcool coniférylique Gummadiol ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$), La sésamine ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$) Le pinorésinol ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$), dérive de deux molécules d'alcool coniférylique : La Gmélanone ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_7$)
Phytostérols et phytostanols		 Structure de base des stérols	- le β -sitostérol, qui possède à son extrémité un radical éthyle en position 24. - Le campesterol, qui possède à son extrémité un radical méthyle en position 24. - Le stigmastérol, dont la seule différence avec le β -sitostérol est une double liaison entre les positions 22 et 23.
Saponines		 Exemple de structure des saponines du ginseng [215]	$R = \text{H}$, Panaxadiol $R = \text{OH}$, Panaxatriol - Une partie hydrophile, formée d'un ou de plusieurs sucres - Une partie aglycone et lipophile (dite sapogénine), qui est soit un résidu de triterpène, soit un résidu de stéroïde.

Tableau II.5 : Méthodes de dosage des polyphénols

Polyphénols	Méthode de dosage		Observations/ Recommandations	Réf
Polyphénols totaux	Réactif de <i>Folin-Ciocalteu</i> (Formation d'un complexe molybdène-tungstène bleu)		-Autres composés réducteurs peuvent interférer (l'acide ascorbique). -Utiliser que sur des extraits suffisamment purifiés. -Réaliser des témoins négatifs.	[216]
Flavonoïdes	réaction à la cyanidine		coloration rose orangée, rose- violacée ou rouge révélant respectivement les flavones, les flavanones ou flavonones et flavanonols.	[204]
	l'oxydation par le trichlorure d'aluminium (AlCl ₃)		La quercétine est utilisée comme référence	[217]
Tannins condensés	méthode à la vanilline en milieu acide		Coloration rouge	[202]
	Butanol-HCl		-	[218]
	Précipitation par le formaldéhyde		-	
	Sels ferriques		précipités brun verdâtre	[202]
Tannins hydrolysables	Gallotannins	-L'iodate de potassium -La rhodanine	-Avec les sels ferriques, les tannins galliques et ellagiques donnent des colorations et des précipités bleu-noir. Les tannins galliques donnent une coloration rose avec l'iodate de potassium, l'acide gallique libre est coloré en orange par ce réactif - Les tannins ellagiques sont colorés par l'acide nitreux en milieu acétique, d'abord rose, ensuite au pourpre et enfin en bleu	[89,218]
	Ellagitannins	L'oxydation à l'acide nitreux NaNO ₂ /HCl		

Tableau II.6 : Méthodes d'extraction de la lignine

Classe	Extraction	Recommandations
Lignine	Méthodes d'acidolyse [219-222].	Les méthodes d'acidolyse sont assez rapides et permettent l'extraction d'une lignine de haute pureté mais elles conduisent à des modifications structurales de ce polymère [220].
	Méthodes enzymatiques : traitement avec les enzymes cellulolytiques pour l'hydrolyse des polysaccharides et la libération de la lignine [220, 223, 224].	lignines isolées contaminées par les glucides (12 %) [224]
	Traitement avec les enzymes cellulolytiques suivi d'acidolyse légère [220, 223].	Lignines contiennent moins d'impuretés que celles du processus enzymatique seul
	Protocole d'extraction séquentielle : dioxane doux, dioxane acide, DMSO et traitements alcalins [225].	Purification des hémicelluloses et lignines au même temps
	Liquides ioniques : [Bmim]Cl (Chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium) [226], [Amim]Cl (Chlorure de 1-allyl-3-méthylimidazolium) [227].	Dissolution de la biomasse et la régénération des fractions de lignine, de cellulose et hémicelluloses sans traitement préalable de purification.

II.2.3. Protéines et glycoprotéines

Les protéines sont constituées d'acides aminés (AA). Ces derniers sont des acides carboxyliques possédant un groupe fonctionnel amine. Les acides aminés sont très nombreux mais ne sont pas tous présents dans les protéines. Dès que 2 à 10 AA se relient, ils forment des peptides, de 10 à 55 des polypeptides et au-delà de 50 des protéines [228]. Les protéines pariétales sont soit labiles, soit faiblement ou fortement liées (figure II.2.a, b) [127]. Les protéines peuvent s'associer à une fraction glycosidique ou lipidique (figure II.2.c) [229, 230]. La fraction glycosidique (2 à 15 carbohydrates) est liée de manière covalente à une fonction hydroxyle et/ ou amide d'un acide aminé particulier, il s'agit alors de glycoprotéines ou de protéines glycosylées (figure II.3) [231-234]. La fraction glycosidique qui se lie aux protéines ou aux lipides de la membrane cellulaire est illustrée sur la figure II.2.c. La membrane cellulaire est riche en lipide et en protéines. Ces dernières sont périphériques, intégrales, intrinsèques, intégrées et transmembranaires (figure II.2.c) [230]. Les réseaux établis par les liaisons entre les protéines et les composants pariétaux limitent la souplesse des parois cellulaires. Précisons que la membrane cellulaire ou plasmique est recouverte par la paroi végétale. Cette dernière apporte à la cellule la rigidité dont elle a besoin pour être protégée contre les contraintes mécaniques.

L'extraction de chaque type de protéines nécessite des réactifs particuliers (figure II.4). L'extraction est suivie d'une précipitation.

La diversité des PPC requiert la combinaison de méthodes séparatives et analytiques. L'analyse PPC est classiquement réalisée par électrophorèse (1D et 2D-PAGE) suivie d'une identification par spectroscopie de masse essentiellement celle combinant une source d'ionisation laser assistée par une matrice MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation) et un analyseur à temps de vol TOF (Time-Of-Flight) [127, 230]. Comme les glycoprotéines sont mal séparées par 2D-PAGE, la CL couplée avec la SM / SM en *Tandem* est préférée [235].

Diverses techniques sont utilisées pour purifier les protéines et dans la majorité des cas la purification est effectuée par le système FPLC (*Fast Protein Liquid Chromatography*).

Les méthodes les plus communément connues pour le dosage des protéines sont le dosage par le bleu de *Coomassie* [236] et le réactif de Kjeldahl [70].

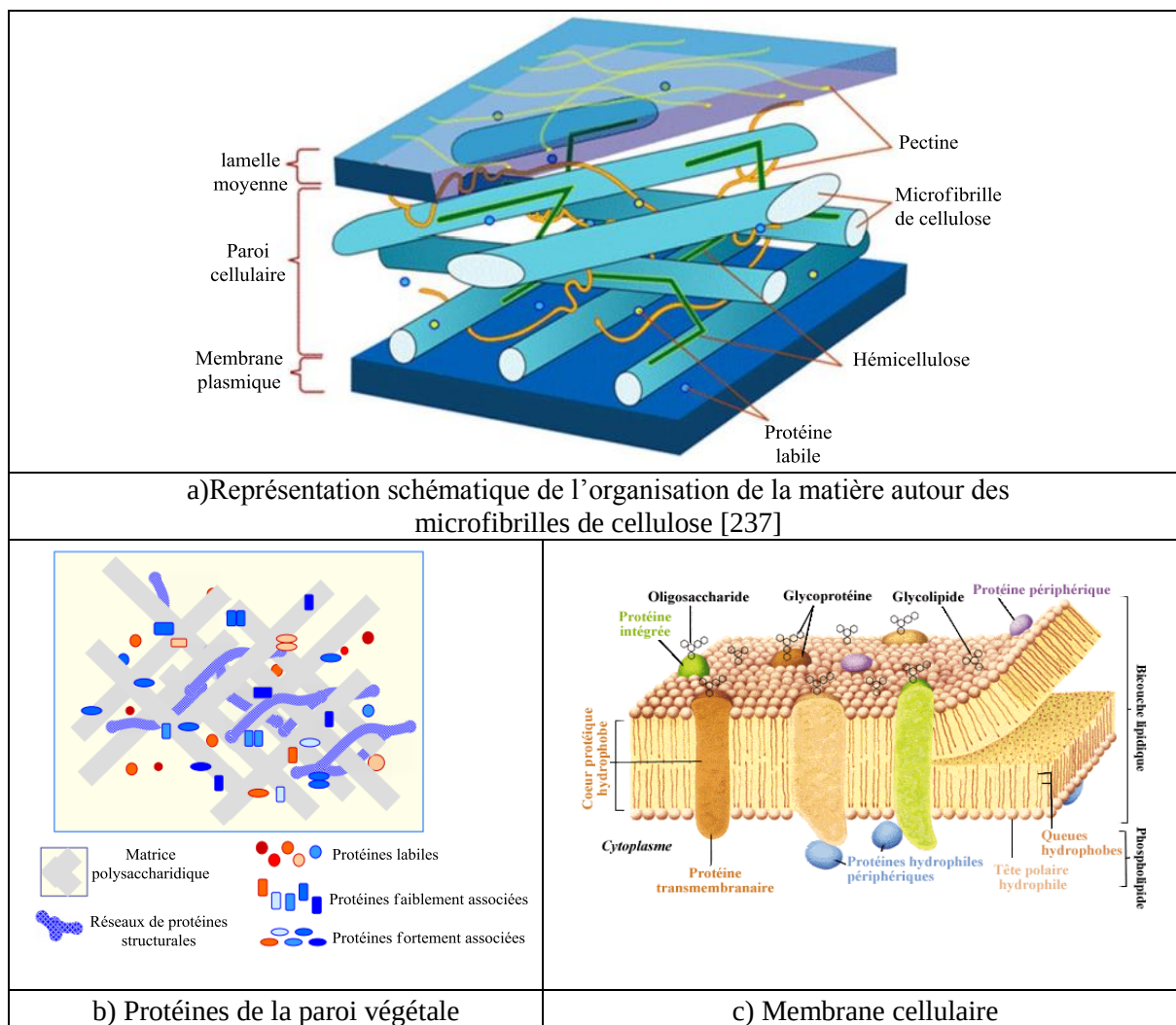


Figure II.2 : Protéines de la paroi et de la membrane cellulaire

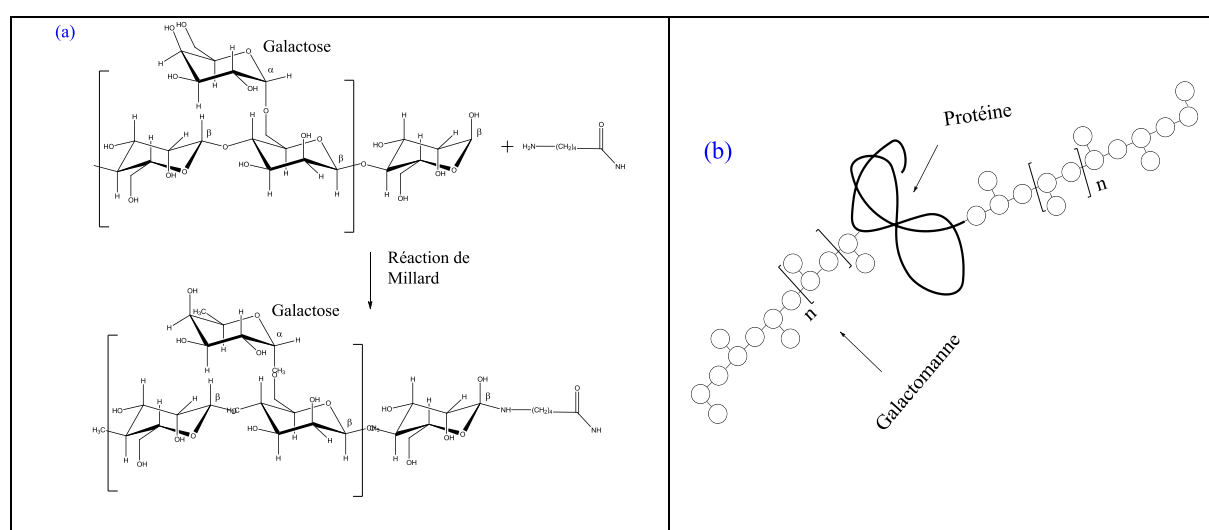


Figure II.3 : Mode de liaison des polysaccharides avec la protéine via la réaction de Maillard (a) et protéine-polysaccharide résultante (b) [238]

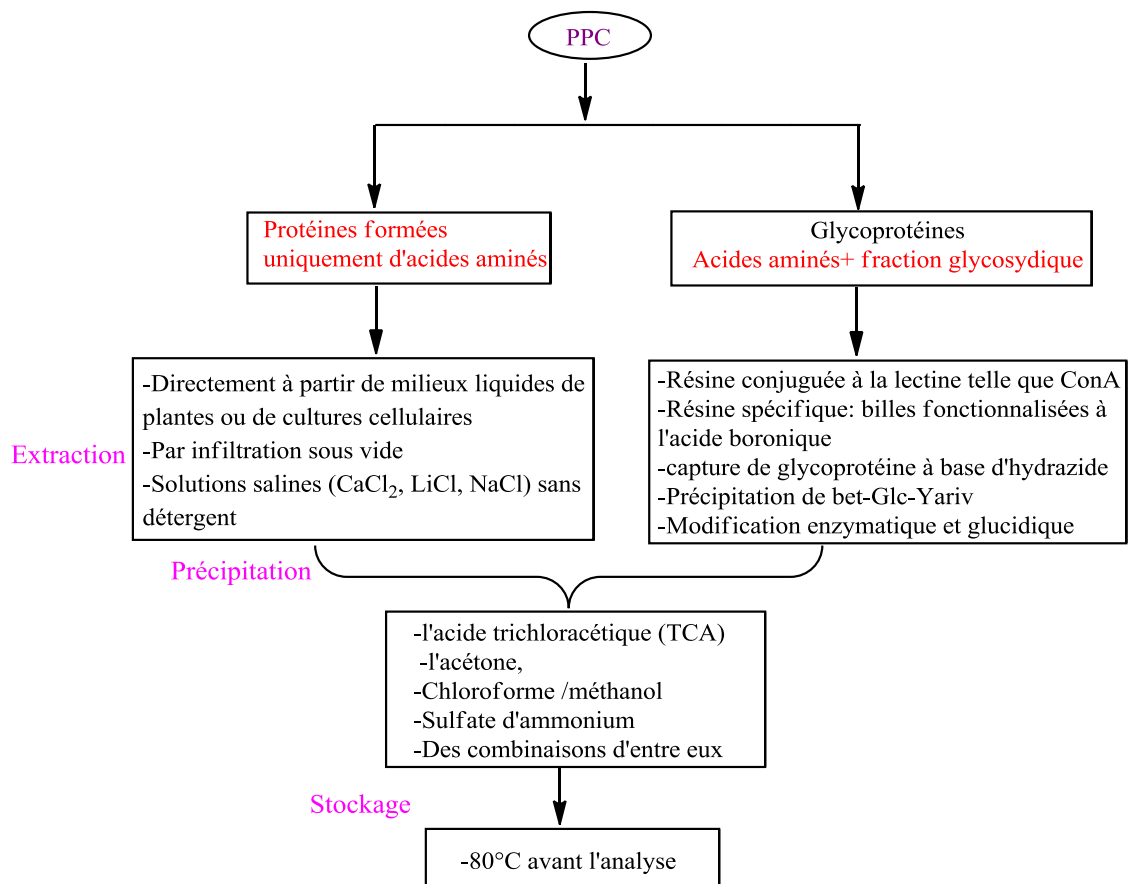


Figure II.4 : Extraction des protéines de la paroi cellulaire [127]

II.2.4. Lipides

Ce sont des composés biologiques de structures très hétérogènes mais qui possèdent en commun leur hydrophobie et leur solubilité dans des solvants organiques comme le chloroforme, le méthanol, le cyclohexane, l'éther de pétrole et le tétrachlorure de carbone. Ils peuvent être classés en tenant compte soit de leur structure, soit de leur fonction soit encore de leur charge. La synthèse de quelques travaux de la littérature nous a permis de proposer la classification illustrée sur la figure II.5. Précisons par ailleurs que le contenu des cellules végétales en lipide provient des membranes cellulaires (figure II.2.c). De plus, les lipides sont la principale réserve de carbone dans les graines végétales. Les liens lipides-protéines et lipides-polysaccharides (glycoprotéines) au niveau de la membrane cellulaire sont visibles sur la figure II.2.a du paragraphe précédent [230].

Les lipides peuvent être extraits par percolation à froid ou généralement par extraction à chaud au Soxhlet ou au Kumagawa [239-241]. La percolation à froid peut présenter un intérêt dans le cas d'une matière grasse particulièrement oxydable.

La séparation et l'identification des constituants de la fraction lipidique extraite peut se faire par chromatographie sur couche mince (CCM). Le principe consiste à déposer une quantité de lipide sur une couche de silice elle-même placée sur une couche d'aluminium et ensuite le solvant. Les composés qui ont une affinité avec le solvant vont migrer par diffusion et être séparés. L'observation des lipides sur CCM nécessite tout de même l'emploi de substances révélatrices. Il s'agit des vapeurs d'iode, du dichromate et de la ninhydrine [242, 243].

L'identification, la caractérisation structurale et la quantification nécessitent la chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à la spectroscopie de masse (MS). L'analyse de l'échantillon commence par CG où celui-ci peut être vaporisé par chauffage sans pour autant qu'il soit décomposé. A la sortie du GC, les diverses molécules sont séparées et pourront ensuite être identifiées par le détecteur du spectromètre de masse [243].

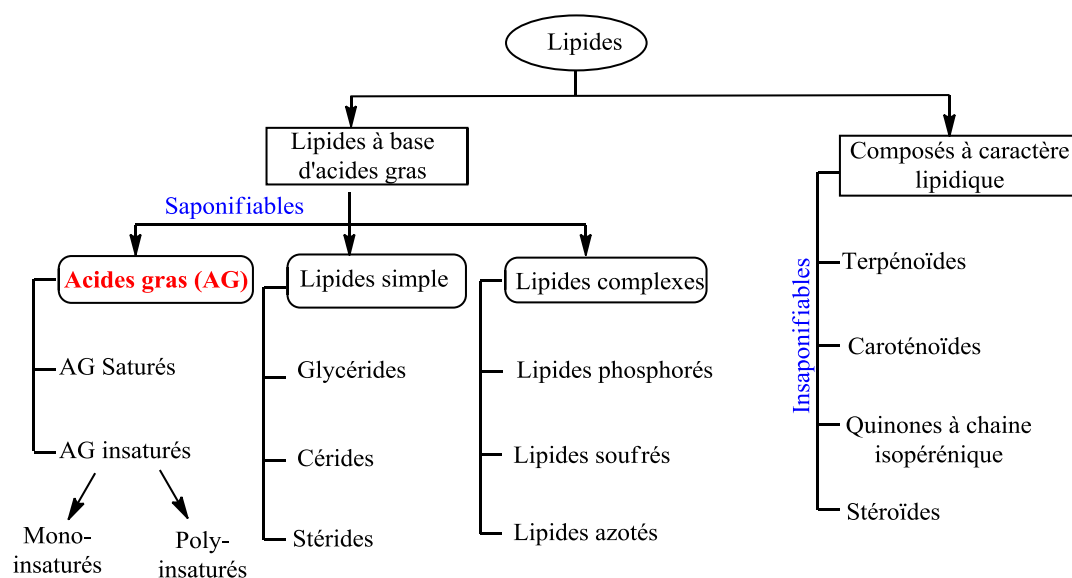


Figure II.5 : Classification des lipides

II.2.5. *Fibres des parois végétales*

Généralement, les fibres désignent les constituants des parois cellulaires végétales. Les fibres sont alors composées de polysaccharides, dans le cas présent, la cellulose, les hémicelluloses et les pectines. Ces constituants sont intimement liés à la lignine, aux protéines et aux lipides. La figure II.7 illustre des fibres en développement et des fibres matures. Ces dernières se distinguent des premières par une lignification avancée.

Le contenu en fibres est le plus souvent estimé par les méthodes gravimétriques basées sur une hydrolyse acide. Cette dernière est complétée éventuellement par une hydrolyse alcaline dans la méthode de WEENDE ou renforcée par l'addition de détergents dans la méthode de VAN SOEST [244].

La méthode de Weende solubilise de 30 à 100% de la cellulose, de 14 à 20% des pentosanes et de 16 à 50% de la lignine selon la matrice analysée. La méthode de Van-Soest et coll. [245], plus récente que la précédente, présente l'avantage d'estimer à partir d'un seul échantillon, plusieurs fractions fibreuses, telles que les hémicelluloses (NDF-ADF), la cellulose (ADF-ADL) et les lignines (ADL). La figure II.6 regroupe les différentes fractions fibreuses et les méthodes de dosage permettant leur estimation.

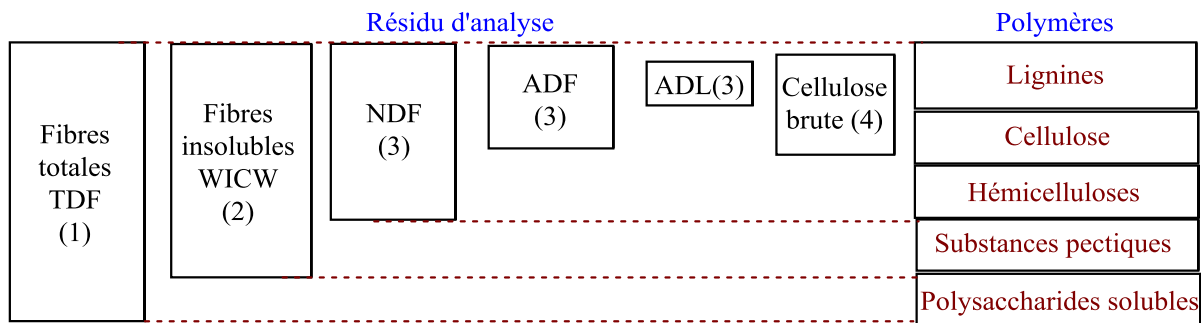


Figure II.6 : Méthodes gravimétriques de dosage des fibres et nature du résidu d’analyse [246]

- (1) TDF = total dietary fiber =fibres totales [247]
- (2) WICW = water insoluble cell-wall = fibres insolubles [248]
- (3) NDF = neutral detergent fiber, ADF = acid detergent fiber, ADL = acid detergent lignin [245]
- (4) Méthode de Weende

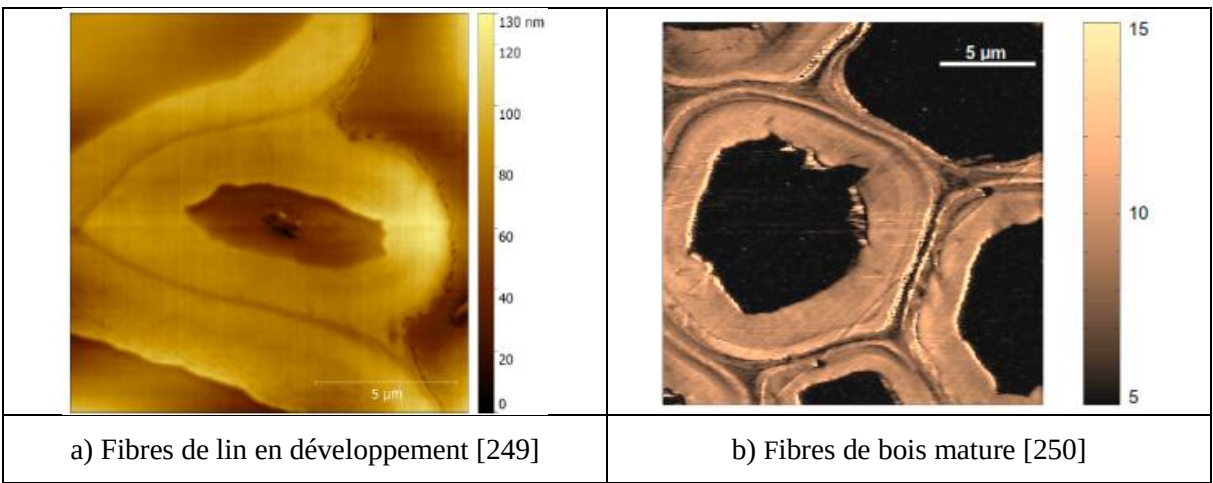


Figure II.7 : Image prise par Microscopie à Force Atomique (MFA)

III. Matériel et méthodes expérimentales

III.1. Présentation et analyses de la substance traitée

Il s'agit des graines de dattes (GD) de la variété *Boufegous* provenant de la région d'Errachidia. Les graines sont récupérées des dattes au stade *Tamr*. Les graines de dattes sont lavées à l'eau distillée puis séchées à l'étuve à 60°C pendant 24 heures. Elles sont ensuite broyées à l'aide d'un micro-broyeur puis tamisées, la granulométrie retenue dans ce travail est inférieure ou égale à 1 mm.

L'analyse approximative des graines de dattes est réalisée selon la norme AOAC (1995, 1997 et 2000) (Association of Official Analytical Chemist) [251-253]. Ainsi, la teneur en humidité a été estimée par gravimétrie en séchant les graines de dattes dans une étuve à 100°C pendant 24h. L'azote total a été déterminé par la méthode de Kjeldahl [251] dont la valeur est multipliée par facteur général 6,25 pour atteindre le contenu en protéines. La teneur en lipides est quantifiée par Soxhlet en présence de l'hexane pendant 6 heures à 70°C, le solvant étant éliminé postérieurement par distillation. La teneur en cendres est déterminée après calcination des graines dans un four à moufle à 525°C pendant 18h. Les matières sèches (MSé) et organiques (MOr), et la teneur en hydrates de carbone total sont estimées à partir des expressions ci-après :

$$\text{MSé} = 100 - \text{lipides} - \text{humidité}$$

$$\text{MOr} = 100 - \text{MM} \text{ (MM= matières minérales)}$$

$$\text{Hydrates de carbone} = 100 - \text{humidité} - \text{protéines} - \text{lipides (méthode de WEENDE)}$$

$$\% \text{ de lignine} = \text{MOr} - \text{Hydrates de carbone (méthode de WEENDE)}$$

III.2. Dosage liquide ionique

Les graines de dattes sont solubilisées dans le liquide ionique acétate 1-éthyl-3-méthylimidazole (EmimOAc) après 5 min d'activation aux micro-ondes sous une température maximale inférieure à 80°C et une puissance de 200W. Les polysaccharides solubilisés sont quantifiés via une réaction antigène-anticorps au travers d'un test immuno-enzymatique ELISA (Enzyme-linked immunosorbent assay). Le dosage par ELISA est couplé à une réaction catalysée par une enzyme qui libère un composant coloré suivi par une spectroscopie. Ce test est effectué par le Pr G. Costa du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, Université de Limoges, France.

III.3. Anatomie, histochimie et ultrastructure

Le test histochimique utilisé est la safranine qui est un colorant azoïque couramment utilisé pour colorer les tissus lignifiés comme le xylème (figure II.8). Ce test est pratiqué sur les graines de dattes préalablement trempées dans l'eau distillée bouillante pendant trois jours et découpées à l'aide d'un microtome dans le sens longitudinal. Les échantillons découpés sont trempés 30s dans la safranine. Ils sont ensuite rincés à l'eau distillée, puis plongés dans un bain d'alcool renouvelé après 30min, 15min, 5min et enfin dans un bain de xylène pendant 1h30 min. Les photos sont prises à l'aide d'un microscope optique (MO) LEICA DM500 au laboratoire de physiologie et biotechnologie végétales de la Faculté des Sciences de Rabat.

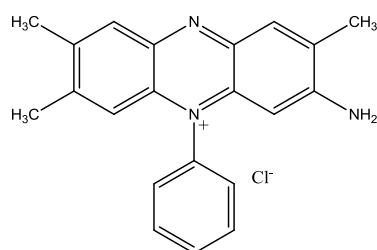


Figure II.8 : Formule chimique de la safranine

III.4. Spectroscopie d'impédance électrique (SIE)

La constante diélectrique (ϵ') et le facteur de perte diélectrique (ϵ'') d'échantillons des GDB ont été mesurés dans les conditions atmosphériques, dans une gamme de fréquence de 10 Hz à 1 MHz, où l'effet des électrodes est négligeable.(annexe 3) L'appareil utilisé à cet effet est le LCZ HP 4192A. L'échantillon est placé dans une paire de plaques métalliques circulaires en cuivre d'un diamètre de 20 mm. Les mesures sont effectuées dans le sens longitudinal de l'échantillon. L'humidité de ce dernier est à 17,25% à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Aucun gel n'a été utilisé entre les électrodes et les échantillons pour éviter l'absorption du gel dans les éprouvettes.

III.5. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

La caractérisation microscopique des graines de dattes est faite sur un microscope électronique à balayage de marque JEOL JSM-IT100 à effet de champ couplé à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX ou microanalyse X) au service d'analyse de la Faculté des Sciences de Rabat. La pression à l'intérieur de l'enceinte est

de 31 Pa (LV) et de 71 Pa (HV) et l'énergie des électrons est de 20 KeV. Une couche très fine de platine, de quelques nanomètres, est déposée sur chaque échantillon avec un métalliseur JEOL JFC-2300HR afin d'éviter tout effet de chargement.

III.6. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été faite au Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée, du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de Rabat. Les diagrammes poudre des échantillons sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre type Siemens D5000 utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

III.7. Spectroscopie infrarouge

La caractérisation des GD par spectroscopie infrarouge a été faite au service d'analyse de la Faculté des Sciences de Rabat. L'appareil utilisé à cet effet est un Bruker-Tensor 27 qui fonctionne en mode Réfexion. Cet appareil est équipé d'une source Globar qui émet des rayonnements dans la région du moyen infrarouge et d'un détecteur DLaTGS. Dans l'unité de Réfexion Totale Atténuée (ATR), une quantité suffisante de l'échantillon est placée, sans préparation préalable, sur le cristal. Dans nos analyses le cristal employé est le cristal de Diamond qui permet l'acquisition entre 4000 et 500 cm^{-1} en nombre d'onde. Le nombre de scans est de 20 avec une résolution de 4 cm^{-1} . L'appareil est piloté par un logiciel OPUS.

IV. Résultats et discussions

IV.1. Analyse approximative

L'analyse approximative des graines de la variété *Boufagous* révèle que ces dernières contiennent 6,73% d'humidité, 0,60% des cendres, 10,1% de lipides, 5,8% de protéines, 83,17% de matières sèches (MSè), 99,4% de matières organiques, 77,73% d'hydrates de carbone total et 21,67% de lignine. Bouhlali et coll. [53] ont également procédé à une analyse approximative des graines de la variété *Boufagous* provenant de la même région des graines utilisées dans notre travail. Les teneurs en protéines et en lipides de nos graines sont plus élevées que celles des graines utilisées dans les travaux de Bouhlali et coll. [53] (tableau I.10). La tendance s'inverse en ce qui concerne les teneurs en cendres. Pareilles différences sont généralement imputables au cultivar [58]. En revanche les

teneurs en cendres de nos graines sont proches de celles avancées par Habib et coll. [254] pour la variété *Khodary* et il en est de même pour les matières organiques.

L'analyse approximative de nos graines est relativement identique à celle obtenue sur les graines des variétés *Khalas* [103, 117, 254] et *Deglet nour* [57, 69, 255].

Le contenu en MS_s de nos graines est comparable à ceux de la paille de céréales [75, 256], des pédicelles de dattes [76], du blé (86,2%), de l'orge et de l'avoine [257]. Il en est de même du taux d'humidité.

Les travaux de la littérature précisent que les graines sont essentiellement constituées de parois végétales qui représentent 82% à 92% de la matière sèche [58]. En tenant compte de ces pourcentages, les graines utilisées dans ce travail contiendraient de 68,1 à 76,51% de fibres. Le pourcentage de la lignine estimé par la méthode de WEENDE est comparable aux pourcentages mentionnés par Nabili et coll. [82] et Briones et coll. [86]. En effet, pour les premiers le taux de lignine dans les GD est de 21,6% et pour les seconds de 23%.

IV.2. Analyse in-situ de la paroi cellulaire

IV.2.1. Histochimie

L'observation au microscope optique des sections longitudinales colorées par la safranine a permis de distinguer des parenchymes caractéristique des tissus lignifiés. Deux couleurs se distinguent sur la photo de la figure II.9, la rouge-oranger et la vert-jaune. D'après les travaux de la littérature [4, 82, 127], la coloration rouge-oranger correspond à la présence de la lignine dans la lamelle moyenne alors que la coloration vert-jaune indique sa présence dans la paroi cellulaire secondaire.

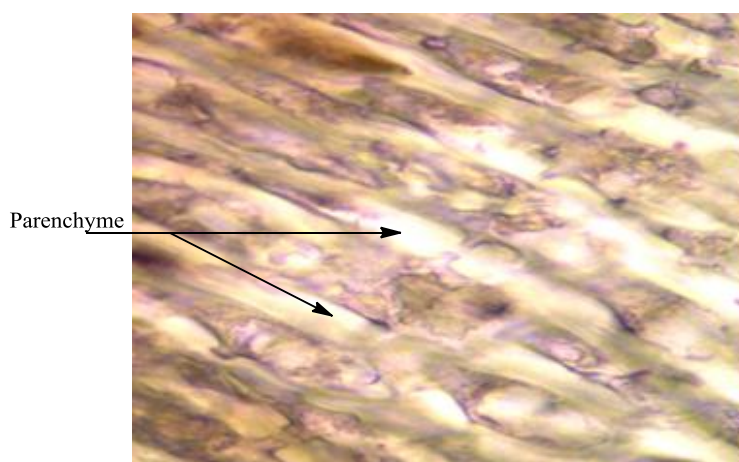


Figure II.9 : Observation au microscope optique d'une coupe longitudinale du GD (grosissement : x 40)

IV.2.2. MEB-EDX

L'observation au MEB-EDX d'une coupe transversale de la graine de datte montre, d'après la littérature [82], une structure cellulosique (figure II.10). La quantification EDX (annexe 4) révèle que ce matériau est exempt de métaux puisque leur teneur, de l'ordre de 1,90%, est à l'état de traces. Les contenus en carbone, oxygène et azote sont respectivement de 59,57%, de 37,24% et de 1,45%.

Nous suivrons, dans le chapitre III, l'évolution de la morphologie des graines de dattes traitées thermiquement.

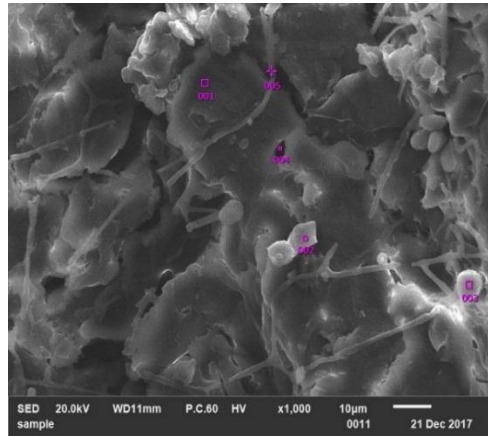


Figure II.10 : Observation au MEB d'une coupe transversale de GD (grossissement : x 1000)

IV.2.3. Mesures diélectriques

L'évolution des propriétés diélectriques du matériau, la constante diélectrique (ϵ') et le facteur de perte (ϵ''), en fonction de la fréquence est illustrée sur la figure II.11.

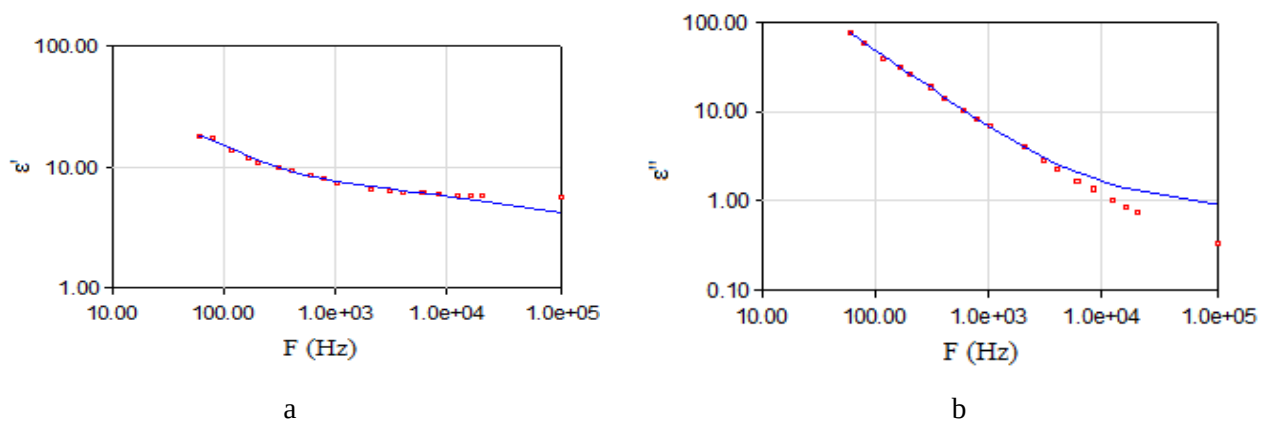


Figure II.11 : Evolution des propriétés diélectriques
(a) constante diélectrique (ϵ'), (b) facteur de perte (ϵ'')

La constante diélectrique (ϵ') et le facteur de perte (ϵ'') diminuent avec l'augmentation de la fréquence à température ambiante et pour une humidité de l'échantillon de l'ordre de 17,25.

Ce comportement suggère un phénomène inter-facial lors de l'absorption de l'eau par la paroi cellulaire. Les fréquences imposées font que l'eau diffuse dans le matériau et détériore l'adhésion entre la matrice de résine et le renfort. Ceci va créer des accumulations de charges à l'interface résine-renfort et ces charges vont se comporter comme des dipôles. A haute fréquence, ces dipôles sont insensibles aux changements de fréquence car ils n'ont pas le temps de suivre la fréquence du champ. Par contre, aux basses fréquences, ces dipôles ont suffisamment de temps pour suivre la fréquence du champ et ils contribuent fortement à la permittivité du matériau.

Les groupements hydroxyles de l'eau ne sont pas les seuls responsables de la permittivité élevée aux basses fréquences. Les groupes hydroxyles de la cellulose contribuent eux aussi à cette élévation de la permittivité. C'est en tout cas ce qui est mis en évidence par les travaux de Norimoto et coll. [259] et Lin et coll. [260] sur le bois.

IV.3. Analyses ex-situ

IV.3.1. Dosage liquide ionique

La composition en oligosaccharides a été estimée par dosage liquide ionique (figure II.12). Ce dosage, effectué sur la poudre des graines de dattes, a montré la présence de beaucoup de mannanes et de xyloglucanes et l'absence d'arabinanes dans la paroi cellulaire. Ces oligosaccharides se retrouvent dans les bois des résineux et dans la biomasse agricole [165, 261] comme il est indiqué en annexe 2.

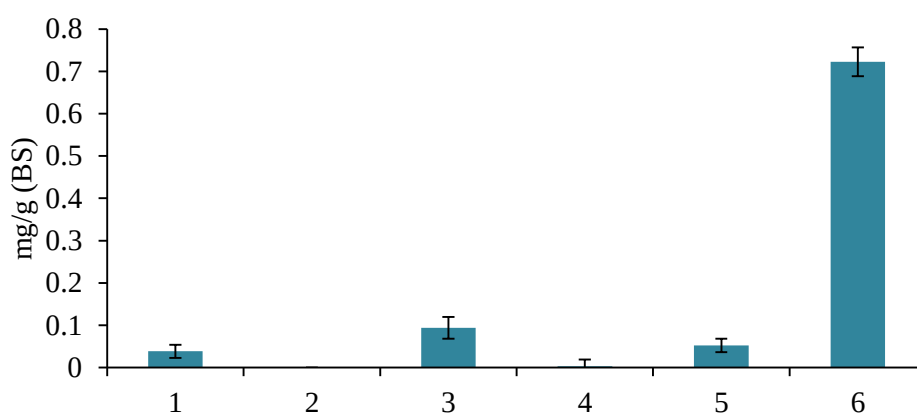


Figure II.12 : Résultat du dosage liquide ionique de la poudre des graines de dattes
1) galactanes, 2)arabinanes, 3)xyloglucanes, 4)xyloses, 5) homogalacturonanes 6)mannanes

IV.3.2. Diffraction des rayons X

Le diagramme poudre de diffraction des rayons X des graines de dattes est illustré sur la figure II.13. Le diffractogramme ne présente pas une ligne de base horizontale. Cela montre que la majeure partie du matériau est amorphe. Cependant, quelques pics de diffraction émergent de la ligne de base, indiquant la présence d'une petite quantité de cellulose cristalline et d'hémicellulose. Le tableau II.7 regroupe les valeurs des pics correspondant à la cellulose native ($C_6H_{12}O_6$), au xylane déshydraté ($C_{10}H_{12}O_9 \cdot 2H_2O$) ou hémicellulose déshydratée et au carbone. Ces pics sont identifiés sur la base des données cristallographiques JCPDF.

Dans le prochain chapitre, nous suivrons l'évolution de ce spectre lors des différents traitements thermiques des GD.

Tableau II.7 : Angle de diffraction de Bragg ($2\theta^\circ$) et distance réticulaire d (Å)

Pos. [$2\theta^\circ$]	d (Å)	Composés correspondants
18.4921	5.57122	Cel. N. et HCel
22.9887	4.49214	Cel. N. et HCel
27.4209	3.77678	C
30.8246	3.36824	HCel
38.5353	2.71274	Cel. N. et HCel

Cel. N.: cellulose native, HCel: hémicellulose déshydratée, C: carbone solide

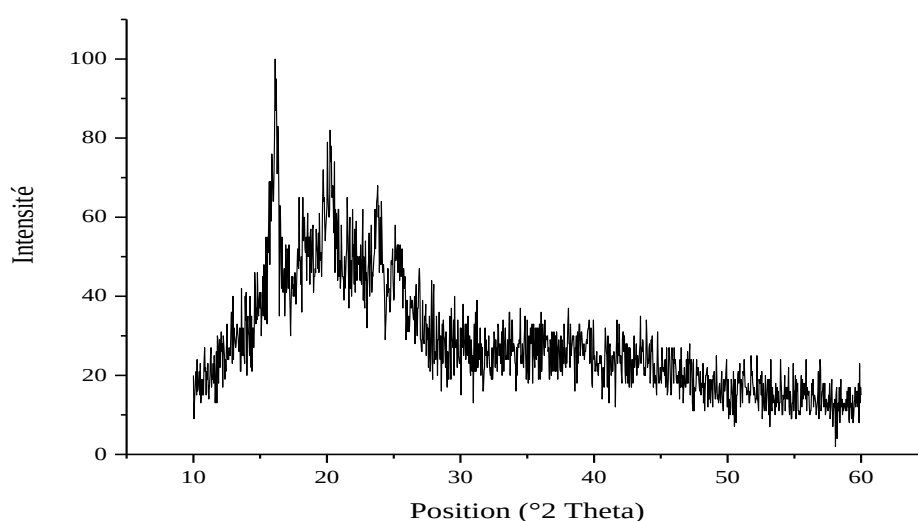


Figure II.13 : Diagramme de diffraction des rayons X des GDB

IV.3.3. Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge des graines de dattes brutes est illustré dans la figure II.14. Les attributions des vibrations fondamentales correspondantes sont regroupées dans le tableau II.8. L'attribution des bandes de vibration a été faite sur la base des travaux antérieurs effectués sur les graines d'autres variétés de dattes [86, 109, 261-263]. L'ouvrage de Silverstein et coll. [264] a également été utilisé pour compléter l'assignement des bandes. L'identification des principaux groupements est donnée dans ce qui suit :

Vibrations des groupements (O-H)

Le spectre infrarouge des graines de dattes (figure II.13) présente une bande large et intense entre 3700 et 3020 cm^{-1} avec trois signaux vers 3470, 3361 et 3266 cm^{-1} . Ces bandes correspondent aux vibrations de valence $\nu_{\text{ass}}(\text{O-H})$. Ces dernières proviennent des groupements hydroxyles alcooliques aliphatiques et phénoliques de la lignine et des polysaccharides (cellulose et hémicellulose) contenus dans les graines de dattes [109, 261- 263]. L'épaule observée à 1320 cm^{-1} est relatif à la vibration de déformation dans le plan $\delta(\text{O-H})$ des groupements hydroxyles phénoliques [111-113, 115]. [109, 261- 263].

Vibrations des groupements (C-H)

La bande très faible observée à 3009 cm^{-1} est attribuée à $\nu(\text{C-H})$ des alcènes [261, 264]. L'épaule observée vers 2952 cm^{-1} correspond à la vibration asymétrique $\nu^{\text{as}}\text{CH}_3$ du groupement méthoxyle aromatique ($-\text{O-CH}_3$) [109, 263] et la vibration asymétrique $\nu^{\text{as}}\text{CH}_2$ de la liaison C-H de la cellulose apparait sous forme de bande fine et forte vers 2924 cm^{-1} [109, 261, 262]. L'absorption d'intensité moyenne observée à 2851 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongations symétriques des groupements CH_3 et/ou CH_2 ($\nu^{\text{s}}\text{CH}_3$ et/ou $\nu^{\text{s}}\text{CH}_2$). Khelaifia et coll. [262] ont attribué ces deux dernières aux vibrations $\nu(\text{C-H})$ de l'aldéhyde. Les vibrations de déformation dans le plan asymétrique et symétrique du groupement CH_3 ($\delta^{\text{as}}\text{CH}_3$ et $\delta^{\text{s}}\text{CH}_3$) sont situées respectivement à 1439 et 1372 cm^{-1} [109, 262, 263]. La bande relevée à 1439 cm^{-1} peut aussi être attribuée à la vibration de déformation dans le plan δCH_2 du groupement CH_2 [263]. Les bandes de faible intensité relevées vers 867, 802 et 762 cm^{-1} sont rattachées à la vibration hors du plan $\gamma(\text{C-H})$ du noyau aromatique [109, 262, 263]. Belala et coll. [109] ont rattaché la vibration à 867 cm^{-1} à la vibration de rocking $r(\text{C-H})$ de la cellulose.

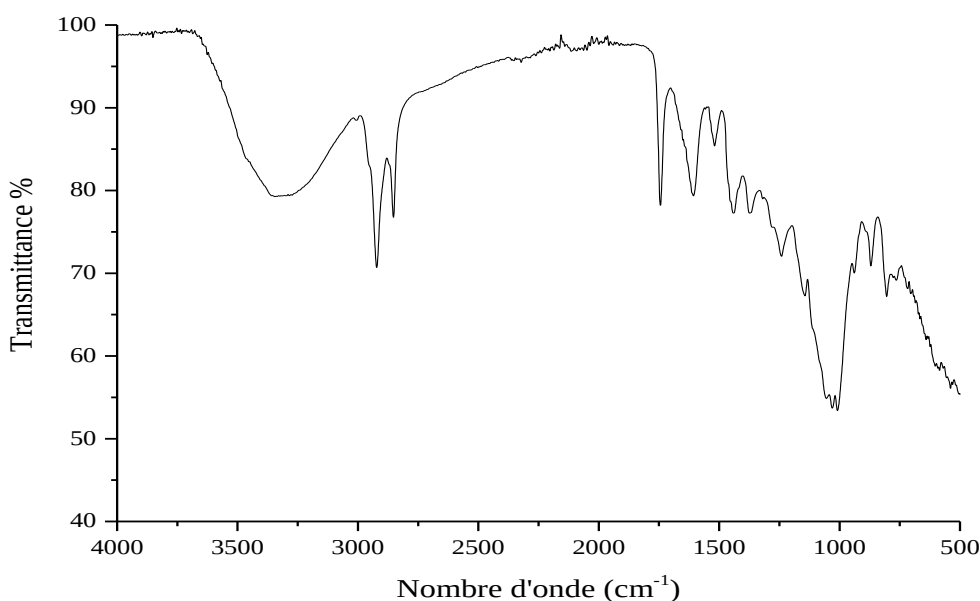


Figure II.14 : Spectre IR des graines de dattes

Vibrations de valence (C=O)

L'absorption fine et intense observée vers 1747 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{O})$ des groupements cétones, acides carboxyliques et/ou esters présents dans les lignines et hémicelluloses [86, 109, 261-263]. Belala et coll. [109] assument que cette bande est due soit aux groupes acétyle et ester uronique des hémicelluloses, soit aux groupes ester et carboxyliques des acides féruliques et *p*-coumariques de la lignine et / ou des hémicelluloses.

Vibrations de valence $\nu(\text{C}=\text{C})$ du squelette aromatique et aliphatique

La vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{C})$ dans la chaîne aliphatique donne l'épaule à environ 1652 cm^{-1} [109, 261, 262]. Quant aux vibrations du squelette $\nu(\text{C}=\text{C})$ dans les cycles aromatiques, elles sont représentées par les trois bandes situées à environ 1610, 1515 et 1468 cm^{-1} [109, 261, 262]. La bande située à 1610 cm^{-1} est aussi attribuée à la vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{N})$ [109].

Vibrations de valence (C-O)

Pour ce qui est des vibrations de valence $\nu(\text{C}-\text{O})$, leurs bandes correspondantes apparaissent entre 1300 à 900 cm^{-1} . Elles correspondent aux groupes éthers cycliques et

aliphatiques, groupes hydroxyles phénoliques et aux alcools secondaire ($-R_2CH-OH$) et primaire ($R-OH$) [263].

D'après l'analyse ci-dessus, les principaux groupements fonctionnels présents dans les graines de dattes sont les éthers aliphatiques et cycliques, le carbonyle, éventuellement le carboxyle les groupes méthoxyles, les groupes hydroxyles phénoliques, les groupes hydroxyles aliphatiques primaire et secondaire.

Tableau II.8 : Attributions des vibrations fondamentales des graines de dattes

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité des bandes	Attributions	
3470	ép	$\nu(\text{O-H})_{\text{ass}}$	
3361	M		
3266	M		
3009	tf	ν_{CH} (alcènes)	Vibration des groupements C-H
2952	ép	$\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$	
2924	F	$\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_2}$	
2851	M	$\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3}$ et/ou $\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_2}$	
1747	F	$\nu(\text{C=O})$	
1652	ép	$\nu(\text{C=C})$ aliphatique	
1610	M	$\nu(\text{C=C})$ aromatique et/ ou $\nu(\text{C=N})$	
1515	M	$\nu(\text{C=C})$ aromatique	
1468	ép		
1439	M	$\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ et/ou δ_{CH_2}	
1372	M	$\delta^{\text{s}}_{\text{CH}_3}$ et /ou δ_{OH}	
1320	ép	$\delta(\text{O-H})$	
1286	ép	$\nu(\text{C-O-C}), \nu\text{C-OH}$	
1241	F		
1150	F		
1120	ép		
1058	TF		
1032	TF		
1005	TF		
940	ép		
867	M		
802	M		
762	M		

ép: épaulement, f : faible, m : moyenne à faible, M : moyenne à forte, F : forte, TF : très forte, tf : très faible

V. Conclusion

La première partie de ce chapitre est réservée aux techniques les plus couramment utilisées pour l'analyse, la séparation et la quantification des composantes de la paroi cellulaire *in-situ* et *ex-situ*. La dissociation, la déstructuration et la désorganisation des constituants de la paroi sont réalisées avant de procéder aux analyses. Parmi les analyses *in-situ*, les tests histochimiques, les techniques d'observations microscopiques et parmi les analyses *ex-situ* les séparations chromatographiques, les techniques spectroscopiques.

La deuxième partie de ce chapitre est relative à la caractérisation *in-situ* et *ex-situ* des GD de dattes de la variété *Boufagous*. Les GD contiennent environ 6,73% d'humidité, 0,60% des cendres, 10,1% de lipides, 5,8% de protéines, 83,17% de matières sèches, 99,4% de matières organiques et 77,73% d'hydrates de carbone total. Les GD sont riches en mannanes et exemptes d'arabinanes. Les GD contiennent des métaux à l'état de traces. Le test histochimique révèle l'existence de la lignine dans la lamelle moyenne et dans la paroi cellulaire secondaire et l'observation au MEB celle des fibres de cellulose. La diffraction aux RX indique que la majeure partie du matériau est amorphe. L'analyse IR des GD met en évidence la présence des éthers aliphatiques et cycliques, du carbonyle, éventuellement du carboxyle, des groupes méthoxyles, des groupes hydroxyles phénoliques, des groupes hydroxyles aliphatiques primaire et secondaire. Après la présentation de la composition et de la structure des GD en général au chapitre I et la caractérisation des GD de la variété *Boufagous* dans ce chapitre, nous aborderons dans la suite leur traitement thermique en atmosphères inerte et oxydante d'abord dans les conditions d'une pyrolyse lente en régime dynamique et ensuite dans celles d'une torréfaction en régime isotherme en atmosphère inerte.

Chapitre III

**Torréfaction de la biomasse
en tant que réaction et en tant que procédé**

**Traitement thermique des GD
dans les conditions d'une pyrolyse lente en régime dynamique et dans celles d'une
torréfaction en régime isotherme**

I. Introduction

La biomasse est valorisée par traitement thermique dont fait partie la torréfaction. Les avantages de cette dernière font qu'elle est considérée un prétraitement incontournable de la biomasse dans les procédés à visée énergétique. En effet, la torréfaction réduit le caractère hydrophile et les propriétés mécaniques de la biomasse tout en augmentant son pouvoir calorifique. Dans le domaine de l'agro-alimentaire, la torréfaction est un bon moyen pour éviter la fermentation des denrées alimentaires et en faciliter le broyage. La torréfaction est l'objet de ce chapitre. Après avoir précisé ce qu'est la torréfaction et quelles sont ses étapes, ses paramètres et les technologies qui lui sont associées, nous présentons les équipements expérimentaux utilisés pour la réalisation des essais ainsi que les résultats des caractéristiques physico-chimiques et thermomécaniques des graines de dattes lors de leur traitement thermique.

II. La torréfaction

La torréfaction, appelée aussi pyrolyse ménagée ou pyrolyse douce, est un traitement qui implique le chauffage de la biomasse à des températures modérées (220-300°C), sous pression atmosphérique et dans une atmosphère en défaut d'oxygène (torréfaction artisanale), voire inerte (applications énergétiques) [265, 266]. La torréfaction, engendre la formation d'un produit solide torréfié et uniforme avec propriétés améliorées [267, 268] et des coproduits tels que les espèces volatiles, regroupant des gaz permanents, comprenant uniquement CO et CO₂, et des espèces condensables, principalement de l'eau, de l'acide acétique et du méthanol (figure III.1) [269]. La qualité et la quantité des produits de torréfaction et la composition des volatiles dépendent de plusieurs paramètres parmi lesquels les caractéristiques de la matière traitée et les conditions opératoires (paragraphe II.9).

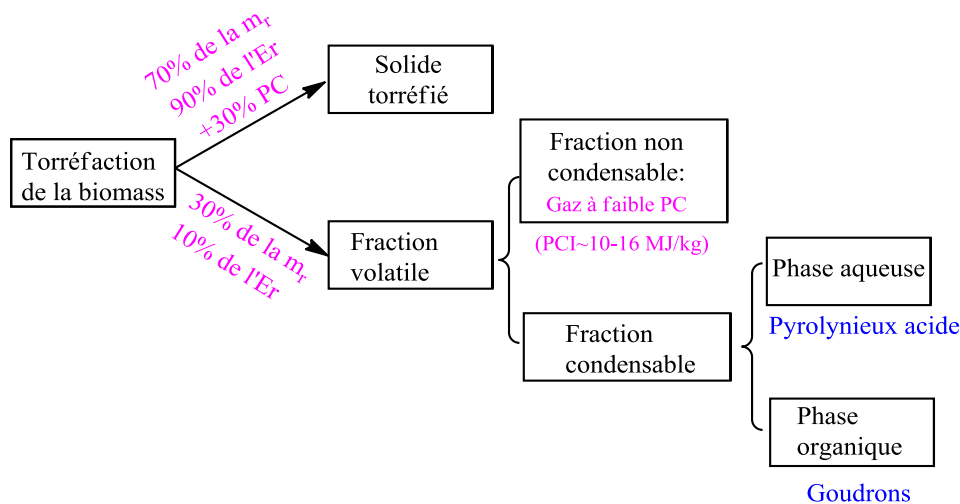


Figure III.1 : Rendements et différentes catégories de produits de la torréfaction
Avec (m_r : Masse restante, E_r : Energie restante, PC : Pouvoir calorifique)

II.1. Étapes du processus de torréfaction

Selon Bergman et coll. [269], le processus de torréfaction fait intervenir cinq étapes principales :

Chauffage initial : la biomasse est d'abord chauffée jusqu'à ce que l'étape de séchage soit atteinte. A la fin de cette étape, l'eau d'humidité commence à s'évaporer.

Pré-séchage : Cette étape, très fortement endothermique, est en général conduite à une température avoisinant 100°C. Elle se manifeste par l'évaporation de l'eau libre contenue dans la biomasse à température constante. La durée de cette étape dépend principalement du procédé (température de séchage, débit et humidité de l'air chaud, type de réacteur ...) et de la charge du matériau utilisé (humidité initiale, taille et densité des particules).

Post-séchage et chauffage intermédiaire : la biomasse est portée à 200°C. A cette température, l'eau physiquement liée est libérée, tandis que les résistances aux transferts de chaleur et de masse ont lieu à l'intérieur des particules. Au cours de cette étape, les fractions légères peuvent s'évaporer entraînant une certaine perte de masse [267].

Torréfaction : étape effective du processus. La torréfaction débute dès que la température atteint 200°C et se termine dès que celle-ci diminue. La température de torréfaction correspond à la température maximale atteinte et qui demeure constante tout au long de cette étape. C'est au cours de cette étape que la majeure partie de la perte de masse de la biomasse se produit.

Refroidissement du produit torréfié : L'auteur n'a pas donné de précision au sujet du refroidissement. Toujours est-il que le matériau doit impérativement être refroidi auquel cas il continuerait sa décomposition sous l'effet de la chaleur emmagasinée par le matériau ce qui n'est pas souhaité.

II.2. Réactions chimiques intervenant lors de la torréfaction

De nombreux travaux de la littérature portent sur le traitement thermique des matières végétales. Ces travaux visent à approcher les mécanismes de décomposition de ces matières mais la complexité de la composition de celles-ci et le caractère aléatoire des réactions mises en jeu rendent l'approche compliquée. En effet, les réactions qui ont lieu ne sont pas toutes établies, néanmoins certaines réactions chimiques isolées sont proposées avec une validité relative. Ces réactions font généralement référence aux produits de la décomposition thermique des matières végétales.

Les réactions qui ont lieu lors de la décomposition thermique du bois sont les plus proposées dans la littérature dans la mesure où celui-ci est la référence pour les matières ligno-cellulosiques. C'est pourquoi, nous présentons ci-après les réactions de torréfaction du bois. Les mécanismes associés à la torréfaction de chacun des constituants principaux de la fraction organique du bois pris séparément et les interactions qui existeraient entre ces constituants lorsqu'ils sont combinés dans leur milieu naturel sont également abordés.

II.2.1. Réactions de torréfaction du bois

Les réactions de décomposition thermique du bois en milieu inerte sont nombreuses et se combinent d'une façon complexe pour produire des matières volatiles et un résidu charbonneux. La littérature classe ces réactions selon leurs particularités comme suit [270-274] :

- Dépolymérisation par ruptures homolytiques ou hétérolytiques faisant intervenir respectivement des radicaux ou des ions
- Déshydratation/ hydroxylation
- Craquage des liaisons carbonyles (C=O), carboxyles (COOH) et des groupes éther (C-O-C) [267, 275]

- Condensation, réticulation ou carbonisation concernant essentiellement la lignine et en moindre mesure les hémicelluloses et la cellulose. Ces réactions inter ou intramoléculaires conduisent à la formation du charbon.

Comme nous le verrons dans ce qui suit, lors de la torréfaction, l'hémicellulose est le composant le plus réactif suivi de la lignine, tandis que la cellulose est le plus stable thermiquement

II.2.2. Mécanismes et produits de torréfaction des hémicelluloses

Les hémicelluloses constituent les polymères les plus fragiles, de par la faible longueur de leur chaîne et leur caractère amorphe. Elles sont alors les plus fortement dégradées aux températures de torréfaction [276, 277].

Tout comme les lignines, les hémicelluloses des feuillus diffèrent de celles des résineux [165] même si elles ont certains monosaccharides en commun. Les hémicelluloses des feuillus sont riches en xylane et celles des résineux en mannanes et galactanne. La différence de composition entre les hémicelluloses des feuillus et celles des résineux conduit à des comportements différents vis-à-vis de la sollicitation thermique [278]. Selon Fengel et Wegener [165], la thermosensibilité des hémicelluloses dépendrait du groupement O-acétyl. Il est présent dans les xyloxygènes des feuillus mais pas dans ceux des résineux. Ces derniers seraient, comme l'indique aussi la classification ci-dessous, plus stables que les xyloxygènes des feuillus. Les différentes hémicelluloses sont classées par Werner et coll. [279], du moins thermostable au plus thermostable, comme suit :

Xylane (feuillus) < glucomannane < galactomannane < arabinogalactane < arabinoxygène (résineux) < β -glucane et xyloglucane.

Les principales réactions mises en jeu lors de la torréfaction des hémicelluloses sont la déshydroxylation, la dissociation des chaînes latérales, la décarboxylation et la désacétylation aux basses températures, la dépolymérisation et la fragmentation des monosaccharides aux températures élevées [274, 280, 281].

Ces réactions sont proposées à partir des produits obtenus de la torréfaction des hémicelluloses. Ainsi, Wang et coll. [282] précisent que l'acide acétique est formé de la scission des groupements O-acétyl qui ont une faible thermostabilité et qui peuvent être dissociés entre 200 et 300°C. La dégradation des pentosanes peut également produire de l'acide acétique [274]. La formation de ce dernier est plus importante pour les feuillus alors que l'émission d'eau est plus importante pour les résineux. L'eau proviendrait des

arabinoses et des acides uroniques. La décarboxylation et la déméthylation (groupes 4-O-méthyl) de ces derniers donneraient le dioxyde de carbone et le méthanol [283]. La présence d'eau favoriserait la production d'acide formique à partir de l'acide glucuronique. La déshydratation poussée des pentosanes donnerait du furfural. Les réactions de dépolymérisation conduisent à la formation de monosaccharides en C5 (xylose et arabinose) et en C6 (mannose, glucose, galactose). Après déshydratation et/ou réactions radicalaires en milieu acide, les monosaccharides forment du furfural, de l'hydroxyméthylfurfural ou lévoglucosenone [271, 277].

D'après Tjeerdsma et coll. [284], l'acide acétique, l'acide formique et le furfural auto-catalyseraient la scission des carbohydrates et des lignines.

Un récapitulatif et une schématisation des principales réactions qui se produiraient sur les sucres à 5 ou 6 atomes de carbone et les produits qui en résulteraient sont donnés sur la figure III.2. Cette dernière combine les propositions de Fengel [165] et Chaouch [274].

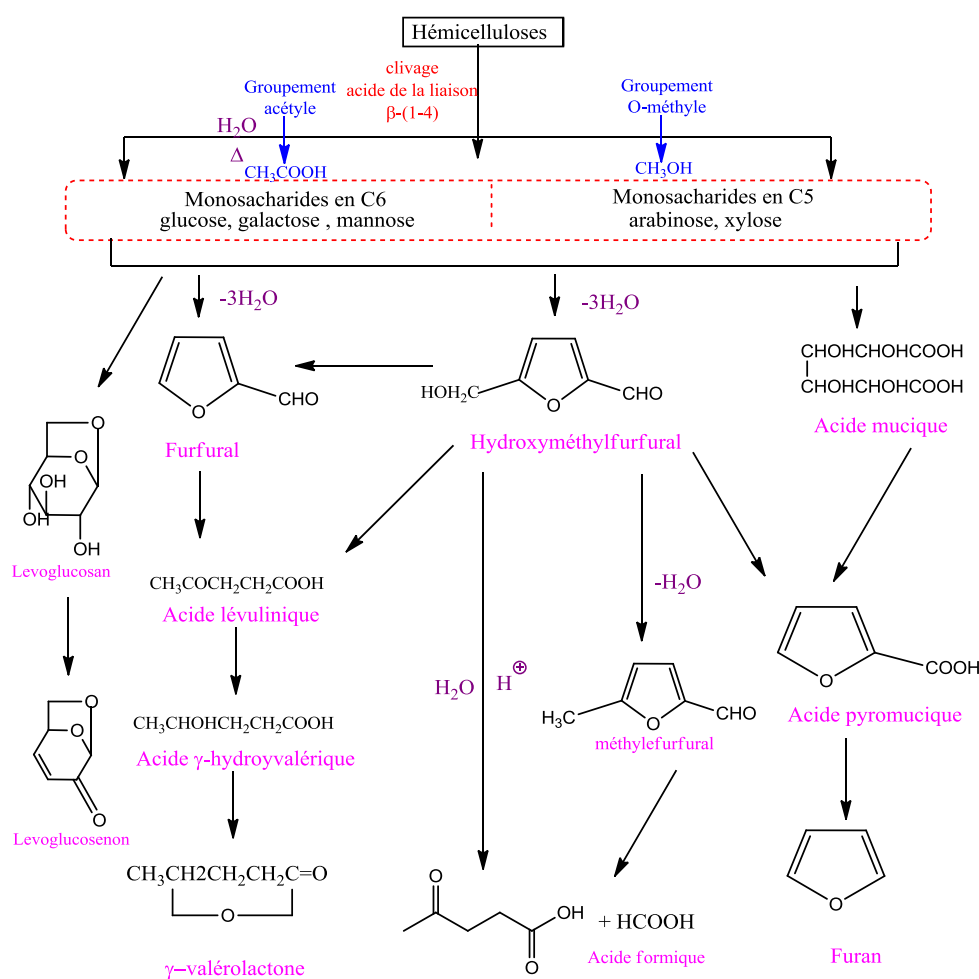


Figure III.2 : Mécanismes de dégradation des hémicelluloses

II.2.3. Mécanismes et produits de torréfaction de la cellulose

La cellulose présente des chaînes plus longues que celles des hémicelluloses et contrairement à celles-ci elle est constituée de zones cristallines rendant sa torréfaction plus difficile. La cellulose est également constituée de zones amorphes qui sont en revanche beaucoup plus sensibles à la température. Les zones amorphes se dégraderaient entre 120 et 180°C [285, 286] ou se transformeraient suite à un changement d'organisation moléculaire en zones cristallines [273, 287, 288]. Il s'ensuit, dans les deux situations, une augmentation de la cristallinité de la cellulose ce qui rend le matériau moins hygroscopique [288, 289]. Le matériau perdrait ce caractère une fois la cellulose cristalline décomposée aux températures élevées [290].

Plusieurs auteurs ont noté que [269, 271, 273, 291] la dégradation des groupements hydroxyles, autrement dit, réaction de déshydroxylation [292], de la cellulose et des hémicelluloses entraîne le comportement hydrophobe du bois torréfié. En effet, ce sont ces groupements qui formeraient les liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau dans le bois brut.

Précisons par ailleurs que la cellulose se transformerait en anhydro-cellulose [293, 294] ou en cellulose active [295] avant de se décomposer en matières volatiles et en charbon. Ces étapes intermédiaires ne sont pas prises en considération dans le schéma réactionnel proposé par Varhegyi et coll. [296] pour la dégradation thermique de la cellulose.

Les produits de la réaction de la décomposition de la cellulose et les réactions mises en jeu sont précisés dans le paragraphe II.5.1.

II.2.4. Mécanismes et produits de torréfaction de la lignine

De nombreux travaux de la littérature s'accordent à dire que la lignine se dégrade lentement des faibles aux températures élevées mais se contredisent quant à la température à laquelle elle commence à se dégrader. Les résultats divergent également en ce qui concerne la perte de masse de la lignine dans les conditions de torréfaction. Les réactions associées à la torréfaction de la lignine ou du moins les températures auxquelles elles ont lieu diffèrent aussi d'un auteur à l'autre.

Pour Kifani-Sahban et coll. [297], la perte de masse est de 4 et 12% respectivement à 200 et 300°C alors qu'elle est de l'ordre de 15% pour des températures inférieures à 250°C [276]. Chen et coll. [277] ont obtenu une perte de masse de la lignine de 1,45, de

3,12 et de 6,97 % respectivement dans les conditions de torrifications légère, moyenne et sévère.

Certains auteurs considèrent que la torrification de la lignine concerne les groupements les plus fragiles, notamment les chaînes alkyles, dont la rupture des liaisons $C_\beta - C_\gamma$ commence dès 180°C [288, 289, 298]. Cette température correspond à celle où a lieu la réorganisation de la structure de la lignine suite à la formation d'une phase plastique par craquelures [299] ou par cisaillement [300] qui rend difficile sa dégradation thermique. Ceci va dans le sens des propos de Chen [277] qui a noté que la lignine est relativement inerte à la torrification.

Dans ses travaux, Wen [301] a indiqué que lorsque la torrification est réalisée entre 275 et 300°C, le bois de Bamboo s'enrichit énormément en lignine tout en perdant complètement les liaisons β -O-4, β - β , β -5. Sivonen et coll. [302] a également indiqué que le bois s'enrichit en lignine par rapport à la fraction glucidique. L'auteur précise que la diminution de la teneur en méthoxyle, autrement dit la déméthoxylation, augmente les réticulations dans la lignine. Sivonen a en outre mis en évidence la formation de radicaux libres dont la quantité augmente fortement lorsque la température dépasse 200°C. L'auteur en a déduit leur implication dans les réactions de condensation des cycles aromatiques. Ces dernières, mises en exergue par Funaoka et coll. [303], conduiraient à une forme rigide et moins réactive de la lignine ce qui est en accord avec les auteurs précités [277, 297, 300].

Quant à Bourgeois et coll. [304], ils attribuent l'enrichissement du bois en lignine à une condensation des produits de la pyrolyse des hémicelluloses.

D'autres travaux [276, 305] précisent qu'à des températures en deçà de 250°C, les principales réactions mises en jeu lors de la torrification de la lignine sont la déshydratation, la décarboxylation, la déméthoxylation et des recombinaisons inter ou intra-moléculaires (figure III.3). Au-delà de 250°C, ce sont les réactions de dépolymérisation qui ont lieu, les monomères résultants ne se dégraderaient que vers 300°C.

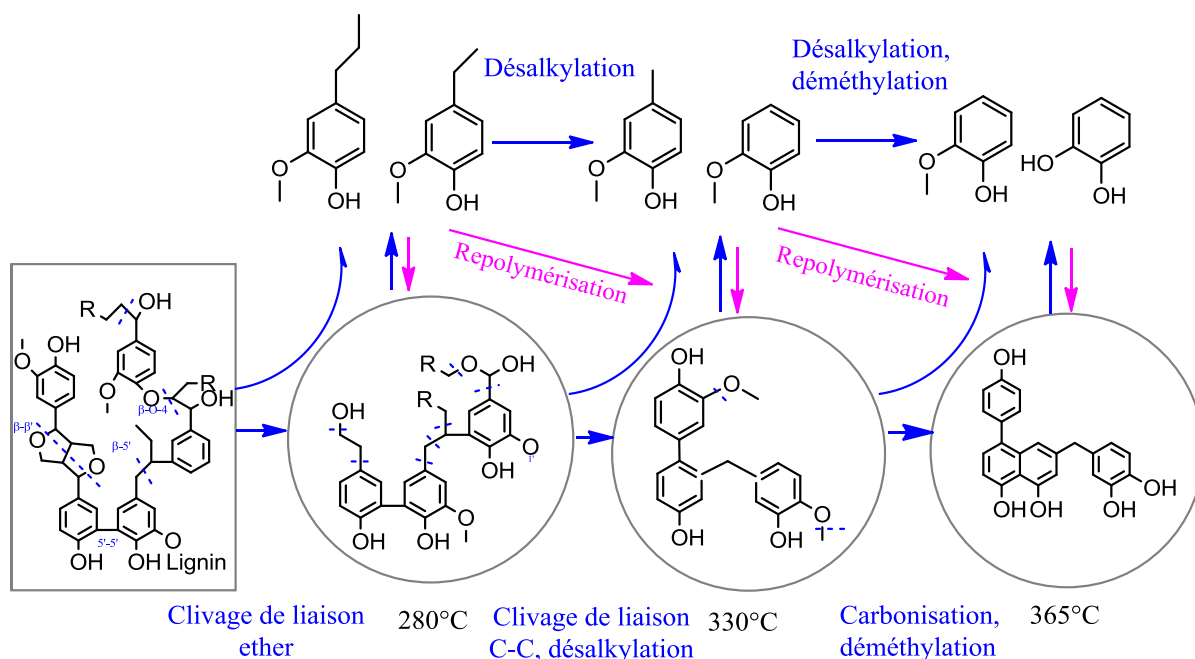


Figure III.3 : Mécanisme de dégradation de la lignine [306]

II.2.5. Interactions entre constituants principaux du bois lors de la torréfaction

Le comportement individuel des principaux composants de la biomasse soumis à la torréfaction a été largement étudié [269, 271, 276, 287, 290, 292, 294] ce qui n'est pas le cas de leur évolution commune au sein du matériau. Cette évolution dépendrait des liaisons qui relient les constituants du bois entre eux, de la synergie de leur dégradation [266, 271, 272] et de l'effet catalytique des cendres [277, 287]. Certains travaux suggèrent l'existence d'interactions entre les constituants du bois et certains produits de décomposition [266, 271, 273, 274, 277] sans pour autant l'étayer expérimentalement. Dans sa synthèse bibliographique relative aux aspects précités, Nocquet [307] a dégagé quelques hypothèses qui contribueraient à approcher les interactions qui peuvent se produire entre les principaux constituants du bois. L'auteur a précisé que la cellulose se dépolymériserait sous l'action de l'acide acétique libéré par la dégradation des hémicelluloses. Des transferts radicalaires auraient lieu entre les radicaux issus de la décomposition des hémicelluloses et les composés phénoliques des lignines. Ces dernières subiraient des réactions de thermo-réticulation par l'action des aldéhydes produits par les hémicelluloses et la cellulose.

Les produits de la torréfaction notamment les matières volatiles et le solide torréfié sont traités dans le paragraphe II.5.

II.3. Thermicité de la torréfaction

Certains auteurs indiquent que même si le processus de torréfaction est globalement endothermique [304, 308, 309], des réactions exothermiques apparaissent à des niveaux de température supérieurs à 250°C. Il s'agirait probablement de la décomposition exothermique des sucres aux températures précitées [310]. Cette exothermicité peut générer des zones de surchauffe dans le réacteur de torréfaction ou même provoquer l'emballement thermique de la transformation [266, 311].

Cependant, il n'y a pas de consensus sur la nature endothermique ou exothermique des réactions de pyrolyse de la biomasse. Il semble que la gamme de température, la taille des particules et la présence d'éléments inorganiques influencent les valeurs mesurées de l'enthalpie de réaction [312]. L'existence de réactions de carbonisation secondaires dues au craquage des goudrons a également été mentionnée dans la littérature comme cause possible d'exothermicité dans la pyrolyse de la biomasse [313, 314]. Ce phénomène exothermique a été mis en évidence expérimentalement [314, 315] et doit être expliqué physiquement afin d'être prévenu ou minimisé.

II.4. Phénomènes physiques

La torréfaction n'est pratiquement pas effectuée en régime chimique, les résistances aux transferts externe et interne et de la chaleur et de la matière doivent de ce fait être prises en considération dans le processus. En effet, le chauffage externe de la particule est assuré par convection avec le flux gazeux chaud, par conduction avec les parois du four et/ou les particules environnantes s'il y a contact et par rayonnement [316]. Le cœur de la particule est ensuite chauffé par conduction interne. Les particules étant poreuses, un échange de chaleur par convection et rayonnement intervient aussi dans les pores. Enfin, des processus de transfert de matière engendrent le transport des espèces volatiles par convection et/ou diffusion hors de la particule. Ces espèces volatiles sont soit libérées lorsque le matériau est chauffé pour atteindre le palier de torréfaction, soit produites par les réactions chimiques lors de cette transformation.

II.5. Produits et coproduits issus de la torréfaction

II.5.1. Formation des espèces volatiles

Les matières volatiles produites sont constituées de gaz condensables et de gaz permanents ou incondensables. Les proportions relatives de ces deux types de composés dépendent de la biomasse, de la durée et de la température de traitement [317-319]. Le rendement massique en gaz condensables, rapport entre la masse de condensables produits et la masse initiale de biomasse sèche, est toujours supérieur à celui en gaz permanents.

Les gaz condensables sont principalement composés d'eau, d'acide acétique, d'acide formique, de méthanol, d'acide lactique et de furfural. L'eau et l'acide acétique, marqueurs de la dégradation des hémicelluloses, sont largement majoritaires quelles que soient les conditions de traitement [317, 320]. La production de monoxyde de carbone semble quant à elle favorisée par les hautes températures. Même si la quantification des espèces condensables n'est pas aisée, des travaux sont néanmoins proposés à ce sujet [317, 321]. Commandre et coll. [321] ont quantifié environ 40 à 60% de ces espèces. Les principales espèces condensables quantifiées sont l'eau, l'acide acétique et le méthanol. Les auteurs précités ont également quantifié, des quantités non négligeables d'acides (formique, lactique, oxalique, propionique...), de furanes, des aldéhydes (furfural, formaldéhyde, glycolaldéhyde dimer, acétaldéhyde...), de cétones (acétone, hydroxy-acétone, 1-hydroxy-2-propanone...) et de phénols. Toujours les mêmes auteurs ont identifié par ailleurs, sans les quantifier, une vingtaine d'autres espèces lors de ces expériences.

Les gaz incondensables couramment observés sont le CO₂ et le CO. Le CO₂ est très largement majoritaire [317, 318, 320] mais le rapport CO/CO₂ augmente avec la température de torréfaction [317, 322]. De faibles quantités de CH₄ sont également observées pour les plus hautes températures de traitement, notamment lors de la torréfaction de résidus agricoles [322].

Il est possible de relier donc la formation de certaines espèces volatiles à la dégradation des principaux constituants du matériau (tableau III.1). Les travaux de la littérature dédiés à ce sujet permettent d'avancer les points suivants :

- les gaz permanents et l'eau sont produits par tous les constituants.
- les acides ne seraient produits que par la décomposition des hémicelluloses.
- le méthanol ne serait pas produit par la cellulose.

Tableau III.1 : Espèces volatiles identifiées pour la torréfaction de cellulose, hémicelluloses et lignine

Constituant	Principales espèces identifiées
Cellulose	CO ₂ , CO, eau, aldéhydes, cétones
Hémicelluloses	CO ₂ , CO, eau, acide acétique, acide formique, méthanol, furfural
Lignine	CO ₂ , CO, eau, méthanol, aldéhydes

II.5.2. Solide torréfié

Pendant le processus de torréfaction, les espèces organiques légères quittent le matériau dont la structure est dépolymérisée et modifiée. Il s'ensuit un changement significatif des propriétés physiques du matériau. Les caractéristiques du solide torréfié sont précisées dans ce qui suit.

II.5.2.1. Aspect visuel

La sollicitation thermique entraîne une modification de la couleur initiale du matériau. En effet, ce dernier brunit et peut même noircir. Comme il est illustré sur les photos du pin torréfié (figure III.4), plus le niveau de torréfaction est élevé plus le matériau est sombre [323]. D'après Baptiste [324], le changement de couleur est peu prononcé aux pertes de masses en deçà de 15% alors qu'au-delà, la couleur vire au noir. La littérature précise que la couleur brune résulte des transformations des pigments claires de la biomasse [325] et des modifications physico-chimiques que subit la lignine sous l'effet de la chaleur [326].

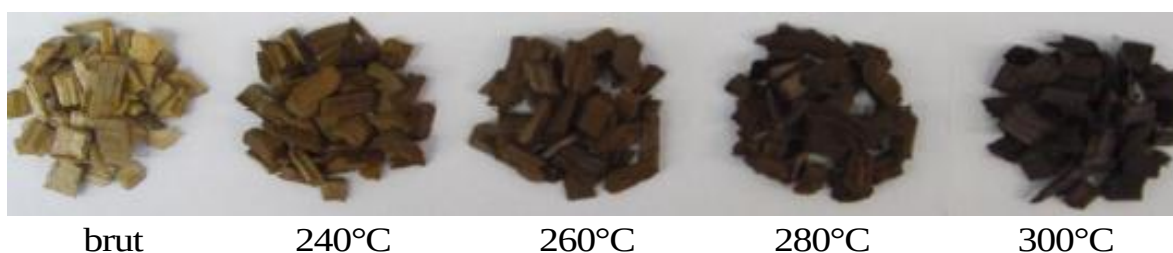


Figure III.4 : Evolution de la couleur du pin avec le niveau de torréfaction

II.5.2.2. Caractère hydrophobe et hygrophobe

L'un des avantages de la biomasse torréfiée est son hydrophobie, son hygrophobie et sa durabilité lors du stockage. Les caractères hydrophobe et hygrophobe confèrent à la biomasse torréfiée une bonne stabilité dimensionnelle puisqu'elle ne peut plus refixer

l'eau. La reprise d'humidité maximale d'un matériau torréfié est de l'ordre de 1-3%, alors que l'humidité du bois, à titre d'exemple, est de l'ordre de 20-50% [327].

II.5.2.3. Broyabilité

La torréfaction de la biomasse modifie sa structure en la rendant hydrophobe et moins fibreuse et par conséquent moins tenace et plus friable. Ceci entraîne la réduction de sa résistance mécanique et facilite son compactage et son broyage [269].

II.5.2.4. Fluidisation et coulabilité

Le matériau torréfié se caractérise par de meilleures qualités de fluidisation et de coulabilité [328] permettant une injection plus facile de la poudre torréfiée dans les réacteurs. Notons que ces propriétés sont encore peu connues dans le cas du bois torréfié, et que l'on assimile souvent fluidisation-coulabilité-injection.

II.5.2.5. Densité énergétique

Comme il est précisé sur la figure III.1, le bois torréfié conserve plus de 90% de l'énergie contenue dans le bois brut. Les 10% restants se retrouvent dans les matières volatiles [327].

II.5.2.6. Risques d'auto-inflammation

L'élimination de l'eau et des composés volatils légers pendant la torréfaction, empêche la montée en température de la biomasse torréfiée par fermentation et repousse la température d'auto-inflammation.

II.5.2.7. Activité biologique

La plupart des enzymes biologiques ont besoin d'eau. La torréfaction rend le matériau hydrophobe, ce qui lui accorde une grande résistance aux insectes xylophages et le préserve des attaques fongiques, de la fermentation et du pourrissement [329, 330].

Le café vert, à titre d'exemple, est susceptible d'être contaminé par l'ochratoxine, et dans une moindre mesure par l'aflatoxine, toutes produites par des variétés du

champignon *Aspergillus* [331-333]. La torréfaction réduit la teneur en ochratoxine comme il ressort des travaux de la littérature (tableau III.2).

Dans le cas du bois, la torréfaction empêche toute activité bactérienne et le rend hydrofuge. Son stockage peut par conséquent durer dans le temps et se faire à l'extérieur.

Tableau III.2 : Taux de réduction de l'ochratoxine A après torréfaction

Niveau de contamination	Conditions	Taux de réduction de l'ochratoxine A	Ref
-	200°C pendant 20 minutes	90%	[334]
29,4 µg/kg	180°C pendant 10 minutes	31%	[335]
0,64 à 8,05 µg/kg,	-	66,5 %	[333]

II.6. Applications énergétiques

II.6.1. Le matériau torréfié

La biomasse torréfiée est un combustible solide de haute qualité, précurseur pour de nombreux types d'applications industrielles, générales ou spécifiques (production d'électricité, production de chaleur, cogénération, chauffage central, ...). C'est un nouveau combustible offrant de nouvelles perspectives aux énergies renouvelables.

Les principales applications énergétiques envisagées pour le solide torréfié sont soit la co-combustion ou la gazéification.

II.6.1.1. Co-combustion

La co-combustion a pour principe de remplacer une partie du charbon par la biomasse dans des centrales thermiques. La biomasse brute pose des problèmes liés à l'humidité, au taux de cendres et à la teneur en matières volatiles et c'est pourquoi seul un taux 10% du charbon est remplacé par la biomasse [269]. En revanche, la biomasse torréfiée, même si elle réagit moins vite que la brute, présente moins d'humidité et moins de matières volatiles notamment le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote.

II.6.1.2. Gazéification

Les études sur la gazéification de biomasse torréfiée sont peu nombreuses. Prins et coll. [317] ont montré que l'efficacité de la gazéification augmente lorsque la teneur en oxygène de la biomasse diminue. D'autres auteurs [336] ont montré que la biomasse torréfiée permet l'obtention de meilleurs rendements en CO et H₂ que la biomasse brute et que la réactivité des chars produits à partir de biomasse torréfiée est cependant plus faible que celle des chars de la biomasse brute. Ceci a été confirmé par Fisher et coll. [337] qui recommandent la prise en compte d'un éventuel prétraitement, par torréfaction, lors du dimensionnement des unités de gazéification.

II.6.2. Les espèces volatiles

Les espèces volatiles ont un faible pouvoir calorifique, sont très corrosives et leur composition dépend de la biomasse. C'est pourquoi elles n'ont pas d'application particulière. Elles sont soit évacuées en sortie d'installation, soit brûlées pour fournir un appoint d'énergie [338]. D'après Bergman [339], cet apport d'énergie permet de rendre le procédé autotherme mais la puissance fournie resterait en deçà de ce qui est requis [340].

Certaines espèces condensables produites lors de la torréfaction, identiques à celles synthétisées par l'industrie chimique, pourraient être valorisées dans le cadre d'une application en *chimie verte* [341]. Cette application est pour l'instant en cours d'étude et nécessite des travaux complémentaires pour justifier de sa faisabilité technique et de son intérêt économique.

II.7. Applications agroalimentaires

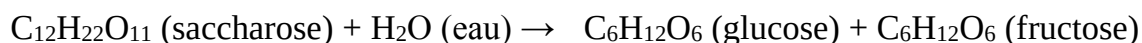
La torréfaction est avant tout associée au domaine de l'agroalimentaire. C'est une opération qui sert au développement des saveurs et des arômes de certains aliments ainsi qu'à leur conservation dans le temps en évitant leur fermentation. Elle est généralement appliquée aux cerises de café, aux feuilles thé, aux fèves de cacao en vue de l'obtention de l'huile ou beurre de cacao et du chocolat [342]. Les grains d'orge sont torréfiés pendant l'opération du maltage permettant d'obtenir des malts au goût prononcé proche du café ou du chocolat et donnant autant de nuances de couleurs que de saveurs aux bières. Les grains d'orge torréfiés à l'échelle domestique sont consommés tels quels dans quelques régions du Maroc. La torréfaction est également appliquée à la chicorée

et les graines de dattes pour préparer des succédanés au café et lorsque des amandes, des noisettes et du maïs sont torréfiés, le procédé est appelé toastage [343].

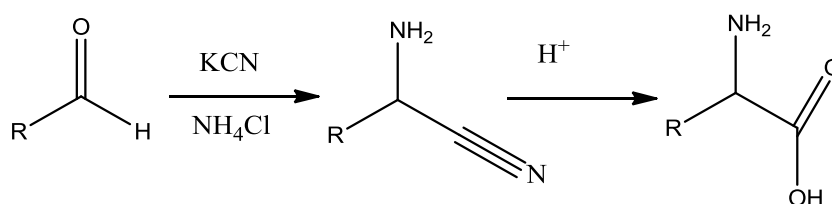
Trois réactions chimiques interviennent principalement dans le développement des arômes des aliments [344]. Il s'agit du brunissement ou réaction de Maillard, de la caramélisation et de la réaction de Strecker. Les deux premières réactions sont déterminantes dans la constitution des arômes et constituent les deux principaux types de brunissement non-enzymatique. La dernière réaction intervient plutôt dans le changement de pigmentation.

La réaction de brunissement de Maillard correspond à l'action des sucres sur les acides aminés et le mécanisme correspondant est détaillé dans le paragraphe II.2.3, chapitre II.

Contrairement à la réaction de Maillard, la caramélisation ne fait intervenir que les sucres. L'action de la chaleur provoque l'hydrolyse du saccharose qui produit des sucres réducteurs. Ces derniers se dégradent, se condensent, puis se recombinent, synthétisant des sucres complexes appelés poly-dextroses et oligosaccharides pour former des composés aromatiques. Cette réaction se traduit par un brunissement et par le dégagement d'une odeur caractéristique du caramel et elle s'écrit comme suit :



La synthèse de Strecker consiste en une série de réactions chimiques produisant un acide aminé à partir d'un aldéhyde ou d'une cétone. L'aldéhyde est condensé avec du chlorure d'ammonium en présence de cyanure de potassium pour former un α -aminonitrile, qui est ensuite hydrolysé pour donner l'acide aminé selon la réaction suivante :



II.8. Types de torréfaction

La torréfaction de la biomasse affecte tous les constituants de la biomasse à des degrés différents et la valeur énergétique du produit torréfié dépend de la sévérité de l'opération [345]. D'après Chen et coll. [346], la torréfaction réalisée à 230°C est légère, à 260°C modérée et à 290°C sévère. La torréfaction légère sert à éliminer l'humidité et les

composés volatils légers de la biomasse sans grande conséquence sur la valeur énergétique du produit. En revanche, la valeur énergétique de ce dernier augmente l'intensité de la torréfaction. Ainsi, dans les conditions modérée et sévère, la valeur énergétique du produit est proportionnelle au contenu en cellulose et en lignine respectivement.

Dans l'industrie, la torréfaction se fait d'une façon rapide ou flash. Dans le cas du café par exemple, la torréfaction se fait à des températures et à des temps de séjour différents de ceux de la torréfaction artisanale qualifiée de lente. Pour gagner du temps, les industriels réalisent la torréfaction à des températures plus élevées que celles de la torréfaction artisanale (paragraphe II.8).

II.9. Technologies de la torréfaction

La torréfaction se fait par des processus manuels ou artisanaux et industriels. La torréfaction industrielle est plus rapide que la torréfaction artisanale. Dans le cas du café, la première dure 90 secondes à 1000°C, 4 à 10 minutes à 300 ou 700°C, la seconde nécessite 12 à 20 minutes entre 180 et 240°C [347].

La torréfaction est réalisée dans des installations qui diffèrent par la nature du chauffage du matériau. Certaines sont à chauffage direct et d'autre à chauffage indirect. Dans la première configuration, le matériau est chauffé par contact direct avec le milieu qui peut être un gaz chaud ou un solide chaud. L'atmosphère gazeuse devrait être inerte ou contrôlée en oxygène. Les micro-ondes, les réacteurs à convection, les réacteurs à lit fluidisé, les réacteurs hydrothermaux font partie des réacteurs à chauffage direct. Dans la deuxième configuration, le matériau est chauffé à travers la paroi de l'installation sans contact avec le gaz ce qui est un inconvénient. En effet, le chauffage de la biomasse ne serait pas uniforme. Les réacteurs à vis tournante, à tambour rotatif sont des réacteurs indirectement chauffés. Certains réacteurs combinent les caractéristiques précitées.

II.10. Paramètres de la torréfaction

La torréfaction est influencée par de nombreux paramètres dont certains sont relatifs au matériau et d'autres aux conditions opératoires.

II.10.1. Influence des paramètres opératoires

II.10.1.1. Température et durée de torréfaction

La température et la durée de la torréfaction ont une incidence sur la couleur, sur les produits de la réaction et sur les caractéristiques du résidu de la torréfaction. Aux valeurs élevées de ces deux paramètres correspondent une couleur généralement foncée, un rendement en espèces volatiles important et un rendement en solide faible [348]. Dans ces conditions, la broyabilité, le PCI et le contenu en carbone du solide torréfié sont importants alors que les contenus en oxygène et hydrogène ne le sont pas. En règle générale, une faible température conduit à la formation d'une grande quantité de résidu solide alors qu'une température élevée favorise la formation des gaz.

II.10.1.2. Vitesse de chauffe

En fait trois paramètres sont indissociables, la température, la vitesse de chauffe et le temps de séjour. Ils conditionnent énormément la distribution des produits solide, liquide et gazeux. Toujours est-il que par torréfaction lente, la vitesse de chauffe n'aurait pas d'influence sur le rendement en solide tant que celle-ci ne dépasse pas 50°C/min [295]. En contre partie, par torréfaction rapide, la vitesse de montée en température étant élevée, le rendement en volatils est plus important que par torréfaction lente.

II.10.1.3. Atmosphère gazeuse

La torréfaction, effectuée préférentiellement en atmosphère inerte, l'est également en l'atmosphère oxydante. L'influence de l'atmosphère gazeuse ne se manifeste qu'à partir de la température où les réactions d'oxydation du charbon ont lieu. Il s'agit de scissions de chaînes au détriment des réactions de polymérisation [295]. En deçà de cette température, l'atmosphère gazeuse n'aurait pas d'impact [349, 350]. Dans les conditions de la torréfaction lente, la température n'atteint jamais celle où ont lieu les réactions d'oxydation ce qui n'est le cas lors de la torréfaction rapide ou flash. Ces dernières se faisant en effet à des températures élevées, les paramètres déterminants sont l'atmosphère gazeuse et le temps de séjour.

II.10.2. Influence des caractéristiques du matériau

II.10.2.1. Variétés et essences

De manière générale, la nature, la composition et les matières minérales de la biomasse influencent la quantité et la nature des produits de torréfaction [351-355]

II.10.2.2. Nature physique

➤ Taux d'humidité

Les matières végétales contiennent de l'eau et même après leur séchage elles en contiennent encore et ceci est un inconvénient lors de leur traitement thermique, de leur conservation et leur stockage. Lors de tout traitement de ces matières, la matière se déshydrate et l'énergie nécessaire à cet effet est proportionnelle au contenu du matériau en humidité. Par ailleurs, l'impact du contenu en humidité sur les réactions accompagnant le traitement thermique dépend des conditions opératoires. En effet, par pyrolyse lente, l'eau s'évapore avant les réactions de pyrolyse dont le déroulement n'est pas influencé par le taux d'humidité initiale [317]. En contre partie, par pyrolyse rapide ou flash, l'évaporation et les réactions de pyrolyse se faisant simultanément, la vapeur d'eau agit en faveur du craquage des grosses molécules, de l'oxydation partielle ou totale du charbon et en fin de compte sur la quantité de gaz produit [356]. Comme il est déjà précisé (paragraphe II.5.2.2), l'amélioration du caractère hydrophobe et hygrophobe du matériau torréfié empêche tout développement microbien et c'est d'ailleurs un avantage lors la conservation et le stockage et même lors des traitements thermiques ultérieurs.

➤ Dimension des particules

Les limitations imposées par les transferts de chaleur et de matières prennent de l'importance lorsque les dimensions des particules sont imposantes. Minimiser les limitations assure la torréfaction au cœur de la particule. Tant que la taille des particules est inférieure à 10 mm, elle n'aurait pas d'influence sur la vitesse de torréfaction [357].

II.11. Dispositifs analytiques permettant l'étude de la torréfaction

Pour suivre au mieux la torréfaction d'un matériau, il est nécessaire de quantifier, en fonction du temps, la perte de masse pour suivre la cinétique de décomposition du solide, les espèces gazeuses pour suivre la cinétique en phase gazeuse, et de faire un bilan massique global.

La torréfaction en régime chimique est généralement réalisée par thermogravimétrie et en lit fixe avec quelques grammes de réactif en couche fine pour éviter le tassement. Les principaux avantages et inconvénients de ces méthodes et des analyseurs associés sont résumés dans le tableau III.3.

L'ATG permet une exploitation cinétique des données de perte de masse, ce qui n'est pas réalisable avec un réacteur à lit fixe à moins d'effectuer plusieurs fois les mesures, dans des conditions opératoires similaires, à des durées différentes. L'intérêt de ce dernier type de réacteur réside principalement dans la possibilité de produire une plus grande quantité d'espèces volatiles qu'avec l'ATG. Lorsque la sortie du lit fixe est reliée à un système d'analyse et de quantification des espèces gazeuses, il est possible de réaliser un bilan de masse global. De plus, l'analyse des espèces condensables par μ -GC, ou GC-MS ou HPLC permet d'en quantifier un plus grand nombre que par IRTF.

Tableau III.3 : Avantages et inconvénients des dispositifs utilisés en torréfaction et analyseurs associés [307]

Réacteur	ATG	Lit fixe
Avantages	Suivi cinétique de la masse du solide	Bilan masse global
Inconvénients	Pas de bilan masse global	Pas de suivi cinétique

Analyseur des espèces volatiles	IRTF	Piège froid + analyseur des espèces gazeuses (μ - GC)
Avantages	Suivi cinétique des principales espèces volatiles formées	Bilan masse global Quantification de nombreuses espèces mineures (GC ou HPLC)
Inconvénients	Bilan masse global non réalisable Pas de quantification des espèces mineures	Pas de suivi cinétique

III. Equipements expérimentaux

III.1. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle

Les analyses, thermogravimétrique ATG et thermique différentielle ATD de la poudre des graines de dattes ont été faites sur un analyseur thermique simultané de type 'LabsysTM Evo (1F)' et de marque SETARAM à la Plate Forme du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de Rabat. Cet appareil est composé d'une microbalance TG associée à un capteur ATD muni d'une seule canne, d'un four à résistance métallique pouvant atteindre 1600°C et d'un logiciel multitâche pilotant les différents modules.

Les essais sont effectués de la température ambiante à 500°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min et sous un débit de 10 cm³/min d'argon. La masse initiale de l'échantillon est d'environ 11 mg et la granulométrie de l'ordre de 1 mm.

III.2. Calorimétrie différentielle à balayage

Les mesures de la calorimétrie différentielle à balayage, DSC (differential scanning calorimetry) ont été faites sur un appareil type SETARAM DSC 12 au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux à l'ENS Takaddoum. Les essais sont effectués sous un débit de 10 cm³/min d'argon et une vitesse en montée en température de 15°C/min. La masse initiale de l'échantillon est d'environ 10 mg et la granulométrie de l'ordre de 1mm.

III.3. Procédure de traitement thermique en lit fixe

Le traitement thermique des graines de dattes est effectué dans un lit fixe sous un courant d'azote de 60 cm³/min avec une vitesse de montée en température de 5°C/min sur les graines de dattes sous forme de poudre et de morceaux. Le dispositif expérimental utilisé à cet effet, est un réacteur constitué d'un tube en quartz au milieu duquel est placé un porte échantillon. Le chauffage de l'installation est assuré par un four électrique de forme cylindrique, type Thermolyne 21100 (figure III.5). La température de la réaction est contrôlée par un thermocouple. Ce dernier est placé à l'intérieur du tube réactionnel et lié à un système de régulation de température. Dans cette installation, seules sont connues les masses et les dimensions des échantillons avant et après la sollicitation thermique. Les températures finales examinées varient de 200 à 450°C. Le temps de séjour du résidu à la température de réaction étant de 30 minutes. Les graines de dattes en poudre et en morceaux traitées thermiquement sont respectivement dénommés GDPT et GDET.

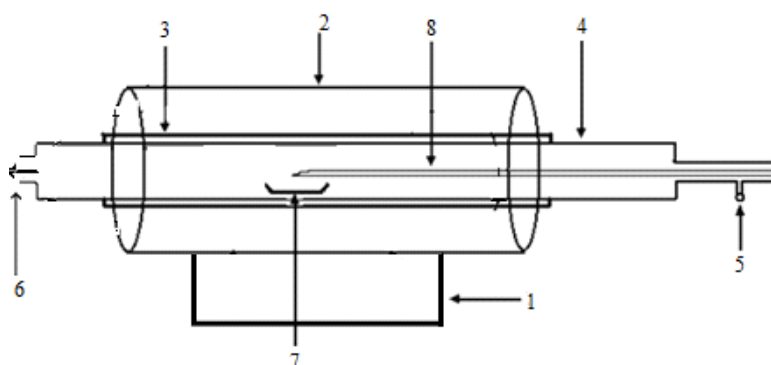


Figure III.5 : Schéma du four Thermolyne (21100 Tube Furnace)

- | | |
|-------------------------------|------------------------------------|
| 1- Support | 5- Entrée de gaz (N ₂) |
| 2- Four | 6- Evacuation des gaz |
| 3- Tube en alumine | 7- Porte échantillon |
| 4- Tube en quartz réactionnel | 8- Thermocouple (chromel-alumel) |

III.4. Méthode de mesure des variations dimensionnelles

Les mesures des variations dimensionnelles que subissent les graines de dattes au cours de leur traitement thermique sont faites sur des graines entières. Les échantillons sont mesurés dans les directions principales avant et après traitement. Les dimensions des échantillons sont mesurées au 1/100 de mm près. Dans tous les essais, les conditions opératoires sont identiques à celles utilisées lors du traitement thermique de la poudre des graines notamment la vitesse de montée en température et le débit du gaz.

La déformation globale correspond à la variation de volume d'un matériau. Cette variation peut, en général, être représentée par le Jacobien de la transformation, noté (J) [297, 358]. Le Jacobien est le rapport du volume de l'échantillon à un instant donné (V) au volume initial (V_0). En mécanique des milieux continus, le Jacobien s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} J &= V/V_0 \\ J &= 1 + \text{div} \vec{u} \\ J &= 1 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \end{aligned}$$

Où $\vec{u}$ est le vecteur déplacement, ε_1 , ε_2 et ε_3 sont les déformations dans les directions principales de l'échantillon.

IV. Résultats et discussions

IV.1. Mesures en régime dynamique

IV.1.1. Analyse thermogravimétrique en atmosphère inerte

La figure III.6 regroupe les tracés de la perte de masse (ATG) et de la dérivée de perte de masse (DTG) des graines de dattes en fonction de la température.

Le thermogramme met en évidence deux zones, une première avec une perte de 6 % et la seconde avec une perte de 58 %. La première s'étale de la température ambiante à environ 160°C est relative à la déshydratation. Cette dernière serait liée au départ de l'eau dite libre du matériau [359]. Au cours de cette étape, d'autres composés volatils peuvent également quitter le matériau [360].

La seconde zone, de 160 à 410°C, correspond à la pyrolyse proprement dite. La perte de masse y est de 58% et représente les matières volatiles, condensables et non condensables, émises par la décomposition de la matière végétale. A la fin de la

sollicitation thermique, le rendement en résidu solide, en l'occurrence le charbon, est de 29% à 500°C. Les ruptures de pente du thermogramme dans l'intervalle de température compris entre 160 et 410°C indiquent la décomposition des différents constituants des graines de dattes. La combinaison des tracés ATG et DTG permet de distinguer trois groupes de constituants et les intervalles de leur décomposition. Ainsi, entre 160 et 230°C, la perte de masse est de 3 %, entre 230 et 320°C la perte est de 35 %, et de 320 à 410°C la perte est de 20 %.

Les travaux de la littérature relatifs à la décomposition thermique des matières végétales [361] et celle des graines de dattes [362, 363] permettent d'attribuer la première perte à la décomposition des hémicelluloses, la deuxième à celle de la cellulose et la dernière à celle de la lignine. Cette dernière se décompose des faibles aux températures élevées et sa décomposition se poursuit tant que la sollicitation thermique est maintenue [358, 364]. Autrement dit, le premier épaulement du tracé DTG est relatif à la décomposition conjointe des hémicelluloses et de la lignine et le pic central à celui de la cellulose et de la lignine. Le dernier pic correspondrait à la décomposition de la lignine et des composés à haut poids moléculaires [362]. Au-delà de 410°C, la perte de masse est faible, la décomposition prend pratiquement fin et le charbon est formé.

Comme c'est le cas des matières végétales, la fraction organique des GD est constituée de sucres et de composés phénoliques. Une partie des sucres formeraient la cellulose, l'autre les hémicelluloses et les composés phénoliques la lignine. La polymérisation des sucres et celle des polyphénols ne conduiraient pas forcément à la composition et à la structure des hémicelluloses et des lignines du bois. Rappelons que parmi les composés phénoliques, il y a le *p*-hydroxybenzoïque, protocatéchuïque, *m*-coumarique, férulique, *p*-coumarique, vanillique, *o*-coumarique, gallique et caféique [62]. Ces composés diffèrent des monomères de base de la lignine du bois qui sont les trois unités *p*-hydroxyphényl, guaiacyl et syringyl [365]. La lignine des GD aurait alors une composition différente de celle de la lignine du bois mais aucun travail bibliographique n'a abordé ce point du moins à notre connaissance. Toujours est-il que cela pourrait expliquer le fait que le dernier pic du tracé DTG des GD soit moins prononcé dans le cas du bois [270, 366].

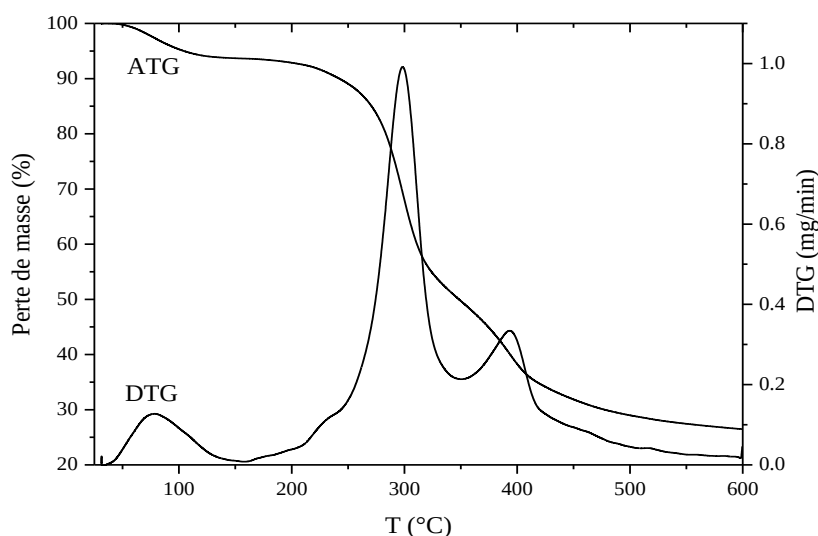


Figure III.6 : Tracés ATG et DTG des graines de dattes

IV.1.2. Analyses thermiques différentielle et calorimétrie différentielle à balayage

La figure III.7 regroupe les thermogrammes DSC correspondants à la transition vitreuse (a) au premier (b) et au deuxième réchauffement (c) des graines de dattes. Le tracé ATD des graines de dattes et les fractographies post-mortem des graines de dattes brutes et traitées sont respectivement données sur les figures III.8 et 9.

Le thermogramme DSC du premier réchauffement indique que la température de transition vitreuse des graines des dattes se situe à 80°C (figure III.a et b). En dessous de cette température, les graines des dattes sont dans un état vitreux et ont un comportement de solide élastique. Au dessus de cette température, le matériau est dans un état viscoélastique et se comporte comme un solide plastique [367] comme nous allons le voir dans la suite. Le comportement viscoélastique s'installe par affaiblissement de liaisons moléculaires qui coïncide avec l'étape de déshydratation où a lieu essentiellement le dégagement de molécules d'eau liées à la structure par des liaisons de Van der Waals [359].

Le tracé ATD (figure III.8) montre d'abord un pic endothermique relatif à la déshydratation suivi d'un pic exothermique dont le maximum se situe vers 307°C . Comme c'est le cas avec l'ATD, le thermogramme DSC du premier réchauffement (figure III.7b) montre, après l'étape de déshydratation, que la décomposition des graines

de dattes est associée à des flux de chaleur exothermiques. La caractérisation au MEB (figure III.9, annexe 5) indique la formation et le développement d'une phase plastique conformément aux concepts de la mécanique de la rupture. Ces principes stipulent que la sollicitation thermique qui conduit à une dévolatilisation de la matière engendre des frottements internes et des réorganisations dans la structure du matériau [297, 299]. Ces frottements nécessitent un apport d'énergie qui est emmagasinée dans la structure jusqu'à la rupture de celle-ci [297, 367]. La fractographie (c) montre une nette apparition de fissures signifiant la rupture de la phase plastique. Les fractographies (a) et (b) prouvent que la phase plastique s'est développée par craquelures (a) et par cisaillement (b). La formation, le développement et la rupture de cette phase sont à l'origine de l'exothermicité de la réaction [297, 299]. Le développement de cette phase se poursuit lors du deuxième réchauffement dans la mesure où celui-ci manifeste un effet exothermique (figure III.7c). Ce dernier étant plus faible que celui du premier réchauffement indique que l'essentiel du développement de la phase plastique a lieu lors du premier réchauffement [368]. Enfin, les fractographies de la figure III.9 (d) renseignent sur la formation et le développement de la porosité de l'échantillon.

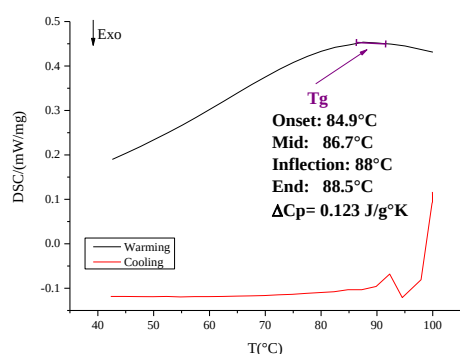


Figure III.7a: Thermogramme DSC des GDP, température de la transition vitreuse T_v

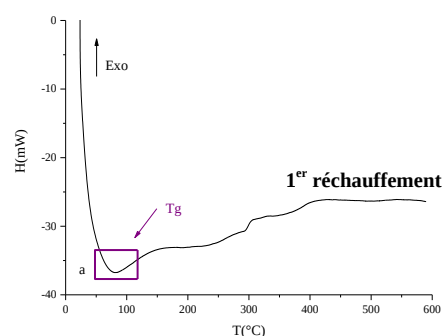


Figure III.7b : Thermogramme DSC des GDP, premier réchauffement

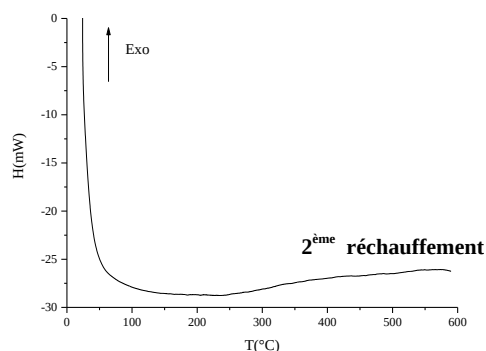


Figure III.7c : Thermogramme DSC des GDP, deuxième réchauffement

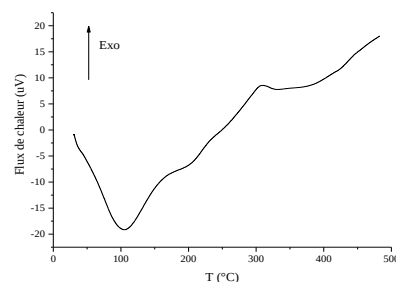


Figure III.8 : Tracé ATD des GDP

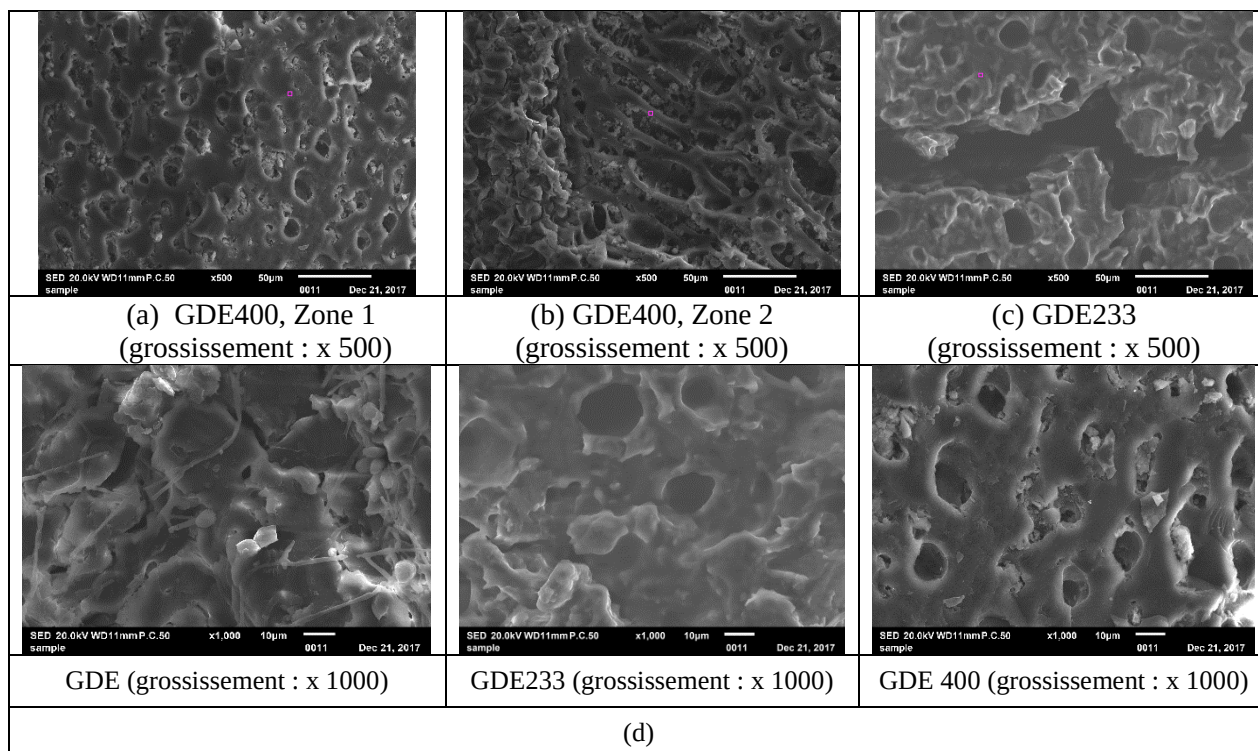


Figure III.9 : Images prises par MEB des graines de dattes

IV.1.3. Analyse thermogravimétrique à différentes vitesses de chauffe sous azote

Les figures III.10.a et b regroupent respectivement les tracés ATG et DTG obtenus sous atmosphère inerte à différentes vitesses de montée en température.

La perte de masse n'est pas très affectée par l'élévation de la vitesse de montée en température alors que la vitesse de perte de masse l'est fortement compte tenu de l'intensité des pics DTG. En effet, la figure III.10.b montre qu'un apport de chaleur important est en faveur de la dégradation sans pour autant affecter le mécanisme réactionnel. En revanche, l'apport grandissant d'énergie décale quelque peu les minima et les maxima des pics DTG vers des températures élevées (tableau III.4). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une augmentation de la vitesse de chauffe réduit le temps de séjour (figure III.10.c et d, annexe 6) et que la réaction qui devait se faire à une température donnée se produira à une température plus élevée [369]. Le décalage des pics peut aussi être la conséquence de gradients de température au sein du matériau [370]. Ces décalages peuvent être limités en minimisant les limitations physiques [362] et en ne dépassant pas une gamme de température 20°C [370]. Nos résultats concordent avec ceux obtenus par El Hamidi [371] mais pas avec ceux de Abed [362]

Tableau III.4. Evolution des températures des minima et des maxima des pics DTG avec la vitesse de montée en température

$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$		HC+L		C+L	L
10	Maxima	231		298	395
	minima	206	244	349	417
15	Maxima	235		301	399
	minima	208	248	354	429
20	Maxima	239		305	404
	minima	221	247	358	445

HC : Hémicelluloses, C : Cellulose et L : Lignine

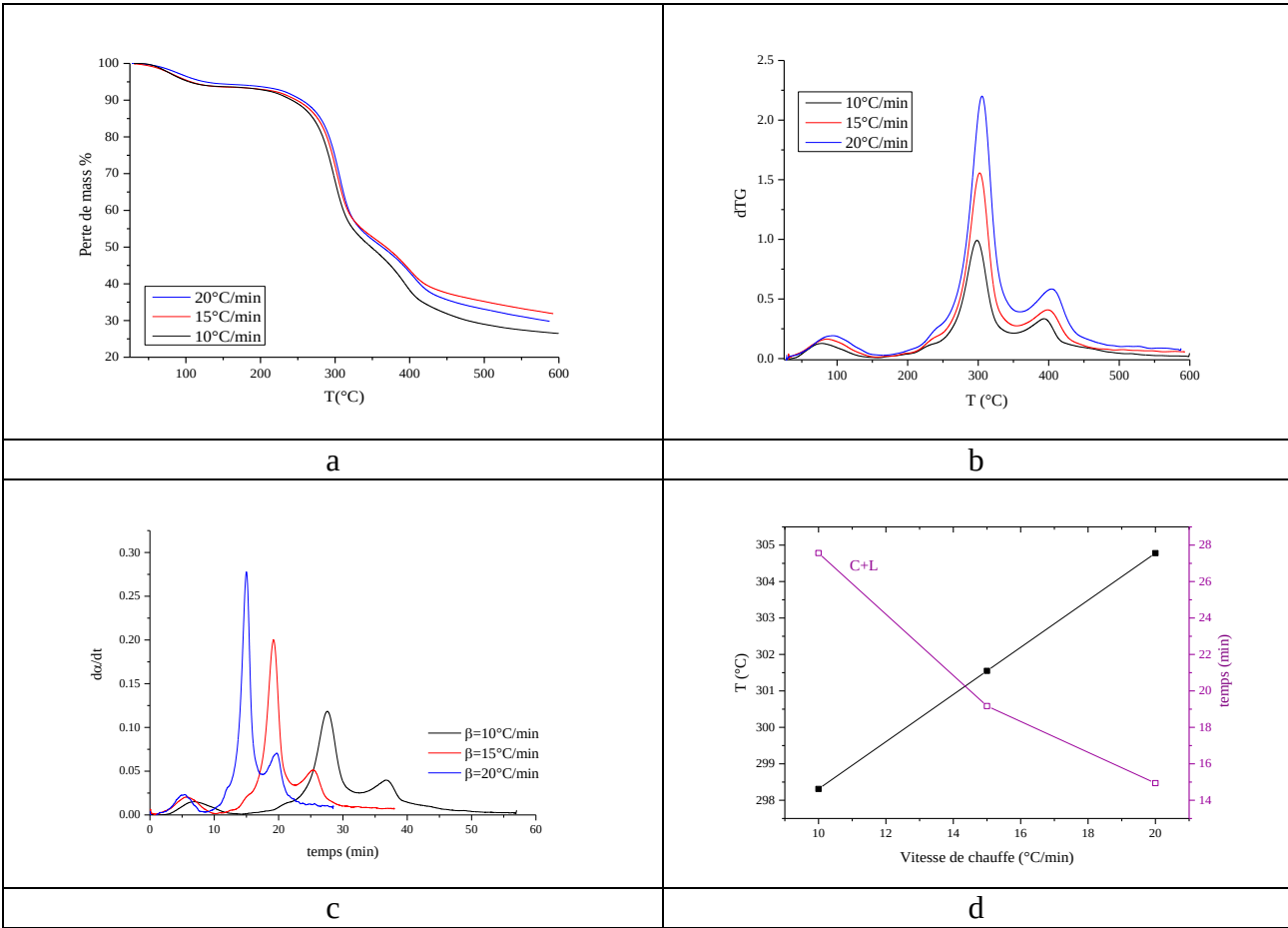


Figure III.10 : ATG (a) en fonction de la température, DTG en fonction de la température (b) et en fonction du temps (c) des GD à trois vitesses de chauffe sous atmosphère inerte. T_{max} et temps correspondant au pic de la cellulose en fonction de la vitesse de chauffe (d)

IV.1.4. Analyse thermogravimétrique sous atmosphère oxydante

Les figures III.11 a et b regroupent les tracés respectivement de la perte de masse ATG et de la vitesse de perte de masse DTG des graines de dattes en fonction de la température sous atmosphères inerte et oxydante.

En-dessous de 300°C, les tracés de perte de masse sont pratiquement confondus, le processus de dégradation serait alors similaire quelque soit l'atmosphère oxydante ou inerte. En revanche, au delà de cette température, les tracés se séparent reflétant ainsi la forte propension d'action de l'agent oxydant. Les réactions mises en jeu en atmosphère inerte sont en faveur de la formation du charbon alors qu'en atmosphère oxydante, le charbon formé est réduit en cendres. D'après Shafizadeh [295], le charbon est consommé, en atmosphère oxydante, par les réactions de scissions de chaîne. Les réactions en milieu oxydant diffèrent des réactions en milieu inerte, ces dernières ont fait l'objet du paragraphe II.9.1.3.

Les tracés de vitesse de perte de masse se confondent en début du processus. L'intensité du pic central est supérieure en présence de l'oxygène, ce dernier activerait la dévolatilisation des GD, spécifiquement celle de la cellulose. Lors de la chute de vitesse de la décomposition de la cellulose, un épaulement apparaît sur le tracé DTG des GD. L'épaulement à 309,2°C peut être attribué à la dévolatilisation de la lignine. Cette dégradation débute en présence de l'oxygène bien avant celle en présence d'azote. Alors que les derniers stades de la décomposition thermique sous azote apparaissent vers 400°C, signifiant la formation d'une bonne quantité de charbon, deux pics figurent sur le tracé DTG des GD sous air. Le premier prend naissance à 400°C et le second à 480°C et seraient tous les deux relatifs à la décomposition de la lignine. Sous l'effet de la sollicitation thermique, cette dernière subit une déformation plastique par craquelures et par cisaillement (paragraphe IV.1.2) [299]. La formation et le développement de cette phase rendent le matériau très stable thermiquement et c'est pourquoi, même sous air, cette phase nécessite deux étapes avant de céder aux sollicitations thermique et gazeuse [372, 373]. Enfin, l'intensité de la vitesse de la première étape de combustion est plus importante que celle de la deuxième.

Les résultats ci-dessus indiquent que l'atmosphère gazeuse n'aurait pas d'effet sur la perte de masse en dessous de 300°C. Des travaux d'analyses thermiques et physico-chimiques complémentaires sont indispensables pour trancher quant à la nature des réactions qui se produisent sous azote et sous air entre 200 et 300°C, autrement dit dans

la zone de torréfaction. Ceci permettrait de préciser, entre autres, l'effet de l'atmosphère gazeuse sur la qualité du café des GD.

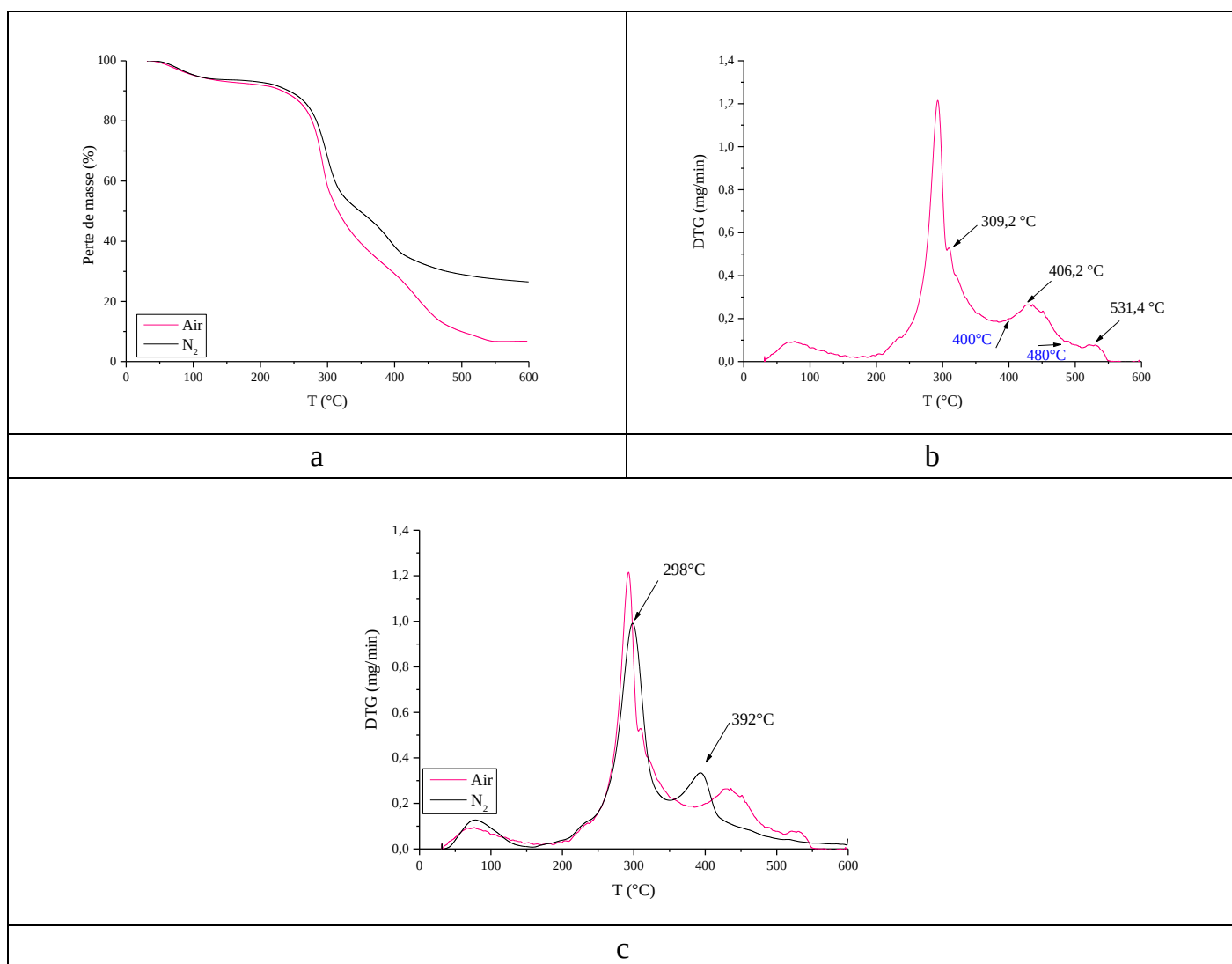


Figure III.11 : Tracés ATG des graines de dattes sous atmosphères inerte et oxydative (a), Tracé DTG sous atmosphère oxydative (b), Tracés DTG des graines de dattes sous atmosphères inerte et oxydative (c)

IV.1.5. Traitement thermique en lit fixe sous atmosphère inerte

La perte de masse en fonction de la température des graines de dattes en poudre et en morceaux est illustrée dans la figure III.12. La figure III.13 regroupe les tracés de perte en masse des morceaux des graines de dattes et les mesures des variations dimensionnelles correspondantes.

L'analyse de la figure III.12 met en évidence les limitations physiques car la perte de masse de la poudre est supérieure à celle des graines entières. En effet, la dimension et la géométrie des particules ont une influence sur l'homogénéité de la température au sein de l'échantillon [374], sur le temps de séjour des volatiles dans la matrice solide [375, 376], sur le rendement des produits de la réaction [377, 378] et sur la vitesse et le régime de la réaction [362]

Les dimensions des GD entières diminuent globalement de volume au cours de la sollicitation thermique indiquant son rétrécissement. En effet, le volume des graines de dattes a diminué de 10% à 243°C et de 50% à 400°C (figure III.13). Les fractographies de la figure III.14 mettent en évidence la perte de masse et le rétrécissement du matériau à l'échelle microscopique. Ainsi, les agglomérats denses à l'état brut deviennent (figure III.14a), après perte de leur contenu sous l'effet de la température, des capsules vides, translucides et ténues (figures III.14b et c). De plus, les capsules s'aplatissant et se resserrant, toujours sous l'effet de la température, mettent en exergue le rétrécissement du matériau.

Par ailleurs, le tracé du Jacobien de la transformation indique que le matériau augmente légèrement de volume vers 206, 256, 277 et 400°C. Cette légère augmentation de volume provient des réarrangements qui se produisent dans la structure sous l'effet de la sollicitation thermique et corrobore la formation et le développement de la phase plastique comme il est déjà précisé dans le paragraphe précédent.

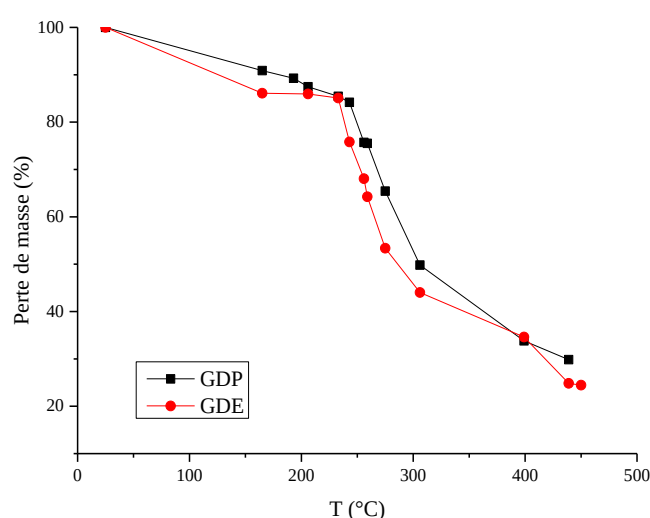


Figure III.12 : Pertes de masse des GDP et GDE

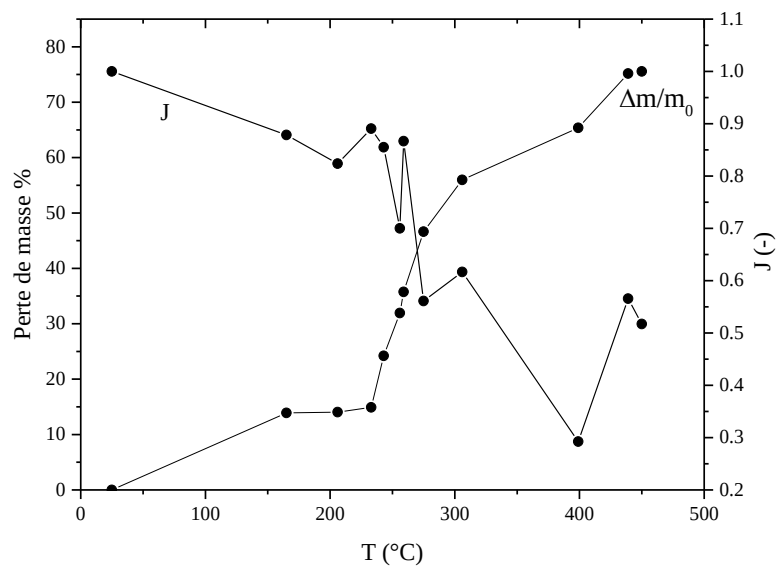


Figure III.13 : Perte de masse et VD des GDE

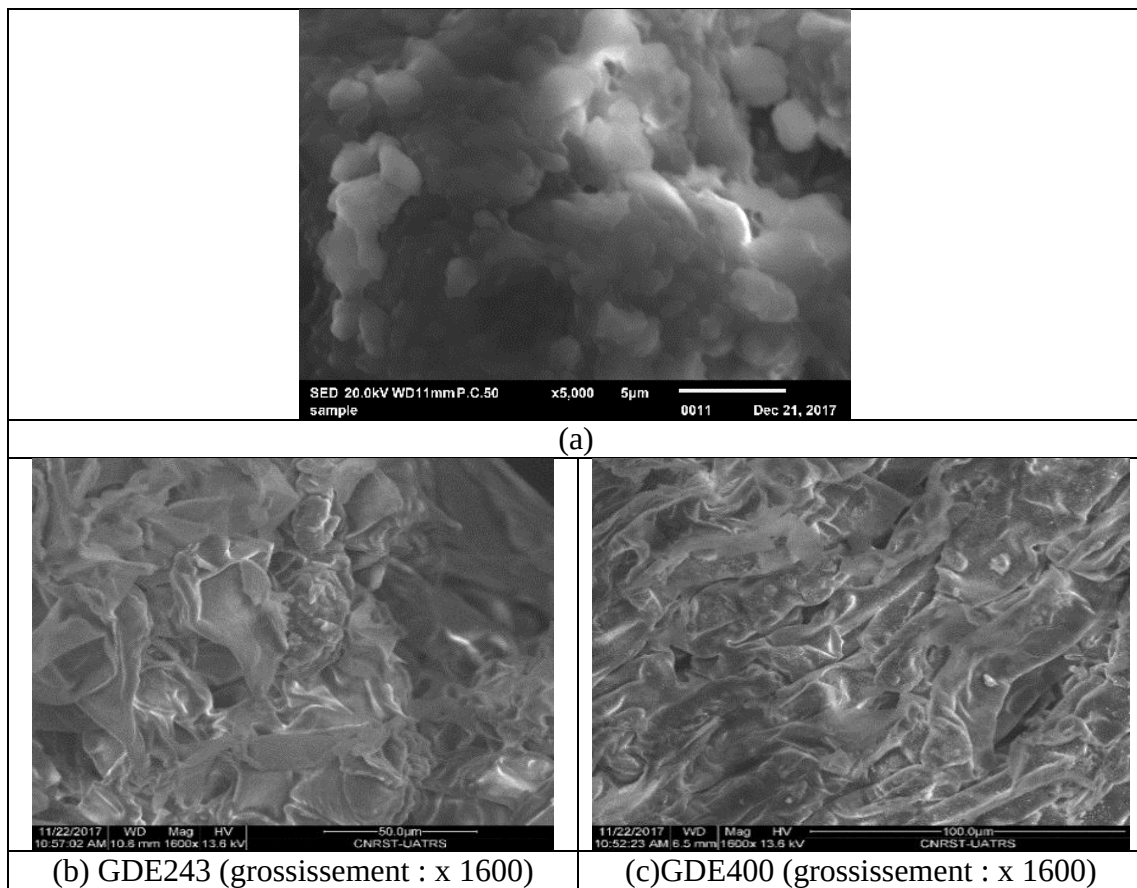


Figure III.14 : Images prises par MEB des graines de dattes brutes (a) et traitées thermiquement (b et c)

IV.2. Mesures en isotherme

La figure III.15 regroupe les tracés de perte de masse en fonction du temps obtenus à partir des expériences isothermes. La phase de montée en température est réalisée à 5°C/min et les isothermes sont réalisées à 140, 180, 200, 220, 260 et 360°C. Les résultats indiquent que plus la température de l'isotherme est élevée plus la perte de masse correspondante est importante. De plus, la vitesse de dégradation du matériau est rapide pendant les trente premières minutes de réaction puis ralentit après. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés dans la littérature pour le bois [307, 317].

Deux contraintes sont associées aux mesures en isotherme. La première est relative à la perte de masse que subit l'échantillon avant d'atteindre l'isotherme et la seconde à la détermination de la masse de fin de réaction. En effet, la perte de masse de l'échantillon dépend de l'isotherme à atteindre, plus celle-ci est élevée plus la perte est conséquente. Une fois l'isotherme atteinte, la perte de masse, même au bout de longue durée de réaction, a toujours lieu certes faiblement mais continuellement. L'échantillon doit impérativement séjourner le plus longtemps possible à la température choisie pour une détermination convenable de la masse de fin de réaction. Toute erreur dans la détermination de cette dernière se répercute sur celle des paramètres cinétiques. Dans la mesure où la vitesse de réaction du matériau est rapide dans les premiers instants de la réaction, certains auteurs considèrent que la masse de fin de réaction correspond à la fin de cette phase [379]. En ce qui nous concerne, la phase rapide se termine au bout de 30 min de réaction. Le tableau III.5 regroupe les masses de fin de réaction de chacune des isothermes examinées.

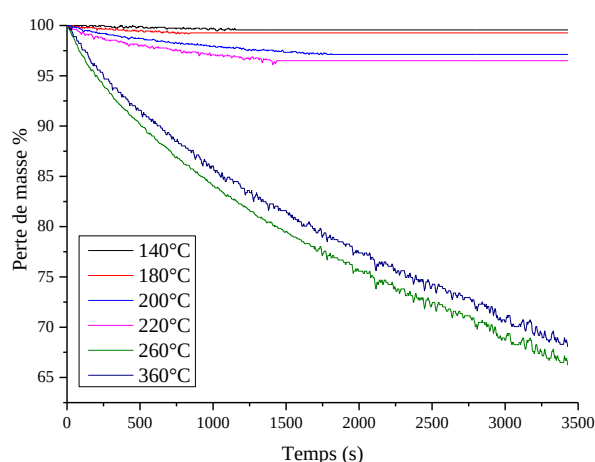


Figure III.15 : Perte de masse en régime isotherme

Tableau III.5 : Perte de masse d'échantillon, sur base sèche, avant le palier et perte de masse de fin de réaction.

Température	140°C	180°C	200°C	220°C	260°C	360°C
Perte de masse d'échantillon, sur base sèche, avant le palier (%)	0,34	1,08	1,83	3,65	9,82	63,71
Perte de masse de fin de réaction (%)	0,43	0,73	2,87	3,50	22,72	31,92

Avec

$$\text{Perte de masse d'échantillon, sur base sèche, avant le palier} = \frac{m_{120} - m_{\text{palier}}}{m_{120}} \times 100$$

$$\text{Perte de masse de fin de réaction} = \frac{m_i - m_{30}}{m_i} \times 100$$

m_i : masse une fois le palier d'isotherme atteint

m_{30} : masse au temps $t = 30$ min

m_{120} : masse à la température de 120°C (déshydratation)

IV.3. Mesures diélectriques

Le paragraphe IV.2.3 du chapitre II portait sur les propriétés diélectriques des graines de dattes brutes. Nous avons tenté de suivre l'évolution des propriétés du matériau sollicité thermiquement mais en vain. Il n'était pas possible de découper des échantillons au format et aux dimensions souhaités car l'échantillon traité thermiquement était friable. Pour pallier cet inconvénient, plusieurs échantillons ont été découpés sur des graines brutes, traités thermiquement mais les résidus traités étaient également friables.

IV.4. Diffraction des rayons X

La figure III.16 regroupe les diagrammes de la poudre des graines de dattes brutes et traitées thermiquement sous argon. L'indice de cristallinité CrI estimé par la méthode empirique de Segal et coll. [380] est représenté en fonction de la température sur la figure III.17. L'expression de Segal et coll. [380] permettant d'atteindre CrI est la suivante :

$$\text{CrI} = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}}$$

Avec :

I_{002} est l'intensité maximale du pic de diffraction du plan (002) situé à $2\theta = 20^\circ$

I_{AM} est l'intensité diffusée par la phase amorphe de l'échantillon situé à $2\theta = 18^\circ$

Les diffractogrammes de la figure III.16 ne présentent pas une ligne de base horizontale. Cela indiquerait que la majeure partie des matériaux est amorphe. Cependant, pour les graines de dattes brutes et traitées à des températures inférieures à 300°C, quelques pics de diffraction émergent de la ligne de base, indiquant la présence d'une petite quantité de cellulose cristalline et d'hémicellulose (tableau II.7, paragraphe IV.3.2, Chapitre II). Les diffractogrammes présentent une allure similaire. Ils montrent tous la présence de deux raies larges dont l'intensité de la première est plus importante que celle de la seconde. Pour les graines brutes, ces raies sont situées respectivement vers $2\theta = 20^\circ$ et 44° et correspondent aux diffractions des plans réticulaires (002) et (100) [306, 381]. D'après Radovic et coll. [382-384], ces raies sont caractéristiques des matériaux carbonés très désordonnés. D'autre part, au fur et à mesure que la température augmente, un léger déplacement de 2θ vers les plus grandes valeurs est noté pour les deux raies. Le caractère amorphe décelé par rayons X est confirmé par les observations faites par microscopie électronique à balayage (figure III.9) et par analyse infrarouge (figure III.18, paragraphe IV.5).

L'évolution de l'indice de cristallinité (figure III.17) indique que celui-ci diminue après traitement des dattes à 200°C. La diminution de CrI serait due, d'après Wen et coll. [301], à la rupture des liaisons hydrogène. Les propos de Wen et coll. [301] sont justifiés car dans l'analyse IR des graines de dattes, les bandes relatives aux groupements hydroxyles, impliqués dans les liaisons hydrogène intramoléculaires, diminuent d'intensité (paragraphe IV.5). A 250°C, CrI augmente sans atteindre la valeur de CrI des graines brutes. L'augmentation de CrI résulterait, d'après Wen et coll.[301], de la dégradation des hémicelluloses et de la cristallisation des zones amorphes de la cellulose. D'autres informations sur la décomposition et la cristallisation des zones amorphes de la cellulose sont données dans le paragraphe II.2.3. Au-delà de 250°C, CrI diminue indiquant la décomposition des zones cristallines de la cellulose [82, 287, 385, 386].

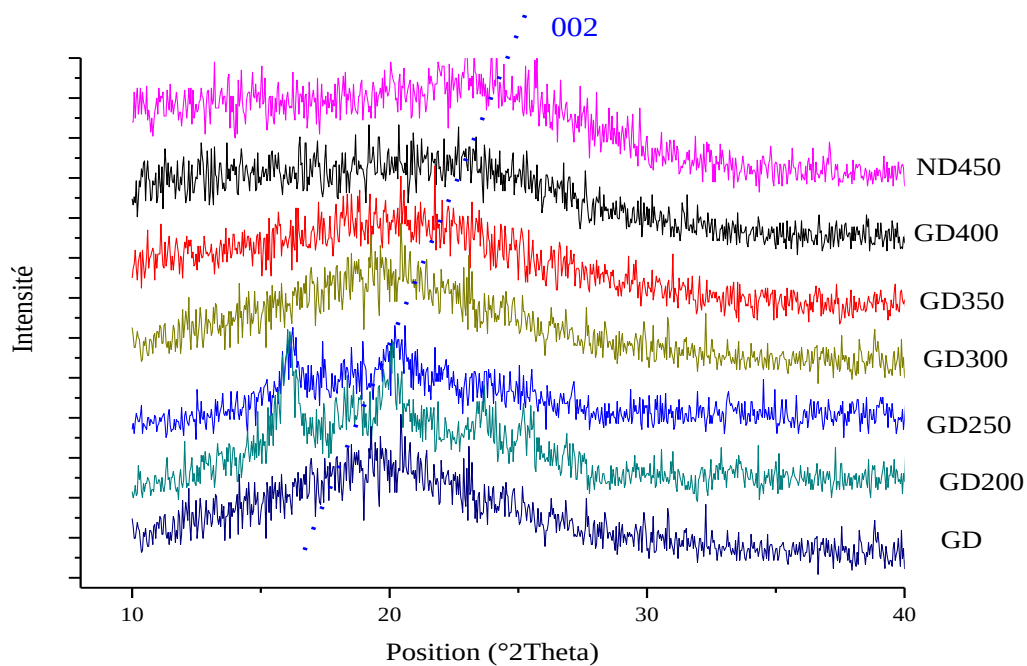


Figure III.16 : Diffractogrammes des rayons X des GD brutes et de celles traitées thermiquement sous argon

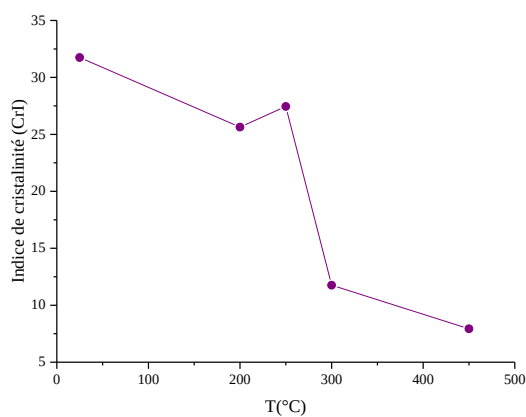


Figure III.17 : Indice cristallinité en fonction de la température

IV.5. Spectroscopie infrarouge

L'évolution des groupements fonctionnels au cours du traitement thermique est illustrée sur les spectres infrarouges de la figure III.18. Nous procédons à l'analyse globale des spectres suivie de leur analyse par groupements fonctionnels.

IV.5.1. Analyse globale des spectres

Globalement, les spectres de la zone de torréfaction sont pratiquement similaires avec toutefois une légère différence dans l'intensité des bandes d'absorption. Ceci se justifie par la faible perte de masse de l'échantillon dans cette zone (paragraphe IV.1.1). En revanche, après la zone de torréfaction, les spectres présentent un élargissement des bandes avec une diminution de leur intensité et une perte en résolution, seules subsistent quelques vibrations. La disparition des bandes provient de la dégradation des principaux constituants des graines de dattes sous la sollicitation thermique accompagnée de la formation de la phase thermoplastique confirmée également par la caractérisation microscopique (paragraphe IV.1.5). La formation de cette phase rend le matériau amorphe, caractère précédemment décelé par diffraction des rayons X (paragraphe IV.4).

IV.5.2. Analyse par groupement fonctionnels

L'analyse de la figure III.18 montre que l'intensité de la bande relative à $\nu(\text{O-H})$ diminue progressivement avec l'augmentation de la température jusqu'à sa disparition totale pour les échantillons traités au-delà de 300°C. Cette perte indique que les groupements oxygénés phénoliques et alcooliques sont thermiquement instables [264, 387].

Par ailleurs, les bandes correspondant aux vibrations de valence des groupements méthyle et méthylène de GDB persistent pour les échantillons et elles ne sont plus discernables pour les échantillons carbonisés. La perte de ces groupements est en faveur d'une diminution de l'aliphatité [306, 387, 388, 389] et d'une augmentation de l'aromaticité [387, 388-391]. Le développement de cette dernière est corroboré par l'augmentation de l'intensité des vibrations de déformation hors du plan $\gamma(\text{C-H})$ aromatiques et par l'apparition de nouvelles absorptions à 720 cm^{-1} (tableau III.6).

Quant à la vibration $\nu(\text{C=O})$ à 1747 cm^{-1} relative aux groupements carbonyles, elle diminue d'intensité jusqu'à sa disparition totale sur les spectres de GD400 et GD450. Signalons l'apparition d'une nouvelle absorption de faible intensité à 1700 cm^{-1} qui, elle-même, diminue d'intensité avec l'augmentation de la température. Cette dernière pourrait être due aux réactions de polymérisation et de fragmentation des cycles [264].

Pour ce qui est des vibrations $\nu(\text{C=C})$, l'épaule à 1652 cm^{-1} relatif aux groupes fonctionnels aliphatiques persiste pour les échantillons torréfiés et disparaît dans le cas de GD400 et GD450. Cependant, les vibrations squelettiques $\nu(\text{C=C})$ dans les noyaux

aromatiques qui existaient dans les graines brutes persistent avec un léger déplacement vers les basses fréquences.

Enfin, les vibrations de valence $\nu(\text{C-O})$ situées à 1286, 1241, 1150 et 1120 cm^{-1} persistent pour tous les échantillons. Les bandes très fortes situées à 1058, 1032, 1005 et 940 cm^{-1} ont diminué d'intensité mais existent dans les résidus du traitement à 200 et 250°C. Ces bandes se présentent sous forme d'épaulement pour les autres échantillons. Cette évolution est pratiquement similaire à celle de la bande $\nu(\text{O-H})$. Il est ainsi possible d'avancer que ces bandes pourraient être attribuées à $\nu(\text{C-O})$ des alcools primaires et secondaires [264].

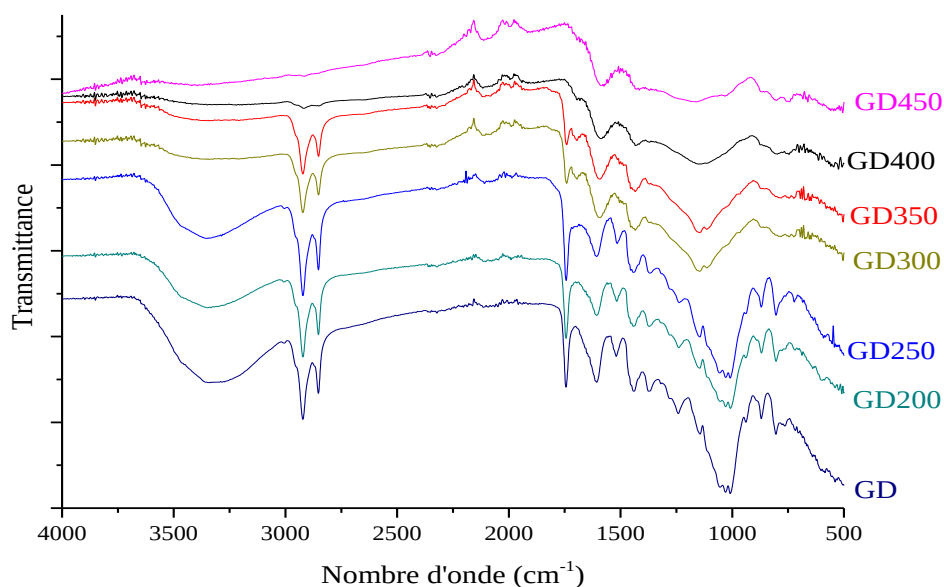


Figure III.18 : Evolution des groupements fonctionnels avec le traitement thermique

Tableau III.6 : Attributions des vibrations fondamentales des graines de dattes brutes et de celles traitées thermiquement

Nombre d'onde (cm ⁻¹)							Attributions	
GDB	GD200	GD250	GD300	GD350	GD400	GD450		
3470 (ép)	3470	3470	3470	-	-	-	ν(O-H) _{ass}	
3361 (M)	3361	3371	-	-	-	-		
3266 (M)	-	-	-	-	-	-		
3009 (f)	3009	3009	-	-	-	-		
2952 (ép)	2952	2952	2952	2952	-	-	ν ^{as} _{CH3}	Vibration des groupements C-H
2924 (F)	2924	2924	2924	2924	2924 (f)	2924 (ép)	ν ^{as} _{CH2}	
2851 (M)	2851	2851	2851	2851	2851 (f)	-	ν ^s _{CH3} et/ou ν ^s _{CH2}	
1747 (F)	1747	1747	1738 (m)	1738(m)	-	-	ν(C=O)	
-	-	-	1700 (f)	1700 (f)	1700 (ép)	1700 (ép)		
1652 (ép)	1652	1652	1652	1652	-	-	ν(C=C) aliphatique	
1610 (M)	1610	1610	1591	1591	1591	1591	ν(C=C) aromatique et/ ou ν(C=N)	
1515 (M)	1515	1515	1506 (ép)	1506(ép)	-	-	ν(C=C) aromatique	
1468 (ép)	1468	1468	1468	1468	1468(ép)	-		
1439 (M)	1439	1439	1439	1439	1430	1430	δ ^{as} _{CH3} et/ou δ _{CH2}	
1372 (M)	1372	1372	1372 (ép)	1372 (ép)	1372 (ép)	1372 (ép)	δ ^s _{CH3} et /ou δ _{OH}	
1320 (ép)	1320	1320	1320	1320	-	-	δ(O-H)	
1286 (ép)	1286	1286	1286	1286	-	-	ν (C-O-C), νC-OH	
1241 (F)	1241 (M)	1241 (M)	1241 (ép)	1241 (ép)	-	-		
1150 (F)	1150	1150	1150	1150	1150	1150		
1120 (ép)	1120 (ép)	1120 (ép)	1120 (F)	1120 (F)	1120 (F)	-		
1058 (TF)	1058	1058	-	-	-	-		
1032 (TF)	1032	1032	1032 (ép)	1032 (ép)	-	-		
1005 (TF)	1005	1005	1005 (ép)	1005 (ép)	-	-		
940 (F)	940	940	940 (ép)	940 (ép)	-	-		
867 (F)	867	867	867	867	-	-	γ(C-H) hors du plan	
802 (F)	802	802	802	802	-	-		
762 (F)	-	-	-	-	-	-		
-	720	720	720	720	-	-		

ép : épaulement ; f : faible ; m : moyenne à faible ; M : moyenne à forte ; F ; forte ; TF : très forte

V. Conclusion

La première partie de ce chapitre, réservée à la synthèse bibliographique, permet de dégager plusieurs points importants. La torréfaction, traitement thermique initialement appliqué aux denrées alimentaires, présente actuellement un intérêt certain dans les applications à visée énergétique. Le principe étant de modifier au mieux et de façon contrôlée les propriétés des matières ligno-cellulosiques. La torréfaction facilite le broyage de la biomasse, prolonge sa durée de stockage, réduit considérablement son affinité à l'humidité et concentre son contenu énergétique. La contre partie étant bien entendu la perte de masse ou la masse résiduelle qui dépend de l'intensité du traitement. Quelque soit l'intérêt du produit principal de la torréfaction, les co-produits condensables et incondensables devraient être valorisés auquel cas ce serait une perte économique. Pour les applications à visée énergétique, la biomasse torréfiée est un combustible de choix pour les réacteurs de combustion et de gazéification. Quant aux installations de torréfaction, elles ne sont pas, du moins pour l'instant, commercialisées à grande échelle en raison de problèmes techniques et économiques. La torréfaction se fait toujours d'une façon artisanale et même domestique. C'est d'ailleurs le cas pour certaines denrées alimentaires au Maroc notamment les GD. Peu d'études portent sur la torréfaction des GD à l'échelle de laboratoire et pratiquement aucune aux échelles pilote et industrielle.

La deuxième partie de ce chapitre est relative aux aspects physico-chimiques et thermomécaniques accompagnant la sollicitation thermique des GD de la variété marocaine *Boufaggous* en régimes dynamique et isotherme.

L'ATG en régime dynamique en atmosphère inerte indique, après déshydratation du matériau, que la dégradation des différents constituants des graines de dattes s'effectue essentiellement entre 120 et 410°C. La DTG met en évidence un pic bien résolu vers 300°C, entouré de deux épaulements. Ces derniers suggèrent, des faibles températures aux plus élevées, que ce sont les hémicelluloses et la lignine qui se décomposent conjointement d'abord, suivies de la cellulose et de la lignine et enfin de la lignine résiduelle. Sous atmosphère oxydante, le tracé ATG coïncide avec celui sous azote en dessous de 300°C, les deux tracés se séparent ensuite au-delà de celle-ci. Le tracé DTG sous air indique que la vitesse de dévolatilisation de la cellulose est plus élevée que celle sous azote et que la dévolatilisation de la lignine résiduelle se produit précocement en comparaison à l'atmosphère inerte. Les réactions d'oxydation de la lignine se font en deux étapes, la première commence à 400°C et la seconde à 480°C. La dégradation des

GD est associée à des flux de chaleurs exothermiques, décelés par ATD et DSC. Les essais effectués en lit fixe mettent en évidence les limitations physiques, la perte de masse de la poudre étant inférieure à celle des graines entières. Les dimensions de ces dernières diminuent globalement de volume, de légères augmentations de volume sont néanmoins constatées au cours de la sollicitation thermique. La caractérisation au MEB indique le développement d'une phase plastique par craquelures, par cisaillement et par la formation de fissures. La formation et le développement de cette phase se produit principalement au cours du premier réchauffement du matériau par DSC. La formation de cette phase et le développement du caractère amorphe sont également mis en évidence par caractérisation infrarouge. Cette dernière révèle la diminution de l'intensité et l'élargissement de toutes les bandes lorsque la température de traitement augmente. L'indice de cristallinité des graines de dattes renseigne sur la décomposition des hémicelluloses et sur l'évolution du degré de cristallinité de la cellulose.

L'ATG en régime isotherme en atmosphère inerte indique que la perte de masse durant la phase de montée en température augmente avec l'augmentation de la température de l'isotherme. La perte de masse est proportionnelle à la température de l'isotherme et la vitesse de dégradation des GD, rapide pendant les trente premières minutes de réaction, ralentit après sans pour autant se stabiliser. La masse de fin de réaction, prise au bout de 30 min de réaction, dépend de la température de l'isotherme.

Chapitre IV

Analyse cinétique

Mode de dégradation et paramètres cinétiques du traitement thermique en régime dynamique des graines de dattes

I. Introduction

Les réactions de décomposition thermique des matières lignocellulosiques sont un cas particulier des réactions solide-gaz non catalytiques. Dans ces réactions, il est possible d'étudier la cinétique intrinsèque, en considérant exclusivement la vitesse de la réaction chimique ou de tenir compte en plus des transferts de chaleur et de matière. Le suivi cinétique permet la détermination des paramètres cinétiques qui sont indispensables dans la conception de réacteur de traitement thermique mais aussi pour prévoir le comportement d'un matériau sollicité thermiquement. Lors de la torréfaction, le solide torréfié est le produit principalement recherché, les volatiles présentant moins d'intérêt compte tenu de leur faible pouvoir calorifique, et c'est alors sa cinétique de production qu'il faut suivre. Ceci permettrait d'en optimiser cette dernière et d'en tenir compte dans la conception de réacteur adapté à cet effet.

Les méthodes thermogravimétriques sont les plus employées dans l'étude cinétique de la décomposition thermique des matières lignocellulosiques soit en régime isotherme soit en régime non-isotherme. Chacun de ces régimes a ses limites dans la réalisation des tests sur les matières précitées. Quelques points relatifs à ce sujet ont été précisés au paragraphe II.10 du chapitre III. Dans ce dernier, la perte de masse des GD a été suivie par thermogravimétrie en régimes chimiques dynamique et isotherme et dans les mêmes conditions ensuite en lit fixe. Dans ce chapitre et après une synthèse des méthodes d'analyse cinétique de la littérature, nous présentons les méthodes employées pour atteindre les paramètres cinétiques du traitement thermique des GD, leur mode de dégradation et ensuite une optimisation de ces paramètres par simulations analytique et numérique.

II. Cinétique de la torréfaction

Comme nous l'avons déjà indiqué au paragraphe II du chapitre III, la torréfaction de la biomasse a lieu entre 200 et 300°C sous atmosphère inerte. La réactivité de la biomasse provient essentiellement des hémicelluloses car la cellulose et la lignine sont moins réactives dans l'intervalle de température précité. Ainsi, pour comprendre la torréfaction de la biomasse, il est indispensable de maîtriser la torréfaction des hémicelluloses, sans pour autant négliger celles de la cellulose et de la lignine.

Il n'existe pas à notre connaissance de modèles cinétiques propres à la torréfaction de la biomasse. Néanmoins, de nombreux travaux adaptent les modèles cinétiques de la pyrolyse à la torréfaction [392-396]. Compte tenu du caractère complexe des réactions

qui se produisent lors de la pyrolyse de la biomasse, les approches de sa cinétique sont nombreuses. En effet, la pyrolyse de la biomasse est considérée soit comme une réaction globale soit comme un ensemble de réactions, parallèles, successives, superposées, toutes irréversibles et du premier ordre (Tableau IV.1).

Précisons que pour la pyrolyse de la biomasse, le suivi cinétique est généralement réalisé en régime dynamique alors que la torréfaction est plutôt réalisée en régime isotherme.

Dans ce qui suit, nous présentons les méthodes d'exploitation des données cinétiques. Précisons dès à présent que l'exploitation des données de perte de masse a été effectuée en admettant que la pyrolyse est une réaction globale qui se fait en régime chimique puisque les limitations physiques sont minimisées. En effet, la dimension des particules est inférieure à 2mm et la masse initiale de l'échantillon est environ 10 mg.

Tableau IV.1 : Modèles cinétiques de la torréfaction

Modèle cinétique	Principe	Avantages	Inconvénients	Réf
Une étape Matériau solide $\xrightarrow{k_V}$ Volatiles+char	La dégradation du matériau est considérée, comme une réaction en une étape avec un rendement en char fixé	Très simple	-Pas de prise en compte de l'effet de la température sur le rendement en solide et espèces volatiles. -Pas de prise en compte de la première étape rapide et seconde étape plus lente de la réaction, à T constante.	[392]
3 réactions parallèles Matériau solide $\begin{matrix} \nearrow k_G & \text{Gaz} \\ \rightarrow k_T & \text{Goudrons} \\ \searrow k_C & \text{Char} \end{matrix}$	Plus complet, permet de prévoir la production simultanée et indépendante de la fraction en espèces condensables, gaz, et solide en fonction de la température.	Influence de la température prise en compte	- Pas de prise en compte de la première étape rapide et seconde étape plus lente de la réaction, à T constante -Non extrapolable à différents bois	[393]
2 réactions successives Matériau solide $\begin{matrix} \nearrow k_{V1} & V_1 \\ \xrightarrow{k_B} & B_{(s)} \\ \searrow k_{V2} & V_2 \\ & \xrightarrow{k_C} & C_{(s)} \end{matrix}$	-la biomasse se décompose dans un premier temps pour former une fraction d'espèces volatiles (V1), et un intermédiaire réactionnel solide (B). Celui-ci se dégrade à son tour pour produire des espèces volatiles (V2) et du char (C).	-Influence de la température prise en compte. -Première étape rapide et seconde étape plus lente de la réaction pris en compte (à T constante)	-	[394]
Superposition Constituant $\xrightarrow{k_V}$ Volatiles	-Basée sur la superposition de la décomposition séparée des principaux constituants, à savoir cellulose, hémicelluloses et lignine. -La pyrolyse des constituants est ainsi modélisée par des réactions à une étape ou par des schémas réactionnels multi-étapes. -Il est aussi supposé que la cellulose, les hémicelluloses et la lignine sont proches des constituants présents dans le bois, et ne sont dénaturés par leur extraction.	- Influence de la température prise en compte - Première étape rapide et seconde étape plus lente de la réaction pris en compte (à T constante)	-Repose sur l'hypothèse non clairement validée de l'absence d'interaction entre les constituants pendant la torréfaction	[395,396]

II.1. Exploitation des données thermogravimétriques pour l'estimation des paramètres cinétiques

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour exploiter les données de perte de masse afin d'atteindre les paramètres cinétiques d'une transformation thermique. Vyazokin et coll. [397] ont classé ces méthodes en deux approches : modèle d'ajustement, en anglais "*Model-Fitting*" et modèle libre, en anglais "*Model-Free*". La première approche est applicable à un seul thermogramme et la seconde à plusieurs thermogrammes. Les deux approches sont développées dans les paragraphes qui suivent.

II.2.1. Méthodes classiques "*Model-Fitting*"

Elles se basent sur la recherche d'un mode de dégradation approprié, souvent représenté par $f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$, parmi ceux existants (tableau IV.2). Le mode qui conduira à la meilleure concordance avec les données expérimentales est celui à retenir. L'énergie d'activation E_a et le facteur pré-exponentiel A sont estimés après linéarisation logarithmique de l'expression mathématique de la vitesse de réaction. '*Model-Fitting*' nécessite généralement une optimisation des paramètres A et E pour minimiser l'écart entre les données de l'expérience et celles calculées (paragraphe IV.1.1.2).

Ces méthodes peuvent, suite à des moyens de discrimination et de minimisation, aboutir à un seul mode de dégradation mais c'est rarement le cas. En effet, plusieurs modes peuvent représenter convenablement les données expérimentales [397]. De plus, d'après Vyazokin et coll. [397], les limites de ces méthodes seraient liées au mode de dégradation qui fait intervenir des paramètres physiques sans pour autant préciser lesquels.

La validité des méthodes '*Model-Fitting*' est surtout remise en cause [398-400] dans la détermination des paramètres cinétiques à partir d'un seul thermogramme mais pas dans leur application à plusieurs thermogrammes. En effet, ce dernier cas est approuvé notamment par le Comité International d'Analyse Thermique et Calorimétrie ICTAC [401]. Les méthodes '*Model-Fitting*' permettent, dans certains cas, d'identifier la complexité des processus de transformation thermique [400].

II.2.2. Modèles actuels "*Model-Free*"

Les méthodes isoconversionnelles considèrent qu'à un certain degré de conversion, la vitesse de décomposition du matériau ne dépend que de la température [401-403]. Les méthodes isoconversionnelles sont utilisées pour la description des processus complexes

où plusieurs réactions chimiques se déroulent simultanément et dont les mécanismes ne sont pas connus.

Contrairement au '*Model-Fitting*' la méthode '*Model-Free*' permet d'éviter les erreurs liées au choix du mode de conversion [404]. C'est le cas pour la détermination de l'énergie d'activation mais pas celle du facteur pré-exponentiel. En effet, Elle se base en premier lieu sur la détermination de l'énergie d'activation par la méthode isoconversionnelle, suivie des autres facteurs du triplet cinétique, à savoir le facteur pré-exponentiel A et le mode de conversion.

Par ailleurs, ces méthodes ne conviennent pas au processus complexe mais s'appliquent aisément au processus où la transformation se fait en une seule étape avec en conséquence un seul triplet cinétique.

L'inconvénient de ces méthodes est lié aux mesures effectuées aux différentes vitesses de chauffe. Les mesures doivent impérativement être faites dans les mêmes conditions, même masse d'échantillon et même débit de gaz inerte.

Les méthodes "*Model-Free*" sont applicables aux formes différentielle et intégrale de l'expression de vitesse. Le plus connu dans le premier cas est celui de Friedman et ceux de Kissinger-Akhira-Sunrose (KAS) et Flynn-Wall-Ozawa (FWO) et enfin Kissinger dans le second.

Les méthodes "*Model-Free*" ne sont pas toutes isoconversionnelles, le modèle de Kissinger est une de ces exceptions [405].

II.2.3. Approche théorique de la vitesse des réactions solide-gaz

L'équation de vitesse des réactions solide-gaz utilisée dans les études cinétiques est généralement décrite par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (\text{Eq.1})$$

Où α est une variable caractéristique de l'avancement de la réaction. Elle est liée à la masse de l'échantillon m par la relation :

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (\text{Eq.2})$$

Avec: m_0 : masse initiale,

m_t : masse à l'instant t,

m_f : masse de fin de réaction

$f(\alpha)$ représente le mode de dégradation de la substance. La fonction $f(\alpha)$ ne dépend pas de la température mais plutôt du mode de dégradation de la matière traitée. Les différents modes proposés dans la littérature sont regroupés dans le tableau IV.2 [406-408]. Dans ce même tableau, la fonction $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ représente la forme intégrale de la fonction $f(\alpha)$ [409].

k est la constante de vitesse de la réaction. Il est admis que k suit la loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{Eq.3})$$

Où E est l'énergie d'activation apparente (kJ/mol),
 R est la constante des gaz parfaits (8,314 Joules. K⁻¹. mol⁻¹),
 A est le facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence (min⁻¹) et
 T est la température absolue (K).

A , E et $f(\alpha)$ sont appelés la triplette cinétique d'une réaction.

La combinaison des équations (1) et (3) donne la relation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A f(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{Eq.4})$$

Généralement, en régime non isotherme, la température croît linéairement avec le temps :

$$T = T_0 + \beta t \quad (\text{Eq.5})$$

Où T_0 : est la température initiale et
 β : est la vitesse de montée en température dans le temps.

L'expression (4) peut s'écrire en tenant compte de la variation de la température en fonction du temps comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (\text{Eq.6})$$

Les équations (4) et (6) sont les expressions générales les plus utilisées pour déterminer les paramètres cinétiques.

La résolution mathématique de l'équation (4) se fait principalement par la méthode intégrale et la méthode différentielle. Ces deux méthodes sont développées dans ce qui suit.

II.2.3.1. Estimation des paramètres cinétiques par la méthode intégrale

Cette méthode utilise les données de la vitesse de perte de masse. La forme intégrale de l'expression de la vitesse de réaction s'écrit :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (\text{Eq.7})$$

Les différentes méthodes intégrales les plus utilisées dans la littérature sont regroupées dans le tableau IV.3.

II.2.3.2. Estimation des paramètres cinétiques par la méthode différentielle

Cette méthode utilise les données de la dérivée du degré d'avancement. La forme différentielle de l'expression de la vitesse de la réaction s'écrit comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{Eq.4})$$

Friedman [410] est le premier à appliquer la méthode différentielle à des tracés de perte de masse obtenus à différentes vitesses de montée en température. Il a utilisé l'équation (4) sous la forme suivante :

$$\text{Ln} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \text{Ln} [Af(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (\text{Eq.8})$$

L'auteur a procédé en deux étapes. Dans la première, il détermine E à partir du tracé en $\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)$ fonction de $\frac{1}{T}$ pour différents taux de conversion et ensuite $\text{Ln}[Af(\alpha)]$ en fonction de α .

Tableau IV.2 : Modes de dégradation thermique proposés pour les réactions solide-gaz [406-408]

Mode de dégradation	Code	Forme différentielle : f(α)	Forme intégrale : g(α)
Diffusion			
Une dimension (parabolique)	D1	1 / (2α)	α ²
Deux dimensions, Valensi-Barrer [411]	D2	-1 / Ln(1-α)	α + (1-α)Ln(1-α)
Trois dimensions, Jander [412]	D3	1,5(1+α) ^{2/3} / [(1+α) ^{1/3} -1]	[(1+α) ^{1/3} -1] ²
Ginstling-Brounshtein [413]	D4	1,5(1-α) ^{4/3} [(1-α) ^{-1/3} -1] ⁻¹	[(1-α) ^{-1/3} -1] ²
Zhuravlev	D5	1,5(1-α) ^{2/3} / [1 / (1-α) ^{1/3} -1]	[1 / (1-α) ^{1/3} -1] ²
Anti-Jander	D6	1,5(1+α) ^{2/3} / [(1+α) ^{1/3} -1]	[(1+α) ^{1/3} -1] ²
Kroger-Ziegler	D7	[1,5(1-α) ^{2/3} / [1-(1-α) ^{1/3}]] / t	[1-(1-α) ^{1/3}] ² - log(t)
Deux dimensions, Jander	D8	(1-α) ^{1/2} / [1-(1-α) ^{1/2}]	[1-(1-α) ^{1/2}] ²
Deux dimensions, Anti-Jander	D9	(1+α) ^{1/2} / [(1+α) ^{1/2} -1]	[(1+α) ^{1/2} - 1] ²
Transfert interfacial	D10	3(1-α) ^{4/3}	[1 / (1-α) ^{1/3} - 1]
Transfert et diffusion	D11	3 / [(1-α) ^{-4/3} - (1-α) ⁻¹]	1 / [(1-α) ^{1/3} - 1] + 1/3 Ln(1-α)
Diffusion à deux directions	D12	3 / [(1-α) ^{-8/3} - (1-α) ^{-7/3}]	1/5(1-α) ^{-5/3} - 1/4(1-α) ^{-4/3} + 1/20
Nucléation			
Avrami-Erofeev [414, 415] n = 1, 2, 3, 4 et 5	An	x(1-α)[-Ln (1-α)] ^y x=4, 2, 3, 4/3 et 3/2 y=3/4, 1/2, 2/3, 1/4 et 1/3	[-Ln(1-α)] ^z z=1/4, 1/2, 1/3, 3/4 et 2/3
Réaction chimique			
Ordre zéro	F0	Constant	α
Premier ordre	F1	1-α	-Ln(1-α)
Second ordre	F2	(1-α) ²	(1-α) ⁻¹ -1
Contraction (surface, volume et interface respectivement pour n = 2, 3 et 4)	Rn	x(1-α) ^y x=2, 3 et 3/2, y=1/2, 2/3 et 1/3	1-(1-α) ^z z = 1/2, 1/3 et 2/3
Puissance / exponentiel			
Faible puissance (moitié, tiers et quart respectivement pour n = 2, 3 et 4)	Pn	nα ^x x = 1/2, 2/3 et 3/4	α ^y y = 1/2, 1/3 et 1/4
Exponentiel	E1	α	Ln(α)

D₁, D₂, sont des symboles donnés aux modes de dégradation

Tableau IV.3 : Expressions intégrales de la vitesse de réaction

Méthode	Expression		Tracé
Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [416, 417]	$\ln \beta_i = \ln \left(\frac{A E_a}{R g(\alpha)} \right) - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{R T_{\alpha,i}}$	(Eq.9)	$\ln \beta$ en fonction de $\frac{1}{T}$
Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [418, 419]	$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha}^2} = \ln \left(\frac{A R}{E_a g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{R T_{\alpha}}$	(Eq.10)	$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha}^2}$ en fonction de $\frac{1}{T_{\alpha}}$
Kissinger	$\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) = \ln \left(\frac{A R}{E_a} \right) - \frac{E_a}{R T_m}$	(Eq.11)	$\ln \frac{\beta}{T_m^2}$ en fonction de $\frac{1}{T_m}$

III. Résultats de la cinétique en dynamique

Comme nous l'avons déjà précisé au paragraphe I, l'exploitation des données de perte de masse a été effectuée en considérant la pyrolyse comme une réaction globale se produisant dans les conditions d'un régime chimique.

Les tracés de la perte de masse, ATG, et de la dérivée de la perte de masse, DTG, des graines de dattes en fonction de la température pour trois vitesses de montée en température sont donnés dans la figure IV.1. Ces mesures sont effectuées en régime chimique, en atmosphère inerte de la température ambiante à 600°C.

L'examen des différents thermogrammes montre que l'allure globale des tracés est pratiquement la même. La vitesse de chauffe n'a donc pas d'effet sur la dégradation thermique des graines de dattes dans la gamme de vitesse examinée. Le tracé DTG indique que plus la vitesse de chauffe augmente, plus la vitesse de décomposition augmente. Ce tracé suggère trois zones de décomposition délimitées en pointillé sur le tracé. Comme il a été précisé au paragraphe IV.1.1 du chapitre III, la première zone est relative à la décomposition conjointe des hémicelluloses et de la lignine, la deuxième à celles de la cellulose et de la lignine et la dernière à celle de la lignine résiduelle. Ainsi, nous tiendrons compte de ces intervalles dans notre analyse cinétique des données thermogravimétriques.

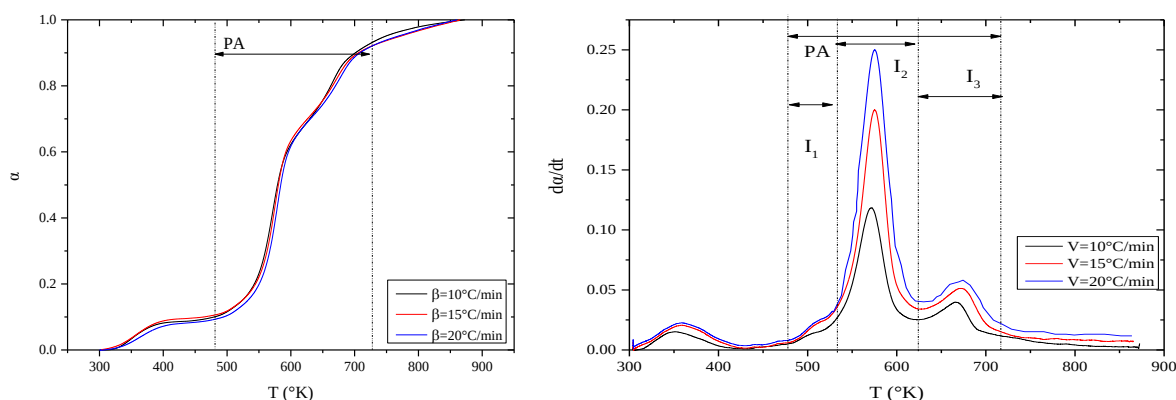


Figure IV.1. Tracé ATG et DTG des GD à trois vitesses de chauffe

PA : Pyrolyse active, I₁ : Intervalle de Température : 200-260°C, I₂ : Intervalle de Température : 260-360°C
I₃ : Intervalle de Température : 360-450°C

III.1. Estimation des paramètres cinétiques

Comme nous venons de le voir dans les paragraphes précédents, il existe plusieurs approches pour estimer les paramètres cinétiques à partir des données thermogravimétriques. Il est donc indispensable de préciser l'approche retenue dans toute exploitation cinétique des données expérimentales. Il est également primordial de spécifier si l'exploitation des données de perte concerne le thermogramme tel quel ou une portion de celui-ci ou encore plusieurs portions. Dans notre exploitation des données expérimentales, le thermogramme est découpé en trois zones, la première s'étale de 200 à 260°C, la deuxième de 260 à 360°C et la dernière de 360 à 450°C.

III.1.1. Estimation des paramètres cinétiques par l'application du 'Modèle-Fitting'

L'exploitation cinétique est faite en admettant que la réaction est globale et en découpant le thermogramme en trois zones précitées. Les paramètres cinétiques sont déterminés pour plusieurs modes de dégradation (tableau IV.2) et le mode retenu doit satisfaire les critères de sélection précisés dans ce qui suit.

III.1.1.1. Mise en équation

Dans cette partie, nous donnons les résultats des exploitations cinétiques des données thermogravimétriques des graines de dattes par la méthode intégrale dont la forme logarithmique est la suivante :

$$\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right) = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (\text{Eq.12})$$

Nous avons procédé à l'estimation des paramètres cinétiques de la dégradation des graines de dattes dans trois zones où la pyrolyse est active. Ces dernières sont choisies selon les composés qui s'y décomposent, choix conditionné par les épaulements et pics présents sur le tracé DTG (figure IV.1).

Nous examinerons quelques-uns des modes de dégradation du tableau IV.2 pour déterminer le plus approprié à la décomposition thermique des GD.

Pour chacun des modes du tableau IV.2, l'énergie d'activation apparente est déduite de la pente et le facteur pré-exponentiel de l'ordonnée à l'origine du tracé $\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

Les paramètres cinétiques déterminés pour les trois intervalles de décomposition et pour les différentes vitesses de chauffe sont regroupés dans le tableau IV.4.

Le choix du mode de dégradation nécessite des critères de discrimination. Le premier critère adopté est le coefficient de corrélation. Les modes de dégradation conduisant à des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99 aux trois vitesses de montée en température sont retenus (tableau IV.4). Le deuxième critère de discrimination concerne l'énergie d'activation. Ainsi, le mode de dégradation qui donne des énergies d'activation voisines pour les trois vitesses de chauffe est retenu (tableau II.4).

Par ailleurs, les paramètres A et E évoluent dans le même sens et leurs valeurs dépendent du mode de dégradation. La relation entre A et E, appelée 'effet de compensation apparent' est souvent évoquée dans la littérature. La figure IV.2 montre les tracés des valeurs de $\ln A$ en fonction des valeurs de E correspondantes (tableau IV.4) aux trois intervalles de pyrolyse active. L'effet de compensation est un moyen de discrimination supplémentaire. Ainsi, le tracé relatif au premier intervalle de décomposition permet d'éliminer les modes D₆, D₇, D₄, D₉, P₃ et E₁. Dans le deuxième intervalle, ce sont les modes D₁, D₃, D₆, D₇, D₄, D₉, P₃, E₁, et P₂ qui ne donnent pas satisfaction. Les modes à exclure du troisième intervalle sont D₃, D₄, D₆, D₇, D₉, et E₁.

Pour se rapprocher davantage du mode de dégradation de la pyrolyse, nous nous sommes basés sur l'écart entre les valeurs calculées et expérimentales du taux de conversion. Les valeurs calculées sont obtenues par la résolution numérique de l'expression de la vitesse de réaction qui fera l'objet du paragraphe ci-après.

Tableau IV.4 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse de GD (MD : mode de dégradation, CC : coefficient de corrélation)

Intervalle	MD	10°C/min			15°C/min			20°C/min		
		CC	E (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	CC	E (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	CC	E (kJ/mol)	A (min ⁻¹)
I ₁	P1	0,989	46.051	4,97.10 ⁹	0.9915	47.519	1,08. 10 ¹⁰	0.9941	48.348	1.7. 10 ¹⁰
	D1	0.9836	26.629	2.04.10 ⁷	0.9827	27.216	3.59.10 ⁷	0.9789	27.506	5.16.10 ⁷
	A3	0.9607	58.913	1.59. 10 ¹¹	0.9434	60.214	3.29.10 ¹¹	0.9379	60.931	5.22.10 ¹¹
	F0	0.9836	53.258	2.61.10 ¹⁰	0.9827	54.433	5.25.10 ¹⁰	0.9789	55.011	8.05.10 ¹⁰
	R1	0.9051	39.877	7.28.10 ⁸	0.9066	40.736	1.36.10 ⁹	0.9019	41.117	2.001.10 ⁹
	R3	0.9422	45.946	3.69.10 ⁹	0.9426	46.935	7.13.10 ⁹	0.9382	47.383	1.06.10 ¹⁰
	P2	0.9591	38.236	7.26.10 ⁸	0.9636	39.659	1.56.10 ⁹	0.9689	40.486	2.57.10 ⁹
	P3	0.9319	32.320	1.62.10 ⁸	0.9912	5.299	8.54.10 ⁴	0.9437	34.400	5.57.10 ⁹
I ₂	A3	0.9803	39.202	4.12.10 ⁸	0.9836	41.096	9,50.10 ⁸	0.9823	41.768	1,45.10 ⁹
	D1	0.966	16.41	7.81.10 ⁵	0.9627	16.95	1.34.10 ⁶	0.965	17.20	1.89.10 ⁶
	D2	0.9361	29.91	2.49.10 ⁷	0.9234	30.84	4.68.10 ⁷	0.9035	30.76	6.02.10 ⁷
	A1	0.9695	30.62	5.40.10 ⁷	0.9764	32.15	1.15. 10 ⁸	0.9778	32.78	1.76.10 ⁸
	A2	0.9752	55.86	1.94.10 ¹⁰	0.9734	58.47	5.18.10 ¹⁰	0.9664	59.09	7.73.10 ¹⁰
	A4	0.926	82.58	8.29.10 ¹²	0.9212	86.49	2.93.10 ¹³	0.9079	86.88	4.09.10 ¹³
	A5	0.9465	73.23	1.005.10 ¹²	0.9422	76.65	3.19.10 ¹²	0.9305	77.13	4.57.10 ¹²
	F0	0.966	32.82	6.18.10 ⁷	-	-	-	0.965	34.40	1.74.10 ⁸
	R1	0.9833	27.82	1.59.10 ⁷	0.9748	28.82	3.02.10 ⁷	0.9657	29.03	4.18.10 ⁷
	R2	0.9675	23.01	4.43.10 ⁶	0.9594	23.91	8.31.10 ⁶	0.9466	24.03	1.13.10 ⁷
	R3	0.9845	30.57	3.30.10 ⁷	0.9769	31.61	6.30.10 ⁷	0.9717	31.91	8.88.10 ⁷
	P1	0.9257	26.63	7.91.10 ⁵	0.9363	27.81	3.13.10 ⁷	0.9505	28.55	4.91.10 ⁷
I ₃	R3	0.9958	43.044	1.77. 10 ⁸	0.9942	44.10	3,23.10 ⁸	0.9893	43.98	4.13.10 ⁸
	D1	0.9759	22.75	2.09.10 ⁶	0.9854	23.35	3.55.10 ⁶	0.9907	23.48	4.82.10 ⁶
	D2	0.9464	43.60	1.73.10 ⁸	0.9254	44.40	3.01.10 ⁸	0.9009	43.50	3.29.10 ⁸
	A1	0.9599	40.92	1.89. 10 ⁸	0.9694	42.30	3.70.10 ⁸	0.9672	42.39	4.93.10 ⁸
	A2	0.9681	77.71	2.64.10 ¹¹	0.9644	80.15	6.19.10 ¹²	0.955	79.46	6.98.10 ¹¹
	A3	0.9725	53.20	2.21.10 ⁹	0.9774	54.95	4.59.10 ⁹	0.9731	54.86	5.88.10 ⁹
	F0	0.9759	45.51	3.20.10 ⁸	-	-	-	0.9907	46.97	8.25.10 ⁸
	R1	0.9923	19.14	1.41.10 ⁶	0.9851	40.44	1.44.10 ⁸	0.9748	40.14	1.78.10 ⁸

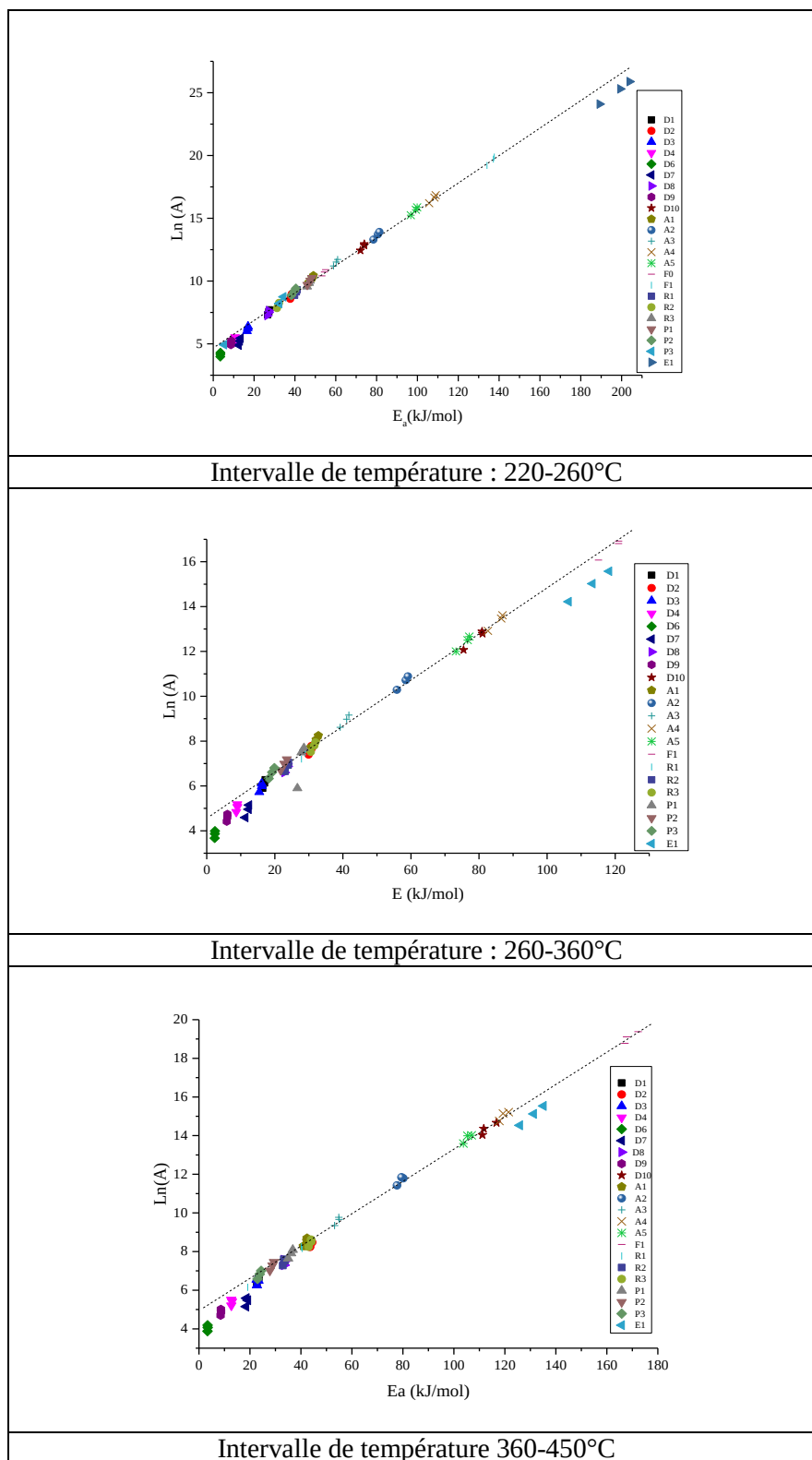


Figure IV.2 : Evolution de $\ln A$ en fonction de E

III.1.1.2. Intégration numérique de l'expression intégrale

L'intégration numérique de l'équation 7 (paragraphe II.2.3.1) est faite par la méthode de Runge-Kutta d'ordre quatre en utilisant un code rédigé en *Fortran* (annexe 7). Les paramètres cinétiques de la linéarisation sont optimisés pour obtenir des taux de conversion calculés assez proches des valeurs expérimentales. Les taux de conversion calculés et expérimentaux sont représentés graphiquement (figure IV.3). La superposition des taux de conversion simulés et expérimentaux est satisfaisante pour les trois intervalles examinés. Les valeurs des paramètres cinétiques obtenues par linéarisation et par simulation pour les trois vitesses de chauffe et pour les différents intervalles de température de dégradation des graines de dattes sont regroupées dans le tableau IV.5.

Le moyen de discrimination utilisé à ce niveau de l'exploitation cinétique est l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées du taux de conversion. L'expression de l'écart est donnée ci-après :

$$\varepsilon_r = \frac{\sum \frac{\alpha_{\text{exp}} - \alpha_{\text{cal}}}{\alpha_{\text{exp}}}}{n} \times 100 \quad (\text{Eq.13})$$

Les modes pour lesquels les valeurs de l'écart type sont les plus faibles sont P₁, A₃ et R₃ (tableau IV.4).

La dégradation thermique des graines des dattes suit une loi de puissance dans le premier intervalle, le mode de Avrami-Erofeev dans le deuxième et celui du rétrécissement dans le dernier. Dans la mesure où ces trois modes de dégradation se retrouvent aux trois vitesses de chauffe examinées, il est probable que ceux-ci approchent convenablement les processus de dégradation des GD. Le premier intervalle connaît la prédominance de la décomposition des hémicelluloses et le deuxième celle de la cellulose. Comme les hémicelluloses sont très instables thermiquement, leur dégradation peut suivre une loi de puissance. Celle-ci consiste en une dépolymérisation rapide suivie d'une libération d'espèces volatiles de faible masse molaire (paragraphe II.2.2, chapitre III). Quant à la cellulose, il est bien admis qu'elle perd son caractère cristallin sous l'effet de la température et peut bien répondre au mode de Avrami-Erofeev. Enfin, le rétrécissement peut être justifié par la perte de masse du matériau d'autant qu'elle atteint plus de 50% dans cet intervalle.

Même si la méthode "*Model-Fitting*" est laborieuse, elle permet de mettre en évidence la complexité des processus qui se produisent lors de la sollicitation thermique des substances végétales en l'occurrence les GD. Ainsi, dans les conditions de régime chimique, la décomposition des GD ne se fait pas selon un seul mode de dégradation durant toute la sollicitation thermique. Le mode de dégradation est imposé par le constituant de la fraction organique qui se décompose une fois le niveau de température auquel il ne peut résister est atteint.

A notre connaissance, Seuls Elmay et coll. [420] ont proposé les modes probables des différents stades de la dégradation thermique de GD. Les auteurs précités ont trouvé que la pyrolyse des GD se fait en deux étapes et est mieux représentée par les modes R₂ et F₂, respectivement dans la première et la seconde zone de pyrolyse sous atmosphère inerte.

Le tableau IV.6 regroupe quelques valeurs des paramètres cinétiques relatifs aux GD proposées dans la littérature. Les différences entre les valeurs des paramètres cinétiques des GD peuvent être attribuées à la nature et à la variété des GD, aux différentes méthodes de calcul et aux conditions expérimentales.

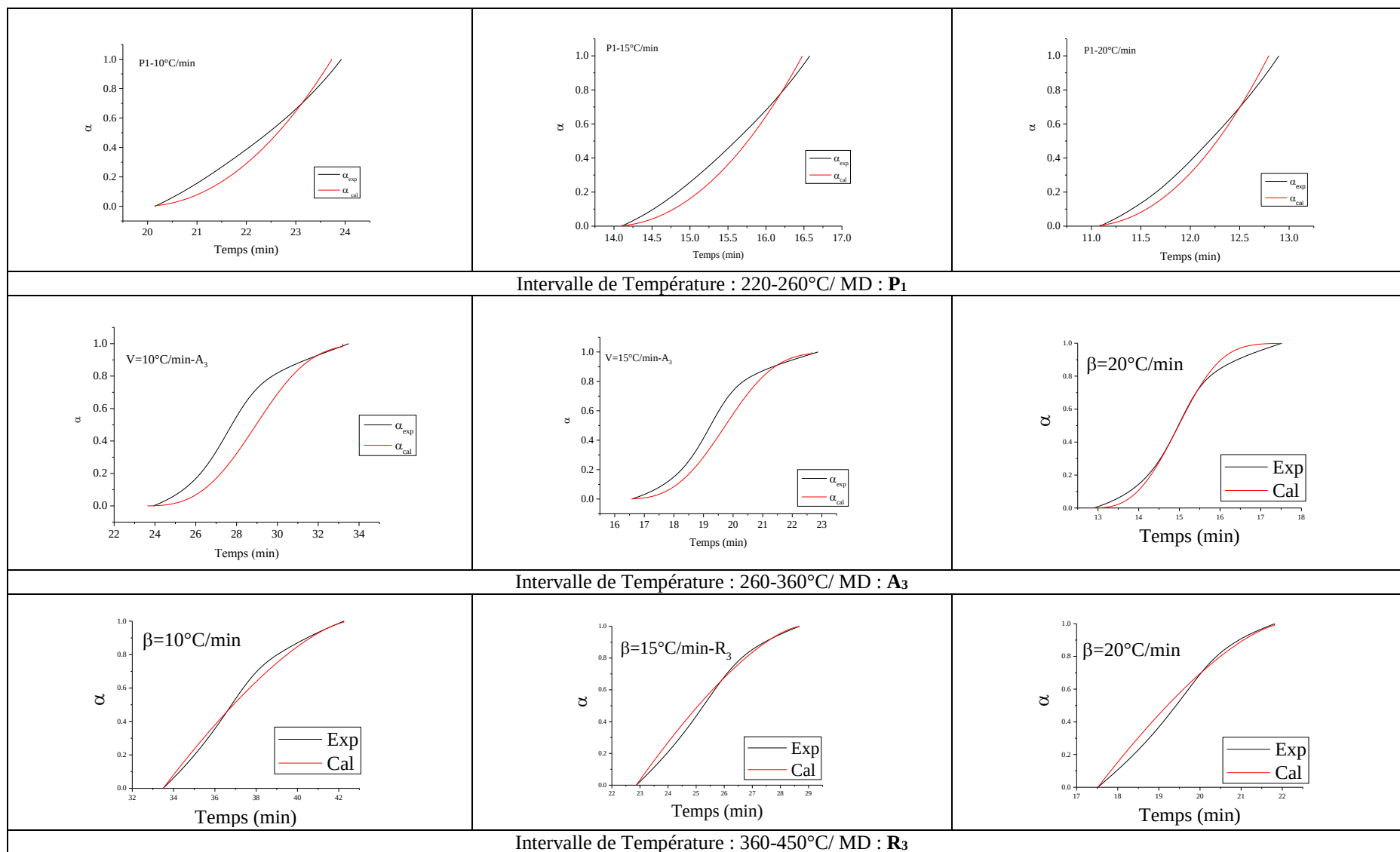


Figure IV.3 : Taux de conversion expérimentaux et calculés pour les différents intervalles de décomposition de GD

Tableau IV.5 : Paramètres cinétiques expérimentaux et calculés

Intervalle de température	$\beta = 10^\circ\text{C/min}$					
	MD	E (kJ/mol)		A (min^{-1})		ϵ_r
		exp	calc	exp	calc	
1	P1	46.051	39.74	$4,97 \cdot 10^9$	$8,29 \cdot 10^{10}$	14,2
2	A3	39.202	39.20	$4,12 \cdot 10^8$	$6,87 \cdot 10^8$	14,4
3	R3	43.044	39.008	$1,77 \cdot 10^8$	$2,9 \cdot 10^6$	15,9
Intervalle de température	$\beta = 15^\circ\text{C/min}$					
	MD	E (kJ/mol)		A (min^{-1})		ϵ_r
		exp	calc	exp	calc	
1	P1	47.519	40.38	$1,08 \cdot 10^{10}$	$1,80 \cdot 10^{11}$	14,2
2	A3	41.096	40.009	$9,50 \cdot 10^8$	$1,58 \cdot 10^9$	15,5
3	R3	44.10	39.51	$3,23 \cdot 10^8$	$5,39 \cdot 10^6$	15,7
Intervalle de température	$\beta = 20^\circ\text{C/min}$					
	MD	E (kJ/mol)		A (min^{-1})		ϵ_r
		exp	calc	exp	calc	
1	P1	48.348	44.92	$1,7 \cdot 10^{10}$	$2,94 \cdot 10^{12}$	14,1
2	A3	41.768	38.76	$1,45 \cdot 10^9$	$1,45 \cdot 10^9$	15,3
3	R3	43.98	39.44	$4,13 \cdot 10^8$	$6,89 \cdot 10^6$	15,5

Tableau IV.6 : Paramètres cinétiques relatifs à la pyrolyse des GD

Conditions opératoires	MD	Ea (kJ/mol)	A (s^{-1})	R ²	n	Réf.
TGA, 137-270°C, 5°C/min, N ₂	R2	116.21	9.87	0.9736	-	[420]
TGA, 277-438°C, 5°C/min, N ₂	F2	54.51	6.89	0.9960	-	
TGA, 180-396°C, 5°C/min, O ₂	F1	56.42	5.34	0.9879	-	
TGA, 20°C/min, N ₂	-	20.2	1646	0.9-2	0.81-0.95	[421]
TGA, 20°C/min, O ₂	-	27.15	9139	0.9-1	0.82-0.98	
TGA, PA : 165-500°C, 10°C/min, N ₂	-	58.4	720.53	0.9	2.83	[362]
TGA, PA : 170-490°C, 20°C/min, N ₂	-	52.4	219.20	0.8	2.28	
TGA, PA : 150-500°C, 50°C/min, N ₂	-	44	88.23	0.9	2.22	
TGA, PA : 170-560°C, TP : 1,18 ; 10°C/min, N ₂	-	58.3	830	0.9	2.78	
TGA, PA : 170-470°C, TP : 2.36 ; 10°C/min, N ₂	-	57.5	586	0.8	2.43	
TGA, PA : 170-480°C, TP : 4.75 ; 10°C/min, N ₂	-	59.8	1040	0.8	2.52	
TGA, PA : 170-480°C, TP : 1,18 ; 10°C/min, O ₂	-	58.7	1130	0.8	5.60	
TGA, PA : 170-480°C, TP : 2.36 ; 10°C/min, O ₂	-	62.3	2360	0.8	5.19	
TGA, PA : 170-480°C, TP : 4.75 ; 10°C/min, O ₂	-	71.7	2110	0.8	4.52	

III.1.2. Estimation des paramètres cinétiques par l'application du "Model-free"

Les modes de dégradation retenus par l'exploitation des données thermogravimétriques à partir d'un seul thermogramme dans les paragraphes précédents sont P_2 , AE_3 et R_3 respectivement pour le premier (I_1), le deuxième (I_2) et le troisième (I_3) intervalle de décomposition. Nous allons dans ce qui suit utiliser les mêmes modes dans l'exploitation des données expérimentales relatives à trois vitesses de chauffe par la méthode d'isoconversion. L'estimation des paramètres cinétiques sera d'abord faite à partir de la forme intégrale de l'équation de Kissinger, des formes intégrales isoconversionnelles des équations de Kissinger-Akshira-Sunrose (KAS) et de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) et de la forme différentielle de Friedman.

III.1.2.1. Equation intégrale de Kissinger

Les paramètres cinétiques E_a et A calculés par l'équation de Kissinger (Eq.11, tableau IV. 3) ne dépendent ni du taux ni de la fonction de conversion. Ils ne dépendent que de la température maximale du tracé de la dérivée de perte de masse et de la vitesse de montée en température. Ainsi, trois températures maximales sont relevées des trois pics du tracé de la dérivée de perte de masse (figure IV.1) pour les trois vitesses de chauffe (tableau IV.7). L'équation de Kissinger est satisfaite si $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ en fonction de $1/T_m$ est une droite. C'est le cas des tracés de la figure IV.4 et les paramètres qui en sont déduits pour les différents pics sont regroupés dans le tableau IV.8. L'énergie d'activation relative au 2^{ème} pic est plus élevée que celles des autres pics. Ceci indiquerait que l'énergie nécessaire à la décomposition de la cellulose est plus élevée que celle des hémicelluloses et de la lignine.

Tableau IV.7 : Valeurs des températures relatives au maximum des pics DTG pour les différentes vitesses de chauffe

Pics	T_m		
	$\beta_1=10^\circ\text{C}/\text{min}$	$\beta_2=15^\circ\text{C}/\text{min}$	$\beta_3=20^\circ\text{C}/\text{min}$
Pic1	502	509	510
Pic2	572	575	576
Pic 3	667	672	676

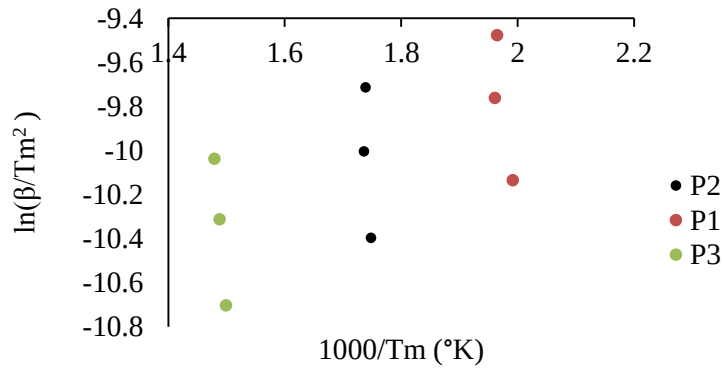


Figure IV.4: Tracé de Kissinger

Tableau IV.8. Paramètres cinétiques déduits de l'équation de Kissinger

Kissinger			
Pic	E _a (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	R ²
Pic 1	136,54	1,07.10 ¹¹	0,7197
Pic 2	350,35	1,35.10 ²⁹	0,6045
Pic 3	278,13	4,57.10 ¹⁸	0,999

III.1.2.2. Formes intégrale et différentielle des méthodes iso-conversionnelles

III.1.2.2.1. Mise en équation

a) Méthodes iso-conversionnelles intégrales de FWO et KAS

Rappelons que les modes de dégradation retenus sont P₂, AE₃ et R₃ respectivement pour les intervalles I₁, I₂ et I₃. Nous allons dans ce qui suit utiliser les mêmes modes dans l'exploitation des données expérimentales relatives à trois vitesses de chauffe par la méthode d'iso-conversion.

Les équations de 'FWO' et 'KAS' dans leur forme intégrale, précédemment données dans le tableau IV.3, sont de nouveau exposées ci-après et les expressions des modes correspondant à P₂, AE₃ et R₃ sont rappelées dans le tableau IV.9

$$\text{Flynn-Wall-Ozawa (FWO)} \quad \ln \beta_i = \ln \left(\frac{A E_a}{R g(\alpha)} \right) - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{R T_{\alpha,i}} \quad (\text{Eq 9})$$

$$\text{Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)} \quad \ln \frac{\beta_i}{T^2} = \ln \left(\frac{A R}{E_a g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{R T_{\alpha,i}} \quad (\text{Eq 10})$$

Tableau IV.9 : Expressions relatives aux modes P₁, A₃ et R₃

MD	Forme différentielle : f(α)		Forme intégrale : g(α)	
P ₂	$2 \alpha^{1/2}$	Eq.14	$\alpha^{1/2}$	Eq.15
AE ₃	$3(1-\alpha) [-\ln (1-\alpha)]^{2/3}$	Eq.16	$[-\ln (1-\alpha)]^{1/3}$	Eq.17
R ₃	$3(1-\alpha)^{2/3}$	Eq.18	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$	Eq.19

b) Méthode iso-conversionnelle différentielle de Friedman

La combinaison des équations (4) et (15, 17 et 19) conduit aux expressions cinétiques relatives à chacun des modes précédemment cités (tableau IV.9)

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) f(\alpha) \quad (\text{Eq.20})$$

Comme les paramètres cinétiques A_α et E_α en isoconversion dépendent du taux de conversion, l'équation (20) s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\alpha) \exp \left(-\frac{E(\alpha)}{RT} \right) f(\alpha) \quad (\text{Eq.21})$$

Pour une conversion donnée, l'équation (21) s'écrit comme suit :

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha} = A_{\alpha} \exp \left(-\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \right) f(\alpha) \quad (\text{Eq.22})$$

Où $\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha}$ est la vitesse de décomposition, T_α est la température en degré Kelvin, A_α est le facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence (min⁻¹) et E_α est l'énergie d'activation apparente à une valeur donnée de conversion α.

La forme logarithmique de l'équation (22) est représentée par l'équation de régression linéaire (23) :

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha} = \ln A_{\alpha} + \ln f(\alpha) - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \quad (\text{Eq.23})$$

III.1.2.2.2. Procédure de détermination des paramètres cinétiques

Deux organigrammes ont été développés dans cette partie pour calculer les paramètres cinétiques A_α et E_α. Les organigrammes sont décrits sur les schémas de la figure IV.5.

Nous avons développé l'organigramme de la forme intégrale alors que l'organigramme de la forme différentielle est inspiré de celui de Gašparovic et coll. [422]. L'estimation des paramètres cinétiques est effectuée à l'aide d'un code rédigé en langage *Python*.

➤ *Organigramme de la méthode iso-conversionnelle intégrale*

Pour un taux de conversion donné α_i , la valeur de la température correspondante est prélevée des données DTG aux trois vitesses de chauffe. Ainsi, trois valeurs de la vitesse de chauffe et trois valeurs de température sont associées à chacune des valeurs du taux de conversion. Pour satisfaire les équations 9 et 10 relatives respectivement à FWO et KAS, les tracés de $\ln(\beta)$ et celui $\ln(\beta/T^2)$ en fonction de $1/T$ doivent donner des droites linéaires appelées lignes iso-conversionnelles. Pour chacune de ces dernières, l'ordonnée à l'origine correspond aux deux premiers termes des équations 9 et 10 et la pente au terme $-\frac{E_\alpha}{R}$. Le facteur pré-exponentiel A_α est ensuite déduit de l'ordonnée à l'origine pour le mode de dégradation retenu.

➤ *Organigramme de la méthode isoconversionnelle différentielle*

Pour un taux de conversion donné α_i , les valeurs de la vitesse $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha$ et de la température associées sont prélevées des données DTG pour les trois vitesses de chauffe. Ainsi, pour chacune des valeurs du taux de conversion, correspondent trois valeurs de la vitesse de décomposition $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha$ et trois valeurs de température. Pour satisfaire l'équation (23), $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha$ en fonction de $1/T$ doit aboutir, pour les différents taux de conversion, à des lignes iso-conversionnelles. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel sont estimés pour chaque taux de conversion à partir de l'équation 23. Les deux premiers termes de cette dernière représentent l'ordonnée à l'origine et le terme $-\frac{E_\alpha}{R}$ la pente. Une fois la fonction de conversion précisée, le facteur pré-exponentiel A_α est ensuite déduit de l'ordonnée à l'origine.

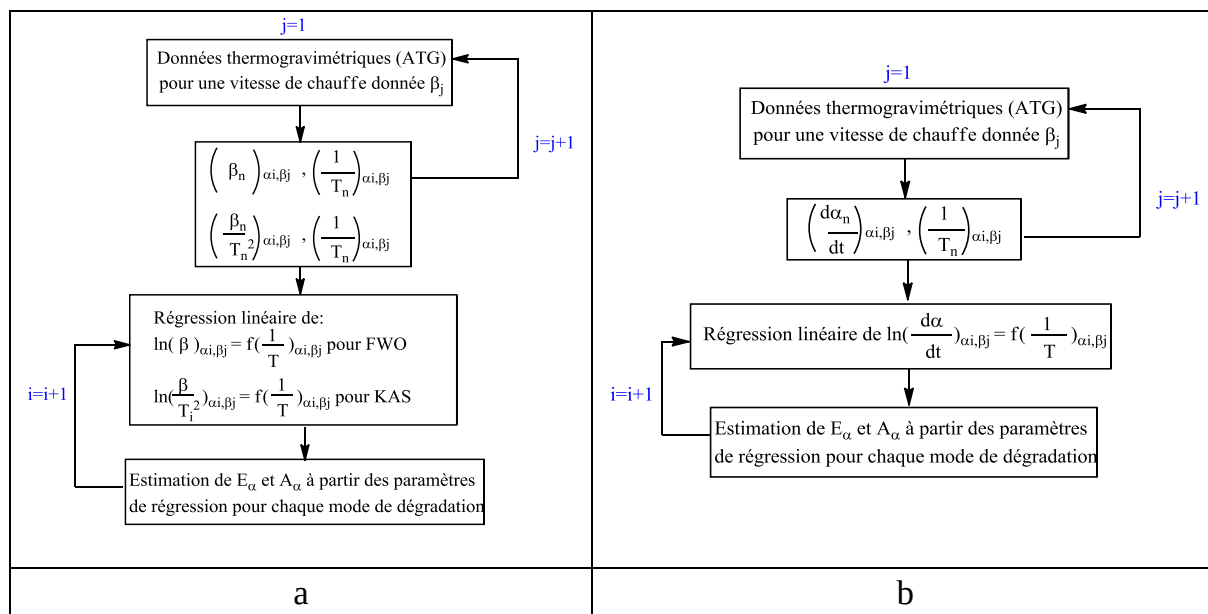


Figure IV.5 : Organigrammes de calcul des paramètres cinétiques E_α et A_α par les méthodes iso-conversionnelles intégrale (a) et différentielle (b)

$$\frac{d\alpha}{dt} \text{ et } \frac{1}{T}, \text{ valeurs expérimentales, } \beta_j=1,2 \text{ et } 3, n=1,2 \dots n$$

III.1.2.2.3. Résultats relatifs aux méthodes iso-conversionnelles intégrale et différentielle

Les lignes iso-conversionnelles intégrales et différentielles relatives à chaque taux de conversion, aux différents intervalles examinés sont illustrées sur la figures IV. 6. Les énergies d'activation apparentes, déduites des pentes des lignes iso-conversionnelles intégrales et différentielles, sont représentées en fonction du taux de conversion sur les figures IV.7.a, b, et c. La détermination des facteurs pré-exponentiels par le 'Modèle-Free' est faite à partir des ordonnées à l'origine des droites d'iso-conversion, les fonctions de conversion utilisées à cet effet étant celles retenues pour les trois intervalles par le 'Modèle-Fitting'. Le tracé de la figure IV.8. a, b et c, montre l'évolution de $\ln A$ en fonction de E_a .

L'estimation des énergies d'activation, aussi bien par la méthode intégrale que différentielle, est faite sur toute la gamme des taux de conversion même si pour certains de ceux-ci, les coefficients de corrélation ne tendent pas forcément vers 1 (tableau IV. 10). Les raisons en seront données dans ce qui suit.

L'analyse des figures IV.7. a, b, et c indique que l'énergie d'activation dépend du taux de conversion, que l'allure des tracés et les valeurs des énergies d'activation sont quasiment identiques quelle que soit la méthode d'exploitation des données expérimentales.

La distribution des énergies d'activation dans l'intervalle I_1 met en évidence deux zones dont la limite se situe à α égal à 0,5. Aux taux de conversion inférieurs à cette valeur, les énergies d'activation, estimées à partir des droites d'iso-conversion avec des coefficients de corrélation satisfaisants (tableau IV.10), sont positives alors qu'elles sont négatives aux taux de conversion supérieurs à 0,5. Le fait que l'énergie d'activation prenne des valeurs négatives au-delà de cette limite dénote de la complexité des processus qui ont lieu aux taux de conversion élevés de l'intervalle I_1 .

Pour l'intervalle I_2 , les valeurs des énergies d'activation par la méthode intégrale sont pratiquement équivalentes à celles des deux méthodes différentielles en deçà de α égal à 0,5. Cependant, au-delà de cette limite, les valeurs des énergies d'activation par la méthode intégrale sont supérieures à celles des deux méthodes différentielles. Au-delà de α égal à 0,8, les énergies d'activation deviennent négatives. Ceci indique, comme il est déjà précisé ci-dessus, la complexité des processus vers les taux de conversion élevés.

Les valeurs des énergies d'activation de FWO et KAS sont pratiquement similaires dans l'intervalle I_3 . Ces valeurs sont supérieures à celles de Friedman à des taux de conversion inférieurs à 0,6 et cette tendance s'inverse au-delà de cette limite. Quant aux signes des énergies d'activation dans l'intervalle précité, il est positif sur toute la gamme des taux de conversion. Il semblerait de ce fait que les processus réactionnels soient les mêmes dans tout l'intervalle I_3 .

Par ailleurs, aucune hypothèse préalable n'a été faite sur la fonction de conversion pour déterminer les énergies d'activation apparentes à partir des équations de FWO, de KAS et de Friedman et même à partir de celle de Kissinger (paragraphe III.1.2.2). Cette dernière, donnant une valeur unique de l'énergie d'activation pour tout le processus ne révèle de ce fait pas la complexité du processus [397]. Néanmoins, la méthode de Kissinger appliquée aux trois pics des tracés DTG des GD met en évidence que la cellulose nécessite le plus d'énergie pour sa décomposition en comparaison aux hémicelluloses et à la lignine ce qui n'est pas le cas avec les méthodes de FWO, KAS et de Friedman. En effet, les énergies d'activation de l'intervalle I_2 sont plus faibles que celles des intervalles I_1 et I_3 . Rappelons que les intervalles I_1 , I_2 et I_3 sont relatifs respectivement à la décomposition des hémicelluloses, de la cellulose et de la lignine résiduelle. En revanche, la valeur de l'énergie d'activation obtenue par la méthode de Kissinger pour la cellulose est à peu près équivalente à celles estimées par FWO, KAS et Friedman pour l'intervalle I_2 .

Pour les trois intervalles, l'énergie d'activation évolue dans le même sens que le facteur pré-exponentiel et leurs valeurs dépendent de la méthode d'exploitation des données expérimentales.

III.1.2.2.4. *Intégration numérique de l'expression différentielle*

L'intégration numérique de l'équation 23 (paragraphe III.1.2.2) est faite par la méthode de Runge-Kutta d'ordre quatre en utilisant un code rédigé en *Fortran* (annexe 7). Les paramètres cinétiques obtenus des droites d'iso-conversion sont optimisés pour obtenir des dérivées de perte de masse et des taux de conversion calculés assez proches des valeurs expérimentales. Les dérivées de perte de masse et des taux de conversion calculés et expérimentaux sont représentés graphiquement (figure IV.9). La superposition des taux de conversions simulés et expérimentaux est satisfaisante pour les trois intervalles examinés. Les valeurs des paramètres cinétiques obtenues par linéarisation et par simulation pour les différents intervalles de température de dégradation des GD sont regroupées dans le tableau IV.10.

Le moyen de discrimination utilisé à ce niveau de l'exploitation cinétique est l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées du taux de conversion. L'expression de l'écart est donnée ci-après :

$$\varepsilon_r = \frac{\sum \frac{\alpha_{\text{exp}} - \alpha_{\text{cal}}}{\alpha_{\text{exp}}}}{n} \times 100 \quad (\text{Eq.13})$$

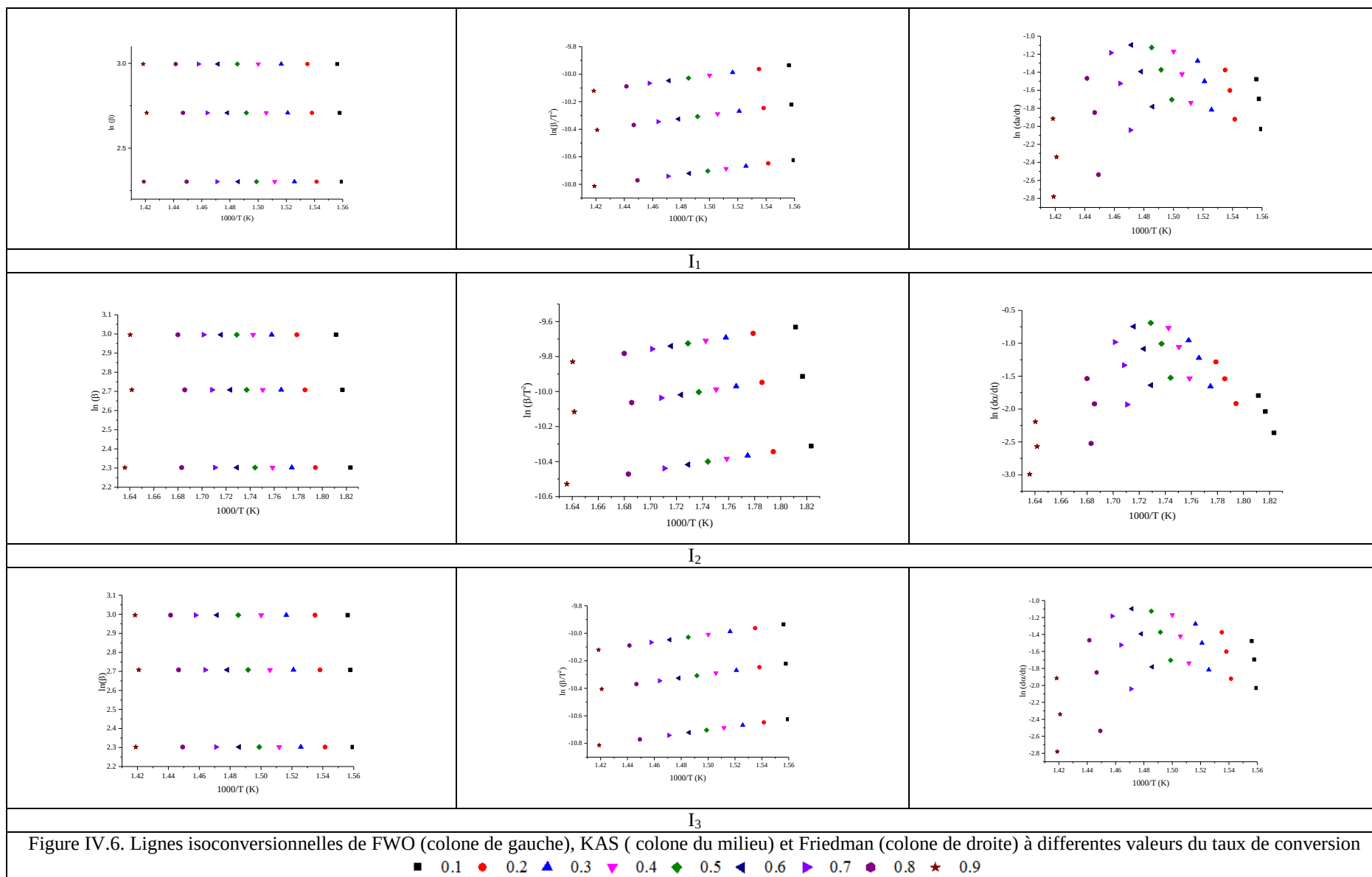


Tableau IV.10 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse de GD déterminés par la méthode iso-conversionnelle intégrale pour les intervalles I₁, I₂ et I₃

		Conversion	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
FWO	I1	E _a (Kj/mol)	1189.80	1008.58	1143.80	2119.67	1942.33	-2377.15	-4863.92	-5368.61	-6961.23
		R ²	0.9999	0.99	0.9452	0.8712	0.0885	0.2294	0.9094	0.928	0.9483
	I2	E _a (Kj/mol)	459.41	355.61	328.03	339.13	357.95	405.40	518.75	452.53	-734.42
		R ²	0.9988	0.9991	0.9953	0.9912	0.9788	0.963	0.8662	0.2219	0.6373
	I3	E _a (Kj/mol)	1681.21	841.04	582.36	468.96	403.28	382.02	414.72	667.23	168.76
		R ²	0.982	0.9917	0.9925	0.9931	0.9961	0.9965	0.9961	0.9193	0.0062
KAS	I1	E _a (Kj/mol)	1243.35	1052.63	1194.80	2221.33	2034.76	-2509.41	-5125.58	-5656.51	-7332.03
		R ²	0.9998	0.9898	0.9445	0.8704	0.0879	0.2307	0.9096	0.9282	0.9484
	I2	E _a (Kj/mol)	474.15	364.80	335.67	348.20	366.99	416.83	535.99	466.19	-408.64
		R ²	0.9988	0.9991	0.9951	0.9907	0.9777	0.9614	0.862	0.2148	0.6433
	I3	E _a (Kj/mol)	1757.99	873.97	601.72	482.31	413.11	390.65	424.94	690.42	165.82
		R ²	0.9818	0.9915	0.9922	0.9928	0.9959	0.9963	0.9958	0.9168	0.0054
Friedman	I1	E _a (Kj/mol)	1136.02	1122.87	1457.96	2825.46	2535.04	-2712.55	-5399.47	-5821.29	-7317.42
		R ²	0.999	0.9844	0.9508	0.8801	0.0948	0.2056	0.8916	0.9137	0.9327
	I2	E _a (Kj/mol)	395.28	342.24	348.9	395.84	452.07	546.63	735.57	641.58	-840.26
		R ²	0.9997	0.9982	0.989	0.9811	0.9656	0.9467	0.8289	0.1977	0.5734
	I3	E _a (Kj/mol)	1410.09	697.24	478.85	403.73	354.13	396.62	540.3	1067.05	464.03
		R ²	0.9752	0.9918	0.9928	0.9974	0.9978	0.9984	0.9931	0.8786	0.0277

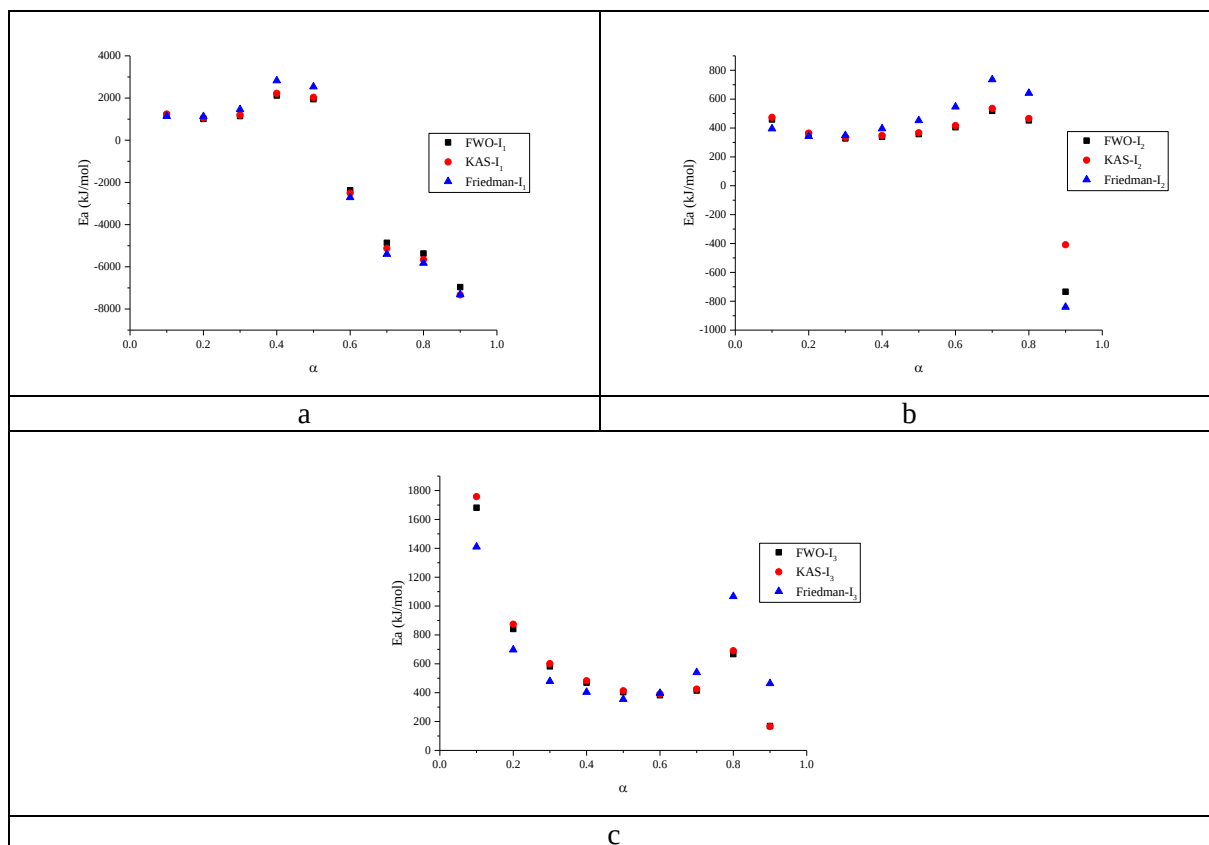


Figure IV. 7 : Distribution de l'énergie d'activation en fonction du taux de conversion pour les intervalles I_1 (a), I_2 (b) et I_3 (c).

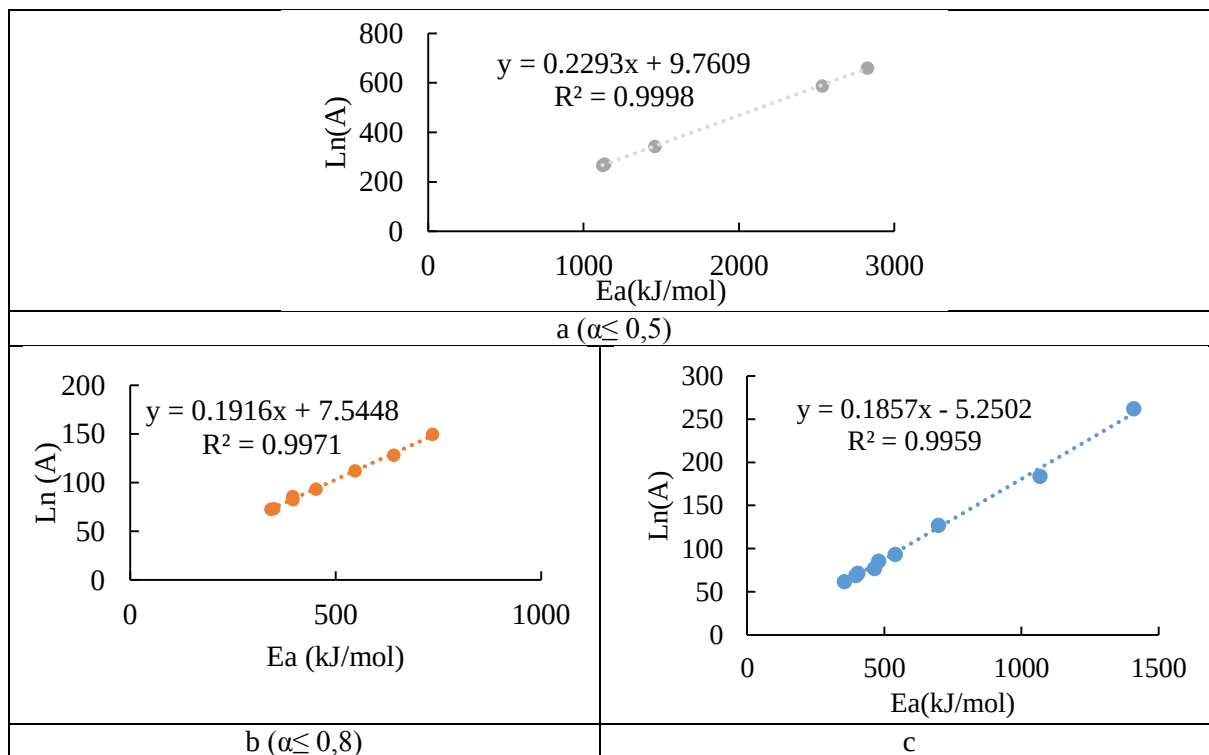


Figure IV. 8 : Evolution de $\ln A$ en fonction de l'énergie d'activation pour les intervalles I_1 (a), I_2 (b) et I_3 (c).

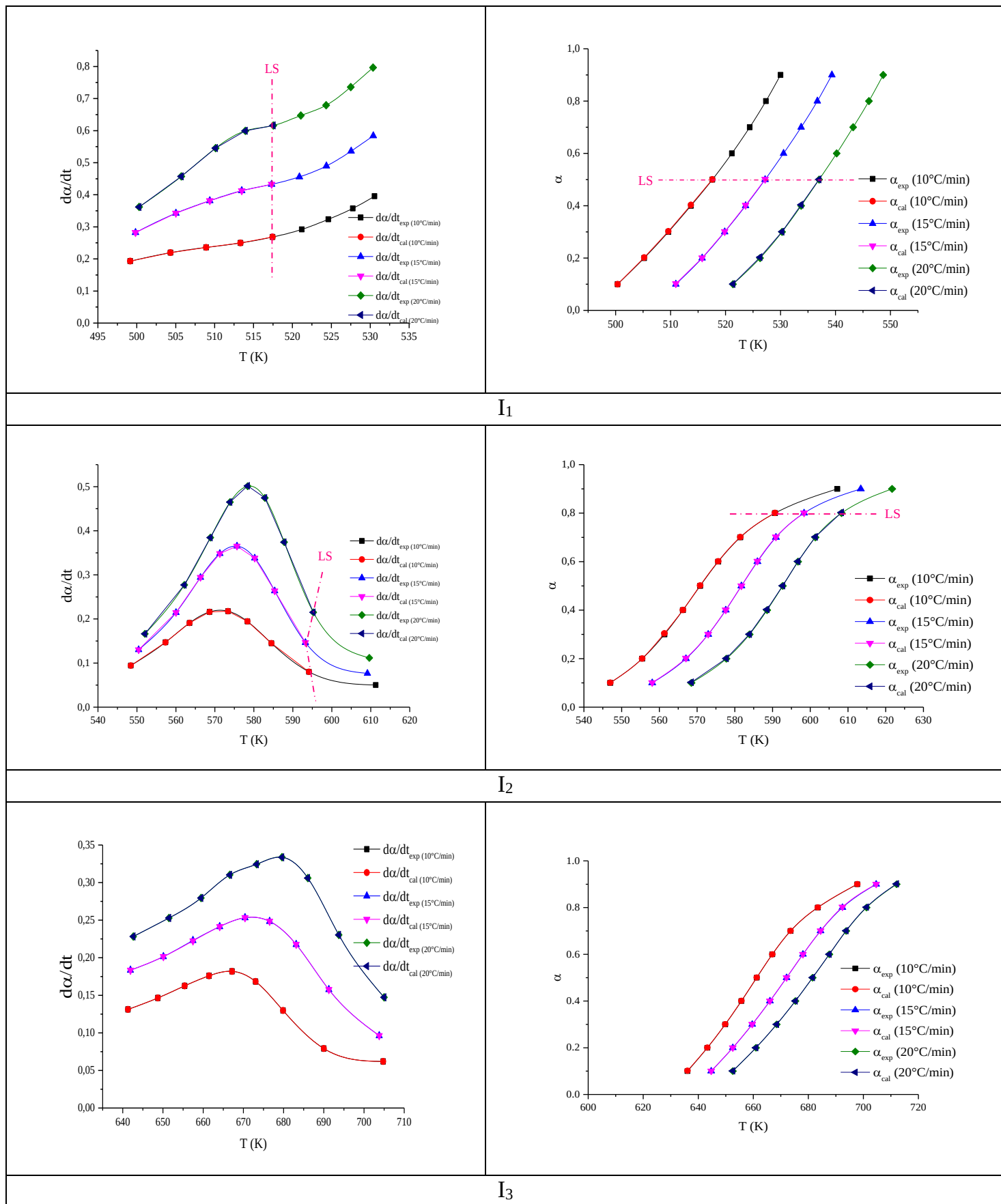


Figure IV.9. Dérivées du taux de conversion (à gauche) et taux de conversion (à droite) expérimentaux et calculés pour les différents intervalles de décomposition de GD, LS : limite de simulation

IV. Conclusion

Il ressort de la synthèse bibliographique de ce chapitre qu'il n'existe pas de modèles cinétiques propres à la torréfaction. Néanmoins, les modèles existants pour la pyrolyse peuvent être adaptés à la torréfaction. Les hypothèses et approches appliquées pour atteindre les paramètres cinétiques le sont par conséquent pour la torréfaction. Cette dernière peut donc être considérée comme une réaction globale, un ensemble de réactions parallèles ou successives, irréversibles et superposées. Les paramètres cinétiques peuvent être atteints par deux types d'approches : les méthodes '*Model-Fitting*' et les méthodes '*Model-Free*'. Les premières sont basées sur la recherche du mode de conversion qui conduit à la meilleure représentation des données expérimentales. Les secondes permettent la détermination de l'énergie d'activation indépendamment du mode de dégradation. Ce dernier est en revanche indispensable dans l'estimation du facteur pré-exponentiel. Les expressions de la vitesse de réaction relatives à chacune des deux approches sont établies sous forme soit différentielle soit intégrale.

L'estimation des paramètres cinétiques du traitement thermique des GD sous atmosphère inerte est suivie par ATG en régime chimique dynamique.

L'exploitation des données thermogravimétriques en régime dynamique par la méthode '*Model-Fitting*' sous sa forme intégrale révèle que la dégradation thermique des graines des dattes est contrôlée entre 200 et 260°C par une loi puissance P_1 , entre 260 et 360°C par Avrami-Erofeev A_3 et entre 360 et 450°C par le rétrécissement R_3 . La succession de ces trois modes dans la zone où la pyrolyse est active dénote de la complexité des processus qui ont lieu lors du traitement thermique des GD. Pour chaque mode de dégradation, la simulation numérique des données expérimentales de perte de masse est satisfaisante. La torréfaction lente se produisant entre 200 et 300°C, les GD se décomposeraient en premier lieu en suivant une loi de puissance et ensuite le mode de Avrami-Erofeev. Les valeurs des paramètres cinétiques dépendent des modes de dégradation. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel évoluent dans le même sens reflétant un effet de compensation apparent. Les valeurs des énergies d'activation sont assez voisines indiquant que les trois constituants de la fraction organique des GD nécessitent la même énergie pour se décomposer.

Les paramètres cinétiques sont aussi estimés par la méthode '*Model-Free*', les trois modes précités étant pris en considération. L'énergie d'activation dépend du taux de conversion et ses valeurs sont plus élevées que celles obtenues par la méthode '*Model-*

Fitting'. Les valeurs des énergies d'activation indiquent que la décomposition des hémicelluloses nécessite plus d'énergie que celles de la cellulose et de la lignine. Le facteur pré-exponentiel dépend du mode de conversion et évolue dans le même sens que l'énergie d'activation. Conformément aux résultats obtenus par 'Modèle-Fitting', l'exploitation des données cinétiques par 'Modèle-Free' a confirmé le contrôle des processus par R_3 dans le troisième intervalle. Pour les modes P_1 et A_3 , relatifs au premier et deuxième intervalle de décomposition, 'Modèle-Free' met en exergue la complexité des réactions mises en jeu notamment lorsque le taux de conversion dépasse 0,5 et 0,8 respectivement. Les deux approches utilisées dans l'exploitation des données thermogravimétriques ne donnent pas les mêmes valeurs des paramètres cinétiques et c'est pourquoi le choix de la méthode d'exploitation doit être précisé.

Il existe des différences entre nos paramètres cinétiques et ceux de la littérature. Ces différences peuvent être attribuées à la nature et à la variété des GD, aux différentes méthodes de calcul et aux conditions expérimentales.

Chapitre V

Elimination du bleu de méthylène par les graines de dattes brutes et torréfiées :

**Optimisation des paramètres de l'adsorption par la MSR, isotherme, cinétique
thermodynamique et mécanisme d'adsorption**

I. Introduction

Nous avons proposé dans l'introduction générale de ce mémoire, les valorisations éventuelles des graines des dattes parmi lesquelles la purification et l'épuration des eaux usées en vue de leur utilisation dans l'agriculture. Cette valorisation se justifie à plus d'un titre. En effet, la réutilisation des eaux épurées dans l'agriculture est parmi les priorités du Plan National de l'eau déployé en réponse à la problématique du stress hydrique. Cette valorisation s'inscrit également dans la stratégie marocaine relative à la transition d'un système de gestion linéaire des ressources vers un système circulaire et de développement durable. C'est pourquoi, nous examinons dans ce chapitre l'aptitude des GD à éliminer des polluants en phase liquide et par voie de conséquence à les exploiter en tant qu'adsorbant.

Tout comme les innombrables matières végétales qui ont fait leur preuve dans la purification et l'épuration des eaux usées, les graines de dattes s'y prêtent également comme il est mis en exergue par certains travaux de la littérature [57, 105, 262, 263, 423, 424]. Cette prédisposition provient, entre autres, de leur chimie de surface caractérisée par spectroscopie IR (paragraphe IV.3.3, chapitre 2) et qui révèle l'existence de groupements fonctionnels réputés pour leur rôle notoire dans l'adsorption de différents polluants [57, 105].

Les travaux de la littérature relative à l'adsorption de différents polluants utilisent généralement la méthode classique pour optimiser les paramètres favorisant une adsorption maximale. En effet, ces méthodes font varier un paramètre à la fois et maintiennent les autres constants. Ces méthodes présentent des inconvénients majeurs tels que les longues durées d'expériences et le manque d'informations sur les interactions entre les paramètres d'un système multi-variables. Pour examiner au mieux les interactions entre ces paramètres et limiter le nombre d'essais à effectuer, notre choix s'est porté sur la méthode de surface de réponse (MSR) [8, 9] compte tenu de ses performances dans la détermination des conditions opératoires optimales des systèmes aux paramètres multiples. Cette méthodologie a été appliquée dans cette partie à plusieurs systèmes adsorbat-adsorbant. Pour ces derniers, nous examinons les interactions entre la masse de l'adsorbant, la concentration initiale d'adsorbat et le pH de la solution. Les adsorbats testés sont l'orange de méthyle et le bleu de méthylène et les adsorbants sont les graines de dattes brutes et leurs dérivés par torréfaction et carbonisation. Avant d'aborder les résultats relatifs à la modélisation, à la cinétique, aux isothermes, à l'étude thermodynamique des systèmes précités et à la proposition d'un

mécanisme d'adsorption, nous donnons quelques informations bibliographiques. Ces dernières portent sur les colorants textiles et leurs normes de rejets au Maroc, sur l'élimination des colorants par les graines de dattes, sur les mécanismes d'adsorption du bleu de méthylène par les graines de dattes et sur les fondamentaux de l'adsorption.

II. Synthèse bibliographique

II.1. *Colorants textiles et leur norme de rejet au Maroc*

Qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique, les colorants sont des substances organiques. Les colorants synthétiques sont faciles à synthétiser, stables chimiquement et offrent un large choix de couleur et de nuance [425]. Dans des conditions favorables à leur fixation sur un support, celui-ci acquiert la propriété relative à la couleur. Plusieurs étapes sont néanmoins nécessaires pour parvenir à colorer uniformément et durablement un support [426]. Cependant, seule une partie du colorant se fixe sur le support, l'autre reste en phase liquide. La quantité de cette dernière dépend du degré de fixation du colorant et peut atteindre jusqu'à 50% [427].

Si ces rejets chargés en colorants sont déversés sans traitement préalable, leurs conséquences sur l'environnement et sur la santé sont dangereuses et ont été bien mises en évidence par de nombreux travaux [425, 428].

Les rejets chargés en colorants sont difficiles à traiter compte tenu des propriétés des colorants et c'est pourquoi plusieurs méthodes de dépollution sont employées. Il s'agit notamment des méthodes physiques, chimiques, biologiques et même de leur combinaison [429 - 431].

Au Maroc, la consommation en 2001 de pigments et de colorants dans les sous-secteurs de teinture est comprise entre 2250 et 2500 tonnes [432]. Les mesures prises pour limiter la pollution provoquée par les effluents liquides ont été faites dans le cadre de la loi 12-03 relative à l'étude d'impact sur l'environnement. Cette loi a débouché sur des projets de loi précisant les normes de rejets liquides [433], celles relatives au secteur textile du Maroc sont précisées dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Valeurs Limites Spécifiques des Rejets liquides des industries marocaines de Textile (VLSR) [433]

Paramètres	VLSR	Date d'effet
Débit (m ³ /t.PF)	-80 (Textile chimique) -150 (Textile végétale) -200 (Textile animale)	Janvier 2018
Température (°C)	40	
pH	6-9	
DBO ₅ (mg/l)	140	
DCO (mg/l)	500	
MES (mg/l)	50	
Huiles et graisses (mg/l)	30	

II.2. *Elimination des colorants par les graines de dattes*

Le charbon actif, adsorbant d'origine végétale, est le plus employé dans l'élimination, par adsorption, de polluants aussi bien en phase gazeuse qu'en phase aqueuse [434, 435]. Ses atouts et ses capacités d'adsorption résident dans sa chimie de surface, sa nature extrêmement poreuse et sa surface spécifique. Sa préparation se faisant généralement par activation chimique donne certes un bon rendement mais elle est, en contrepartie, très polluante. Le charbon peut être régénéré mais l'opération est non seulement délicate mais onéreuse et son utilité est toujours remise en cause. Pour pallier ces inconvénients et sans prétendre remplacer le charbon actif, du moins pour l'instant, des alternatives sont proposées dans la littérature [436]. En effet, de nombreux végétaux voire leurs rebuts ont montré leur efficacité, en tout cas à l'échelle de laboratoire, dans l'adsorption de nombreuses substances polluantes. Ces bio-matériaux sont non seulement disponibles à un coût dérisoire, renouvelables et abondants mais par surcroît ils ont des propriétés physico-chimiques et biologiques intéressantes. En effet, ils sont non toxiques, biocompatibles, biodégradables, poly-fonctionnels, très réactifs chimiquement, versatiles et ont des propriétés de chélation, d'adsorption, d'adhésion et filmogène [437]. Dans ce contexte, les travaux ont porté sur la fibre de coton [438], la lignine [439], la sciure de bois [440], les coques des oléagineux et des fruits [441], la paille des céréales [442], toutes les parties sèches du palmier et sur les graines de dattes [57, 109, 262, 263].

Les graines sont utilisées aux états brut [57, 109, 262, 263], torréfié [443], carbonisé [444] et activé par la méthode physique [445, 446] ou par la méthode chimique [447, 448].

Pour ce qui est des GDB, réduites en poudre, les adsorbats examinés sont les métaux notamment le cuivre [263], le cadmium [263] et l'uranium [449] et les colorants particulièrement le bleu de méthylène [61, 444]. D'après Al Ghouti et coll. [263], la dimension des particules, en tout cas dans l'intervalle 120 à 710 μm , n'a pas d'effet sur le mécanisme d'adsorption. Dans des conditions opératoires similaires, la capacité d'adsorption du BM par les GDB serait plus importante à pH 10 [61] qu'à pH 8 [444]. Cette différence a été attribuée à la compétition entre les ions H^+ en excès et les cations du colorant pour atteindre les sites d'adsorption. L'augmentation de la température du milieu réactionnel réduirait l'adsorption de BM sur les GDB [109]. La capacité d'adsorption du BM par les GDB est plus élevée que celle du cuivre et du cadmium [61]. Les GDB présentent une capacité d'adsorption des pesticides plus élevée que celle des noyaux d'olive et d'avocat [450]. Concernant la nature de l'adsorption de BM sur GDB, certains auteurs ont noté qu'elle se fait par physisorption [109], d'autres auteurs, par contre, ont précisé qu'elle a lieu par chimisorption [263, 444]. Même si les GDB ont donné satisfaction dans l'élimination de quelques polluants, certains chercheurs ont procédé à leur torréfaction, à leur carbonisation et à leur activation par voies chimique, physique et par la combinaison de celles-ci. La bibliographie succincte ci-après est donnée à titre indicatif.

Al-Jalil [443] a examiné l'adsorption du cobalt sur des GD torréfiées à 130°C pendant 4h sans préciser l'effet de la torréfaction sur l'adsorption. Néanmoins, cet auteur a mis en évidence que la capacité d'adsorption du cobalt sur les GDT diminue lorsque la température du milieu réactionnel augmente. Quant à la carbonisation des GD carbonisées à 700°C pendant 2h, la capacité de l'adsorption du BM a diminué de presque 5 fois en comparaison avec les GDB [444].

L'activation chimique des GD (GDAC) est effectuée en deux étapes. Au cours de la première, les GDB sont imprégnées par KOH [451] H_2SO_4 [452], H_3PO_4 [447, 453] et ZnCl_2 [454, 455]. Lors de la seconde, l'échantillon imprégné est activé à des températures et des durées allant respectivement de 500 à 900°C et de 30 min à 6 heures [447, 452 - 454]. Indépendamment des conditions opératoires des tests d'adsorption, la meilleure capacité d'adsorption du BM sur GDAC obtenue par Yahia [455] est de 286,3 mg/g, valeur à rapprocher de celle obtenue par Al-Ghouti et coll. [263] sur des GDB. En effet, les travaux de ces derniers auteurs ont montré qu'en utilisant des GDB, la capacité d'élimination du BM est de 277,8 mg/g.

Tout comme pour l'activation chimique, l'activation physique des GD (GDAP) se fait également en deux étapes. La première est une sollicitation du matériau sous atmosphère inerte à 600°C pendant 2h [456] et 4h [445] et à 700°C pendant 2h [444]. L'activation se fait en deuxième lieu sur le résidu de la première étape. L'activation a été faite sous N₂-vapeur à 900°C jusqu'à un BO (rendement de l'activation) de 50% [456], sous CO₂ à 900°C pendant 3 h [444] et à 700°C pendant 30 min [444]. Le meilleur taux de rétention du BM sur GDAP est de 244mg/g [456] est légèrement en deçà de celui obtenu par Al-Ghouti et coll. [263] sur des GDB.

Certains chercheurs ont combiné les activations chimique et physique. Fadhil et coll. [457] et Foo et coll. [451] ont d'abord carbonisé le matériau, imprégné ensuite le carbonisât par un agent chimique et enfin activé l'échantillon. Belhachmi et coll. [458] ont plutôt commencé par l'activation physique des GD une fois en présence de CO₂ et une autre fois en présence de la vapeur d'eau. Les deux charbons actifs sont ensuite soumis à l'activation chimique en les oxydant par HNO₃ et en les traitant thermiquement à 700°C pendant 1h [458]. A partir de ces travaux, la meilleure capacité d'élimination de BM est celle obtenue par Foo et coll. [451]. Elle est de 316,11 mg/g et dépasse celle sur les GDB [236].

II.3. Mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène sur les graines de dattes brutes

Dans le paragraphe ci-dessus, les travaux cités ont montré l'efficacité d'élimination, en phase aqueuse, du BM par les GDB ainsi que l'effet de plusieurs paramètres opératoires sur le taux de rétention. Al-Ghouti et coll. [263] sont les seuls à notre connaissance à proposer non seulement un mécanisme d'adsorption du BM sur les GDB dans une gamme de pH allant de 2 à 11 mais en plus, l'orientation du colorant à la surface de l'adsorbant. A cet effet, ils se sont basés sur le mécanisme proposé pour le système BM/fibres de coton [438], sur l'analyse IR des GDB avant et après adsorption de BM et sur les tests de désorption. Ces derniers ont révélé que le taux de désorption ne dépasse pas 0,6%, ce qui suggère que les liaisons hydrogène formées entre les molécules de BM et la surface des GDB sont nettement moins nombreuses que les liaisons chimiques stables. Autrement dit, une grande partie du colorant adsorbé serait liée par des liaisons chimiques fortes de type attraction électrostatique de nature ionique (cellulose-O⁻ = N⁺(CH₃)₂) [459]. Ainsi, même si la physisorption intervient dans le phénomène, elle reste négligeable par rapport à la chimisorption. L'analyse IR des GDB a montré après adsorption des changements d'absorbance, de formes et d'emplacements des bandes.

Ceci a amené Al-Ghouti et coll. [263], en admettant que BM aurait des interactions similaires à celles à la surface des fibres de coton [438], que les atomes d'azote du BM formeraient également des liaisons hydrogène de surface avec les groupes hydroxyles des GDB.

L'orientation de BM à la surface de GDB a été mise en évidence par MEB à la suite de quoi Al-Ghouti et coll. [263] en ont proposé trois. Dans l'une d'elles, seul un des groupes amino de BM serait impliqué dans la liaison à la surface des GDB entraînant une localisation de la charge et par voie de conséquence une structure de résonance. Dans les deux autres, les cycles aromatiques du colorant s'orienteraient perpendiculairement et horizontalement à la surface des GDB. L'orientation préférentielle est celle qui se produirait dans le plan horizontal. Cette configuration conduirait à la formation de liaison hydrogène entre les atomes d'hydrogène du groupe silanol et les atomes d'azote du BM ou par interaction électrostatique induite par la structure de résonance de BM.

II.4. Fondamentaux de l'adsorption en phase liquide

L'adsorption en phase liquide fait intervenir trois composantes et au moins autant d'interactions entre celles-ci et autant d'étapes de transfert de matières, les transferts de chaleur étant généralement négligés (figure V.1.a) [460]. Les composantes dont chacune est pourvue de ses caractéristiques propres sont, l'adsorbant, l'adsorbat et le solvant. Les interactions entre ces composantes se produisent non seulement entre l'adsorbant et l'adsorbat mais également entre l'adsorbant et le solvant, entre l'adsorbat et le solvant et entre les molécules de l'adsorbat. Les transferts de matières s'imposent par la microposité de l'adsorbant [460].

Des expressions simples permettent d'estimer la fraction mobilisable de l'adsorbat et par conséquent l'efficacité de l'adsorption (paragraphe II.6 et 7). Cette dernière ne renseigne pas sur le type d'adsorption, physique ou chimique, entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat (figure V.1.b). Ce sont plutôt les paramètres thermodynamiques et les énergies moyennes d'adsorption, entre autres, qui permettent de distinguer les deux types d'adsorption (paragraphe III.6) [461-463]. Quant aux limitations de la cinétique d'adsorption induites par les transferts de matières, elles sont mises en évidence par le modèle de la diffusion intra-particulaire (paragraphe IV.2.1). Lorsque les interactions de surface avec l'adsorbat se font par des forces d'attraction physiques, notamment les forces de Van der Waal, les liaisons hydrogène et les forces de coulomb, il s'agit d'adsorption physique de surface ou de physisorption. Cette

dernière se fait d'une façon rapide avec une énergie ne dépassant pas 10 kcal/mol. Elle est réversible et la désorption est possible [464].

L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore absorption est plutôt une réaction chimique (figure V.1.b, c). Les interactions qui se produisent entre la surface et l'adsorbat sont des liaisons chimiques covalentes. La réaction se fait lentement et nécessite une énergie de l'ordre de celle des liaisons chimiques. Elle est irréversible et la désorption est difficile [464-467].

L'adsorption par chimisorption peut être précédée par la physisorption. Les interactions par physisorption se produiraient ainsi en premier lieu. L'apport d'une énergie d'activation, notamment sous forme thermique, permettrait d'établir des liaisons covalentes adsorbant/ adsorbat aboutissant au final à la chimisorption. Les phénomènes d'adsorption imposeraient une orientation de la molécule adsorbée à la surface limitant ainsi son degré de liberté et par là même ses possibilités de migration.

Pour atteindre le site d'adsorption d'une matrice poreuse, l'adsorbant devrait diffuser du cœur de la solution vers la couche limite liquide (figure V.1.d), de celle-ci ensuite vers l'intérieur de la structure poreuse et enfin à l'intérieur des pores. Ces étapes sont communément nommées diffusion au cœur de la solution, diffusion externe de film et diffusion intraparticule (figure V.1.e) [468, 469].

Les paramètres thermodynamiques permettent l'estimation de la faisabilité, du degré de désordre, de la nature et de la thermicité du processus d'adsorption [109, 437, 470]. En effet, des valeurs négatives de l'enthalpie libre molaire ΔG° indiquent la faisabilité thermodynamique et le caractère spontané de la biosorption. La variation de l'entropie de la molécule de l'adsorbat est nécessairement négative puisqu'elle migre d'un état moins ordonné vers un état plus ordonné autrement dit d'une solution aqueuse vers une phase solide. L'entropie de ce dernier est constante mais l'entropie du système adsorbant/adsorbat est négative. Il s'ensuit que la variation d'enthalpie est négative et par voie de conséquence que l'adsorption est un processus thermodynamiquement exothermique.

Précisons enfin, en ce qui concerne les bio-adsorbants, que les interactions par chimisorption sont prépondérantes en comparaison à celles par physisorption [469].

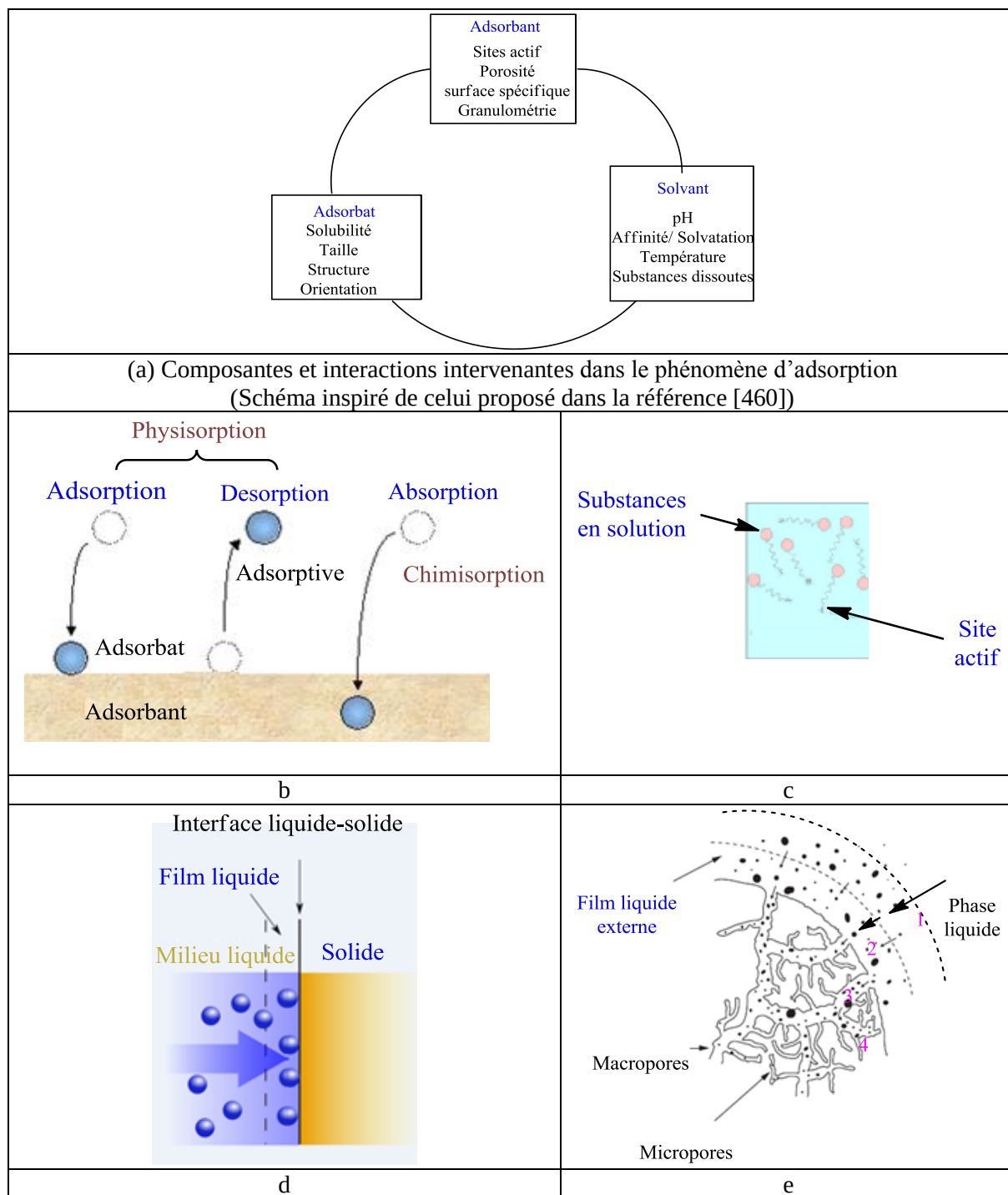


Figure V.1 : Fondamentaux de l'adsorption en phase liquide

II.5. Paramètres agissant sur l'adsorption

Plusieurs paramètres affectent les interactions se produisant lors de l'adsorption, les aspects thermodynamiques et la cinétique d'adsorption. Certains sont liés à la forme, à la structure et aux propriétés de la matrice, d'autres aux caractéristiques de l'adsorbant

[472-475] et d'autres encore aux conditions de réalisation des tests d'adsorption [460, 471-475].

L'adsorbant devrait être doté d'une surface spécifique, d'une distribution de volume des pores convenable et d'une surface chargée en groupements fonctionnels [460, 469, 471-476]. Le caractère ionique de la matrice est défini par le pH dont la résultante des charges de la surface est nulle correspondant à pH_{pzc} . La matrice est chargée positivement en deçà de cette valeur et inversement au-delà [477, 478].

L'adsorbat doit présenter une bonne solubilité dans le solvant, une concentration optimale favorisant une bonne adsorption, les dimensions des molécules doivent être inférieures à celles des pores de la matrice et une polarité en adéquation avec celle de l'adsorbant [472].

Le pH de la solution peut modifier les charges des sites actifs de l'adsorbant et des molécules de l'adsorbat et par la même occasion les interactions qui ont lieu entre adsorbant, adsorbat et solvant.

Les phénomènes d'adsorption, accompagnés d'une libération de chaleur, en d'autres termes d'une augmentation de la température, sont plutôt optimisés aux basses températures. Toute élévation de la température serait en faveur de la désorption et par conséquent de la diminution de la quantité adsorbée à l'équilibre.

II.6. Modèles cinétiques d'adsorption

Les modèles cinétiques permettent de connaître le mécanisme de l'adsorption et en déduire l'étape limitant le processus de l'adsorption [479]. A cet égard, les modèles pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intraparticulaire et Elovich sont appliqués. L'expression mathématique de chaque modèle et les paramètres cinétiques correspondants sont regroupés dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intraparticulaire et Elovich

Modèle	Pseudo premier ordre	Pseudo second ordre	Diffusion intra-particulaire	Elovich
Auteur	Modèle Lagergren [480]	Modèle Ho and Mckay [481]	Modèle Weber and Morris [482]	Modèle d'Elovich [483]
Equation	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$q_t = k_3 t^{1/2} + C$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$
Formes linéaires	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$q_t = k_3 t^{1/2} + C$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$
Tracé	$\log(q_e - q_t) = f(t)$	$\frac{t}{q_t} = f(t)$	$q_t = f(t^{1/2})$	$q_t = f(\ln t)$
P	$-\frac{k_1}{2,303} \Rightarrow k_1$	$\frac{1}{q_e} \Rightarrow q_e$	k_3	$\frac{1}{\beta}$
OO	$\log q_e \Rightarrow q_e$	$\frac{1}{k_2 q_e^2} \Rightarrow k_2$	C	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta)$

Avec :

q_t et q_e : quantités d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant respectivement à un instant t et à l'équilibre

$$(mg/g), q_t = q_a = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (\text{Eq.1}),$$

t : temps de contact (min),

k_1 , k_2 et k_3 : constantes de vitesse respectivement pour l'équation cinétique pseudo-premier ordre (min^{-1}), pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) et diffusion intraparticulaire ($\text{mg/g min}^{1/2}$),

C : constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g),

α : le taux d'adsorption initiale en (mg/g min) et β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg),

P : pente du tracé et OO : ordonnée à l'origine du tracé.

II.7. Modèles d'isotherme d'adsorption

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant-adsorbant, plusieurs lois ont été proposées. Ces lois expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous présentons dans le tableau V.3 les principaux modèles d'isotherme rencontrés dans la littérature, leur expression linéaire ainsi que les paramètres qui en sont déduits. Ceux que nous utiliserons dans notre travail (paragraphe IV.2.1) sont le modèle de Langmuir [484], de Freundlich [485], de Temkin [486] et de Dubinin-Radushkevich [487].

Tableau V.3 : Lois et modèles exprimant l'isotherme d'adsorption

Isotherme d'adsorption	Expression mathématique	Forme linéaire	Tracé
Langmuir [484]	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \frac{1}{C_e}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
Freundlich [485]	$q_e = k_F C_e^n$	$\ln(q_e) = n \ln(C_e) + \ln(k_F)$	$\ln(q_e) = f(\ln(C_e))$
Temkin [486]	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(k_T C_e)$	$q_e = B_T \ln k_T + B_T \ln C_e$	$q_e = f(\ln C_e)$
Dubinin-Radushkevich [487]	$\frac{q_e}{q_m} = \exp(-\beta x^2)$	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	$\ln q_e = f(\varepsilon^2)$
Elovich [488]	$\frac{q_e}{q_m} = k_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)$	$\ln \frac{q_m}{C_e} = \ln(k_E q_m) - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln \frac{q_m}{C_e} = f(q_e)$
Sips ou Koble-Corrigan [489]	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{k_L C_e^\alpha}{1 + k_L C_e^\alpha}$	$\frac{q_m}{q_e} = \frac{1}{k_L C_e^\alpha} + 1$	$\frac{q_m}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e^\alpha}\right)$
Redlich-Peterson [490]	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e^\alpha}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{k_L^{\alpha-1}}{q_m} C_e^\alpha$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e^\alpha)$
Fritz-Schlüender [491]	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{k_L C_e}{1 + q_m C_e^\alpha}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e^\alpha}{k_L}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e^\alpha)$

Avec :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg/g),

q_m : quantité maximale adsorbée (mg/g),

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

R: constante des gaz parfaits, $R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$,

T : température absolue (K),

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption (J.mol^{-1}),

ε : potentiel de Polany, $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{1/C_e}\right)$ (Eq. 2),

C_s : solubilité du soluté,

β : constante liée à l'énergie d'adsorption par $E=1/\beta^{0.5}$,

α : exposant variable, 1,5 à 3 pour les charbons actifs,

n : paramètre de Freundlich,

k_L : constante de Langmuir (L.mg^{-1}),

k_F : constante de Freundlich relative à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{(1-n)}\text{L}^n.\text{g}^{-1}$),

k_E : constante d'Elovich (L.mg^{-1}),

k_T : constante de Temkin (L.mg^{-1}),

B_T : paramètre de Temkin, $B_T = \frac{q_m R T}{\Delta Q}$ (Eq.3),

b_T : fonction de la chaleur d'adsorption déduite du paramètre de Temkin, $b_T = \frac{R T}{B_T}$ (Eq.4).

Dans le modèle de Langmuir, pour savoir si l'adsorption est favorable ou pas, il est impératif d'estimer une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, noté R_L , par l'expression ci-après :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (\text{Eq.5}) [492, 493]$$

Avec C_0 : concentration initiale la plus élevée de l'adsorbat (mg/L).

$R_L > 1$ l'adsorption est défavorable,

$R_L = 1$ l'adsorption est linéaire,

$0 < R_L < 1$ l'adsorption est favorable,

$R_L = 0$ l'adsorption est irréversible.

Dans le modèle de Freundlich, pour savoir si l'adsorption est importante ou pas, il faut estimer le paramètre adimensionnel n qui renseigne sur l'intensité de l'adsorption.

$0,1 < n < 0,5$: bonne adsorption

$0,5 < n < 1$: adsorption modérée

$n > 1$: faible adsorption

De plus, le processus chimique est favorable lorsque $n < 1$ et le processus physique est favorable lorsque $n > 1$.

L'inverse de la constante n , appelé facteur d'hétérogénéité et noté $1/n$ sert également à connaître l'importance de l'adsorption.

Si $1/n$ est inférieure à 1, l'isotherme de Freundlich est dite normale et si elle est supérieure à 1, elle est coopérative.

Enfin, lorsque n ou $1/n$ tend vers 1, l'isotherme devient linéaire et est donc de type C.

Dans le modèle de Dubinin-Radushkevich, l'énergie moyenne de l'adsorption calculée par l'expression $E = \frac{1}{\beta^{0,5}}$ donne une information sur le type d'adsorption [494].

$E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ physisorption

$8 < E < 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ échange ionique

$E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ diffusion intraparticulaire

$E > 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ chimisorption

III. Partie expérimentale

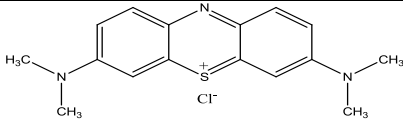
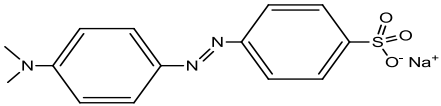
Les caractéristiques du système adsorbant/ adsorbat, les équipements et les méthodes suivies pour les tests d'adsorption sont donnés ci-après.

III.1. Caractéristiques des adsorbats

Les adsorbats examinés sont le bleu de méthylène et l'orange de méthyle dénommés respectivement BM et OM. La description, les structures chimiques, les caractéristiques ainsi que les valeurs des longueurs d'onde qui correspondent au maximum d'absorption pour chaque adsorbat sont données dans le tableau V.4.

Le bleu de méthylène, colorant cationique, est préférentiellement adsorbé sur les sites acides des adsorbants. Alors que l'orange de méthyle, est un colorant anionique préférentiellement adsorbé sur les sites basiques des adsorbants. BM est un colorant facilement quantifiable par spectrophotométrie UV/visible. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne.

Tableau V.4 : Caractéristiques physico-chimiques de BM et de OM

Structure moléculaire		
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ O ₃ SSNa
Famille	Xanthènes	Azoïque
Nom UICPA	Chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)	acide 4-{(E)-[4-(diméthylamino)phényl]diazényl}benzènesulfonique (forme acide)
	Phénothiazin-5-ium,	4-{(E)-[4-diméthylamino]phényl]diazényl}benzènesulfonate de sodium (sel de sodium)
	Bleu de méthylène	orange de méthyle
Masse molaire	319,85 g/mol	327,33 g/mol
Poids moléculaire	373,9 g/mol	350,32 g/mol
Solubilité	-50 g/L dans l'eau à 20°C -15 g/L dans l'éthanol -Soluble dans le chloroforme -Insoluble dans l'éther diéthylique	-5,20 g/L dans l'eau à 19,85°C -1 g/L dans l'éthanol à 20°C - Insoluble dans l'éther diéthylique
Point de fusion	190°C	> 300°C
pKa	3,8	3,39
Densité totale	~ 1 g/cm ³ à 20°C	1,28 g/cm ³
Longueur d'onde maximale	664 nm	464 nm

III.2. Adsorbants

Les adsorbants utilisés dans ce travail sont les graines de dattes brutes (GDB), torréfiées (GDT) et carbonisées (GDC) et le charbon actif commercial (CAC) pris comme référence. Les graines de dattes torréfiées et carbonisées sont obtenues après torréfaction et carbonisation de la poudre des graines de dattes respectivement à 250 et 450°C sous un courant d'azote de 60 cm³/min. Le temps de séjour du résidu à la température de réaction étant de quelques minutes.

III.3. pH de point de charge nulle

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle est déterminé par la méthode d'addition du solide [495, 496]. Cette méthode consiste à introduire 50 ml d'une solution contenant NaCl 0.1M dans des flacons fermés et ajuster le pH initial de chacun d'eux à une valeur comprise entre 2 et 12 par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). Chaque flacon reçoit ensuite 50 mg de matériau à caractériser. Les suspensions ainsi préparées sont maintenues sous agitation à température ambiante pendant 24h et le pH des filtrats correspond au pH final (pH_f). Le tracé du pH final (pH_f) en fonction du pH initial (pH_i) est donné sur la figure V.2. Le pH de la solution, pH_s , mesuré immédiatement après l'ajout de 50 mg d'adsorbant dans 50 ml de NaCl 0.1, est de 5,6. Comme le montre la figure V.2, la valeur du pH du point d'intersection correspondant à pH_{PZC} ou point isoélectrique est de 6,26. Ainsi, la charge de surface des particules des graines de dattes est positive à un pH inférieur à 6,26 et négative à un pH supérieur à 6,26.

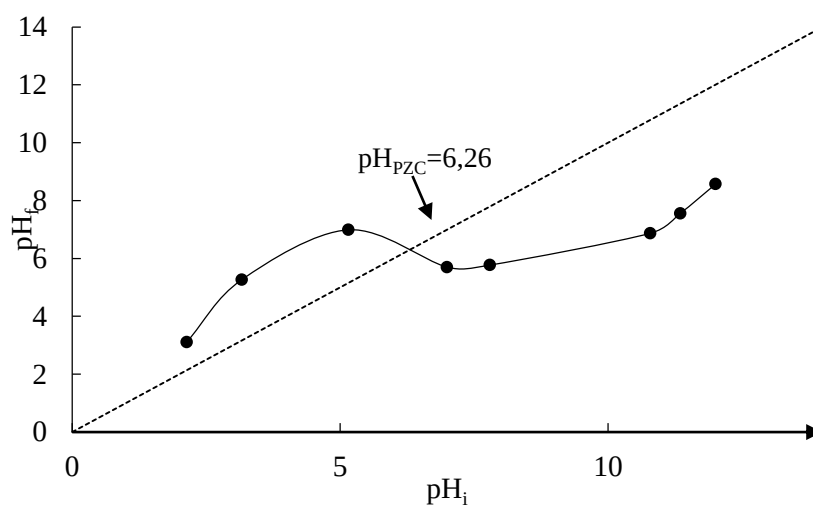


Figure V.2 : Points isoélectriques de l'adsorbant GDB

III.4. Protocole expérimental de la cinétique d'adsorption

Pour suivre la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les graines de dattes, l'adsorbant est placé dans 50 mL d'une solution contenant le colorant. Le mélange, à un pH bien déterminé, est soumis à une agitation à température ambiante pendant 1 heure et des prélèvements sont effectués toutes les 5 minutes. Les échantillons prélevés subissent une centrifugation suivie d'une filtration. L'absorbance est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible type 1600 MAPADA à la longueur d'onde relative au maximum d'absorption (664 nm).

La capacité d'adsorption q_a de l'adsorbant et le taux de rétention %R de l'adsorbat sont estimés à partir des expressions suivantes :

$$q_a = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (\text{Eq.1}) \quad \%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq.6})$$

C_0 et C_e sont respectivement la concentration initiale et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L^{-1}), V est le volume de la suspension (L) et m , la masse d'adsorbant (g).

III.5. Protocole expérimental des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont obtenues en faisant varier la concentration initiale de l'adsorbat en maintenant la masse de l'adsorbant et le temps de contact constants. La température étant à l'ambiante et le pH égal à 7. Les concentrations initiales de l'adsorbat examinées varient de 2 à 10 mg/L.

III.6. Protocole expérimental de l'étude thermodynamique

Les tests thermodynamiques sont effectués en faisant varier la température de la réaction tout en gardant constants les autres paramètres. Les températures examinées sont 40, 60 et 70°C. Les solutions ainsi préparées sont soumises à une agitation magnétique pendant un temps d'équilibre déterminé à partir des tests de la cinétique d'adsorption. Après quoi, des solutions sont prélevées, centrifugées et analysées par UV/visible afin de déterminer les concentrations à l'équilibre C_e . Les concentrations initiales et à l'équilibre sont utilisées pour estimer le coefficient de distribution K_d . Ce dernier permet ensuite à l'aide des expressions regroupées dans le tableau V.5 d'atteindre les grandeurs thermodynamiques.

Tableau V.5 : Expressions relatives aux paramètres thermodynamiques

Paramètre	Expression		Tracé
Coefficient de distribution K_d	$K_d = \frac{q_a}{C_e} = \frac{V}{m} \frac{C_0 - C_e}{C_e}$	Eq.7	-
l'enthalpie standard (ΔH°) et entropie standard (ΔS°)	$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$	Eq.8	$\ln(K_d) = f\left(\frac{1}{T}\right)$
l'énergie libre de Gibbs standard (ΔG°)	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$	Eq.9	-
	$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$	Eq.10	-

Avec

R : constante des gaz parfaits égale à 8,31447 J /mol.K et T : température (K),

Paramètres déduits de la pente $\frac{\Delta H^\circ}{R}$ et de l'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

III.7. Méthodologie des surfaces de réponse (MSR)

La méthodologie des surfaces de réponse utilisée est basée sur les plans composites centrés (PCC) [9, 497]. Les conditions opératoires optimales sont déterminées pour trois paramètres. Il s'agit de la masse de l'adsorbant, de la concentration initiale de l'adsorbant et du pH de la solution. Les limites de variation de ces paramètres sont consignées dans le tableau V.6.

Tableau V.6 : Variables indépendantes et leurs niveaux codés pour la matrice composite centrée

Paramètres	Code	-1	0	+1
Masse de l'adsorbant (mg)	X_1	25	50	75
pH de la solution	X_2	3	7	11
concentration initiale de l'adsorbant (mg/L)	X_3	5	12.5	20

La démarche séquentielle est constituée de trois parties : plan factoriel $N_F=2^k$; plan en étoile $N_a=2k$ et points (plan) au centre N_0 . Pour notre modélisation, le plan composite centré utilisé est à trois facteurs ($K=3$) avec trois points au centre, ce qui correspond à 17 essais au total ($N_e=N_F+N_a+N_0=2^k+2k+N_0=2^3+2(3)+3=17$). La matrice construite à partir de ces données est illustrée dans le tableau V.7 avec les valeurs des taux de rétention obtenus expérimentalement après réalisation des 17 expériences. Les résultats de ces dernières montrent que les valeurs des taux de rétention obtenus pour BM sont significatives aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. En revanche, les valeurs des taux de rétention correspondantes à l'adsorption de OM sont faibles voire négatives, les explications relatives à ces résultats seront données dans le paragraphe IV.1. Compte tenu des résultats obtenus avec OM, la validation du modèle ne peut pas s'établir sur ce

colorant et c'est pourquoi, la suite des tests d'adsorption sera réservée uniquement au bleu de méthylène (tableau V.7).

Tableau V.7 : Matrice d'expériences pour l'adsorption de BM et OM sur GDB

Exp	Masse de l'adsorbant (mg)	pH	Concentration initiale (mg.L ⁻¹)	% de Rétention	
				BM	OM
1	17,82	7	12,5	41	23
2	25	3	5	49	20
3	25	3	20	33	-25
4	25	11	5	91	9
5	25	11	20	81	-35
6	50	2	12,5	50	38
7	50	7	2,84	73	-23
8	50	7	12,5	84	22
9	50	7	12,5	80	15
10	50	7	12,5	85	20
11	50	7	22,15	81	20
12	50	12,14	12,5	78	16
13	75	3	5	95	23
14	75	3	20	65	-22
15	75	11	5	76	-5
16	75	11	20	80	-42
17	82,18	7	12,5	90	19

L'équation de régression qui découle de la matrice construite est la suivante :

$$Y = 78,92 + 11,08 \cdot X_1 + 10,86 \cdot X_2 - 3,86 \cdot X_3 - 5,29 \cdot X_1^2 - 6,05 \cdot X_2^2 + 1,78 \cdot X_3^2 - 11,83 \cdot X_1 X_2 - 0,04 X_1 X_3 + 5,01 X_2 X_3 \quad (\text{Eq.11})$$

Le coefficient avec un seul facteur représente l'effet du facteur individuel, alors que les coefficients avec deux facteurs et avec des termes de second ordre représentent respectivement l'interaction entre deux facteurs et l'effet quadratique. Le signe positif en face des termes indique un effet synergique, tandis que le signe négatif indique un effet antagoniste [498].

III.7.1. Validation statistique du modèle

III.7.1.1. Analyse de la variance

Les résultats de l'analyse de la variance, des valeurs des coefficients de corrélation et de la signification des coefficients du modèle sont respectivement regroupés dans les tableaux V.8, 9 et 10.

Tableau V.8 : Analyse de la variance (ANOVA) du modèle postulé

Source de variation	DF	Somme des carrés	Moyenne des Carrés	F
Régression	p-1=9	SCM=4632,68	$\frac{SCM}{p-1} = 514,743$	4,2807
Résidus	N-p =7	SCR=841,73	$\frac{SCE}{N-p} = 120,248$	ProbF
Total	N-1=16	SCT=5474,42	-	0,0341*

SCM : somme des carrés moyens

SCE : somme des carrés des résidus

SCT : somme des carrés totale $SCT = SCM + SCE$

p : nombre des coefficients

N : nombre des résidus

DF : Degré de liberté

F : loi de Fisher-Snedecor, $F = \frac{SCM / (p-1)}{SCE / (N-p)}$

ProbF ≤ 5 % ⇒ Modèle accepté

Tableau V.9 : Coefficients de corrélation

Coefficients	BM
R^2	0,846
$R^2_{\text{Ajusté}}$	0,648
σ	10,965
Réponse moyenne	72,558
Observations (or Sum Wgts)	17

Avec :

$$R^2 = \frac{CSM}{SCT} = 1 - \frac{SCE}{SCT}, \quad R^2_{\text{ajusté}} = 1 - \frac{SCE / (N-p)}{SCT / (N-1)},$$

σ : Ecart-type

Tableau V.10 : Analyse des coefficients du modèle

	Coefficient	Estimation	Ecart-type	t Ratio	Prob> t
b ₀	Ordonnée à l'origine	78,92	5,497	14,36	<0,0001*
b ₁	masse de l'adsorbant (mg)(25,75)	11,08	3,260	3,40	0,0114*
b ₂	pH(3,11)	10,86	3,260	3,33	0,0125*
b ₃	concentration d'adsorbat (mg/L)(5,20)	-3,86	3,260	-1,18	0,2749
b ₁₂	masse de l'adsorbant (mg)×pH	-11,83	3,876	-3,05	0,0185*
b ₁₃	masse de l'adsorbant (mg) × concentration d'adsorbat (mg/L)	-0,048	3,876	-0,01	0,9904
b ₂₃	pH×concentration d'adsorbat (mg/L)	5,018	3,876	1,29	0,2366
b ₁₁	masse de l'adsorbant (mg) × masse de l'adsorbant (mg)	-5,29	4,517	-1,17	0,2797
b ₂₂	pH×pH	-6,057	4,517	-1,34	0,2219
b ₃₃	concentration d'adsorbat (mg/L) ×concentration d'adsorbat	1,78	4,517	0,40	0,7042

* : Coefficient significatif

Tests statistiques : Prob> | t | : valeur p associée à un test bilatéral et $t \text{ Ratio} = \frac{\text{Estimation}}{\sigma}$

A partir du tableau V.8, l'analyse de la variance montre que la régression est très significative et le modèle est jugé conforme. D'autre part, les valeurs des coefficients de corrélation montrent que le modèle a un bon ajustement.

Les valeurs de t Ratio indiquent que les seuls coefficients significatifs sont b_1 et b_2 et que seule l'interaction b_{12} a un effet (tableau V.10). L'équation s'écrit alors comme suit :

$$Y = 78,92 + 11,08X_1 + 10,86X_2 - 11,83X_1X_2 \text{ (Eq.12)}$$

Les valeurs du taux de rétention estimées par le logiciel JMP®11, réponse recherchée, sont confrontées aux valeurs expérimentales (tableau V.9, figure V.3). La précision du modèle développé dépend des valeurs de R^2 et de σ qui sont respectivement le coefficient de régression et l'écart type. Dans notre travail, les valeurs estimées de R^2 et de σ , respectivement de 0,85 et 10,96 (figure V.3), indiquent qu'il y a un bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées pour l'élimination de BM.

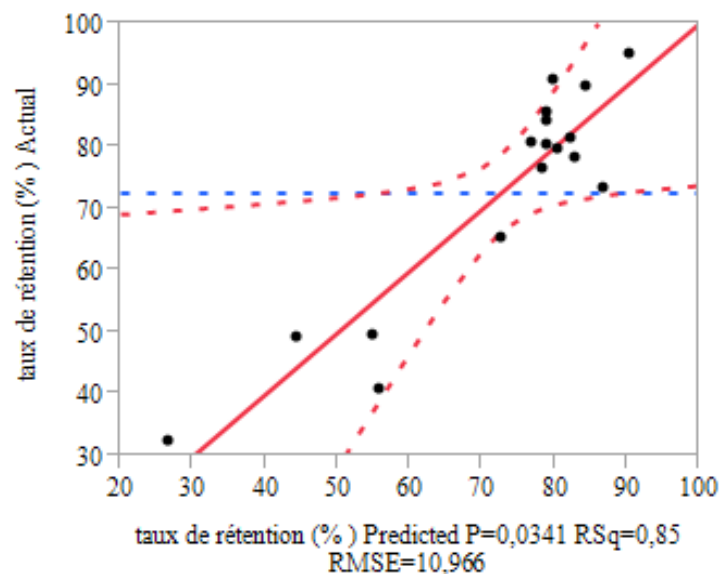


Figure V.3 : Valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites pour l'élimination de BM par GDB

III.7.1.2. Examen des résidus

La figure V.4 donne les valeurs du résidu pour chaque expérience. Ce résidu est équitablement réparti dans l'espace donc le modèle est accepté.

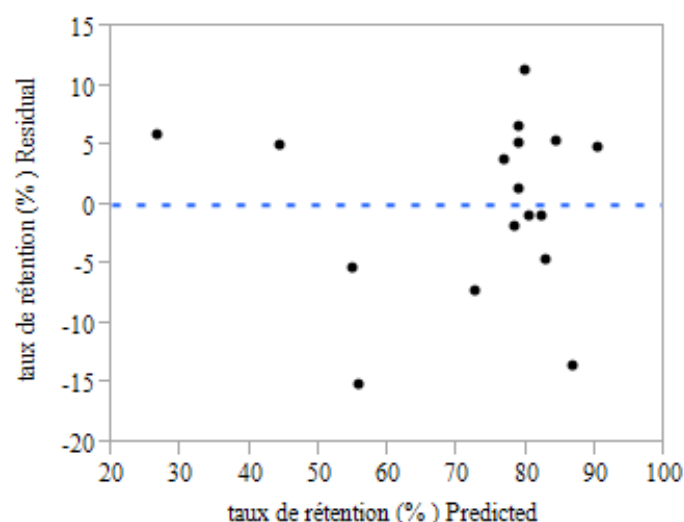


Figure V.4 : Représentation graphique des résidus

III.7.2. Optimisation du modèle

Dans les limites imposées aux trois paramètres examinés, les évolutions de la désirabilité et du rendement obtenues par le profileur de prévision et celui d'interaction du logiciel JMP®11 sont représentées respectivement dans les figures V.5 et V.6. L'optimisation indique que le taux de rétention diminue lorsque la concentration de BM augmente, alors qu'il augmente avec la masse de l'adsorbant. De plus, le taux de rétention est quasi-stable pour des valeurs de pH inférieures à 7 et diminue au-delà de cette valeur. Les conditions optimales qui ressortent de la méthodologie des surfaces d'expérience sont 75 mg de masse de sorbant, 5 mg/L de colorant et un pH égale à 5. Cette valeur est assez proche de celle du pH de la solution (paragraphe III.3).

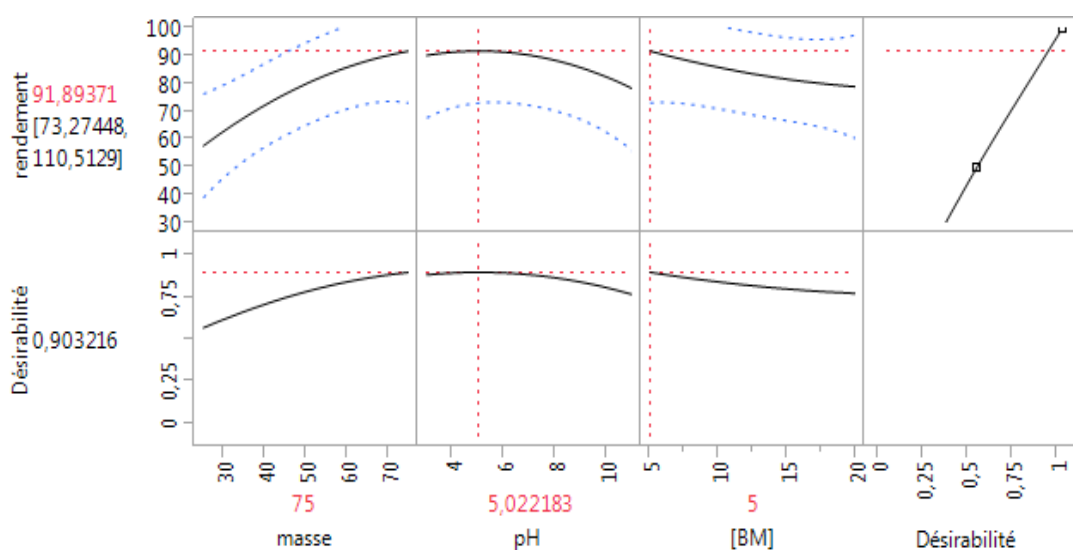


Figure V.5 : Profileur de prévision du logiciel JMP®11 après maximisation de la désirabilité

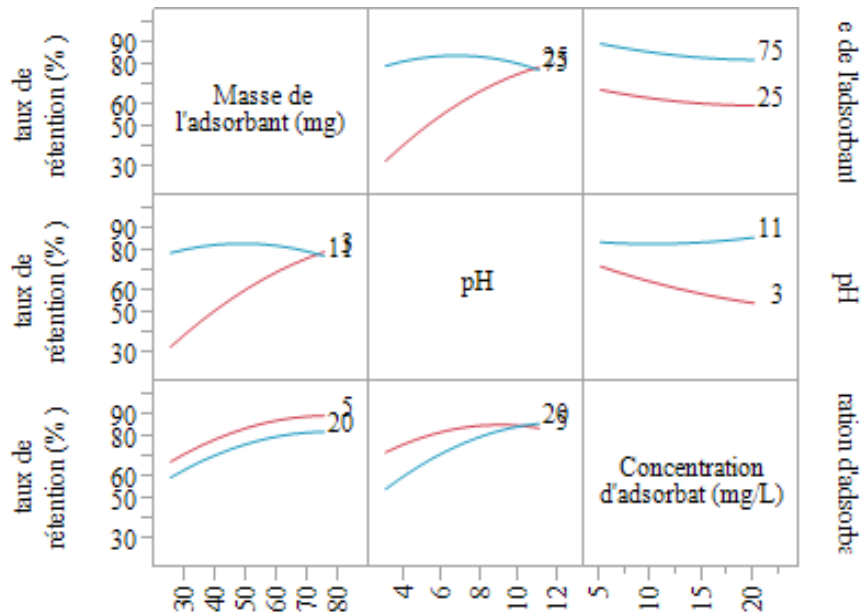
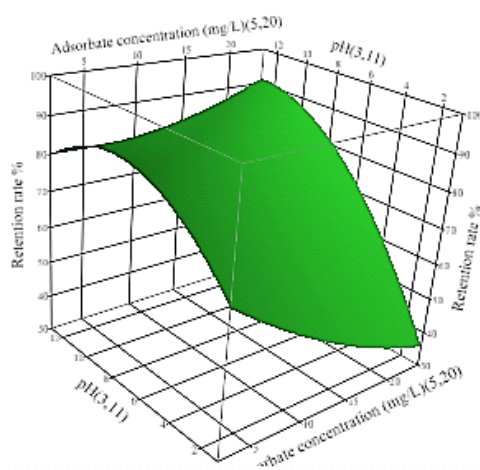
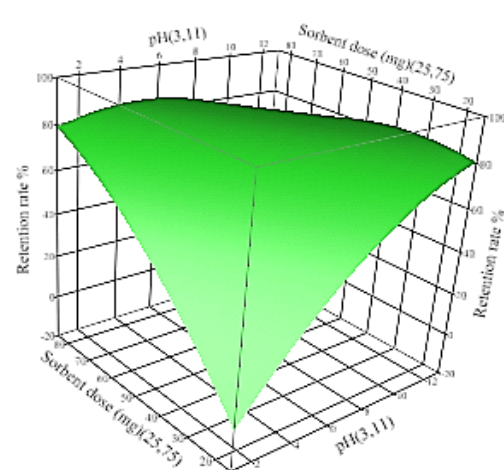


Figure V.6 : Profileur d'interaction

Les surfaces de réponse tridimensionnelles relatives aux interactions pH-concentration et pH-masse obtenues à partir du plan d'expérience sont données sur la figure V.7. cette dernière, montre que la masse de l'adsorbant et le pH de la solution sont les facteurs qui affectent considérablement cette réponse, selon le gradient de pente dans le graphique de surface de réponse 3D.



(a)



(b)

Figure V.7 : Surfaces de réponse tridimensionnelles pour le système GDB/BM dans les plans : a) pH-concentration, b) pH-masse

IV. Résultats et discussions

IV.1. Comparaison entre l'adsorption de BM et celle de OM sur les GDB

Comme il est déjà dit au paragraphe III.7, les mesures de l'adsorption de OM sur les GDB effectuées dans les conditions optimales fournies par la MSR n'ont pas donné satisfaction. En effet, sur les 17 tests réalisés, 6 ont abouti à des valeurs du taux de rétentions négatifs et les autres à des taux ne dépassant pas 38%. Pourtant, dans les mêmes conditions opératoires, les tests d'adsorption de BM sur les GDB ont conduit à des résultats satisfaisants. Il en est de même avec la lignine brute [298]. En effet, son pouvoir de rétention est de 95% en présence de BM et de 60% en présence de OM. Ceci ne semble pas avoir de lien avec la charge de surface, les deux supports précités ayant des charges de surface opposées. Cette information a été notée par Ocholi et coll. [502] et Santos et coll. [501]. Par ailleurs, la composition de l'adsorbant peut éventuellement avoir une influence sur l'adsorption de OM. En effet, en milieu neutre, le taux de rétention de OM sur la lignine brute [298] est pratiquement deux fois plus élevé que celui obtenu dans notre travail sur les graines de dattes brutes. Rappelons que la lignine est constituée de monolignols qui sont des unités phénylpropanes et que les graines de dattes sont composées de polysaccharides, de lipides, de protéines et de polyphénols. Des travaux complémentaires sont ainsi nécessaires pour connaître l'effet de chacun des principaux constituants des graines de dattes sur l'adsorption de OM. Mis à part les conditions de réalisation des tests, les caractéristiques et les propriétés des colorants examinés (tableau IV.4) sont à prendre en considération pour mieux comprendre leur différence de comportement vis-à-vis de l'adsorption sur les GDB conformément aux informations bibliographiques [472, 499-503]. Comparée à la molécule de OM, celle de BM est plus volumineuse [502], moins flexible [502], possède un plus petit poids formel et interagit horizontalement avec le support [263, 499-501]. La taille ne semble pas avoir d'influence sur l'adsorption car même si la taille de OM est plus petite que celle de BM, son adsorption est faible [501]. Ce sont plutôt la structure et l'orientation, entre autres, qui auraient le plus d'effet sur les processus d'adsorption [501]. Ainsi, la structure des deux colorants examinés dans ce travail indique qu'ils possèdent chacun deux cycles benzéniques. Ces derniers se trouvent de part et d'autre d'un groupe azoïque dans le cas de OM et d'un hétérocycle dans le cas de BM (tableau V.4). Ces deux colorants ont de ce fait une structure symétrique mais une flexibilité différente. En effet, d'après Ocholi et coll. [502], la présence de l'hétérocycle dans BM limite sa flexibilité par rapport à

celle de OM. En définitive, la structure linéaire, l'orientation et la flexibilité de la molécule de OM seraient à l'origine de sa faible adsorption sur les GDB sans pour autant négliger la composition de l'adsorbant.

IV.2. Cinétique d'adsorption

La figure V.8 représente les résultats de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les graines de datte brutes, torréfiées et carbonisées et sur le charbon actif commercial. Les taux de rétention maximums ainsi que les temps d'équilibre déduits des différents tracés sont consignés dans le tableau V.11.

L'examen de la figure V.8 montre que l'aspect général des courbes cinétiques est pratiquement le même. Il s'agit d'une augmentation très rapide du taux de rétention dans les premières minutes suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'existence des sites d'adsorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers les sites moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites sont occupés. D'autres auteurs ont également observé une cinétique d'adsorption en deux étapes lors de l'élimination du colorant basique sur les graines de dattes [109].

De plus, les résultats montrent que le taux de rétention de BM par les graines de dattes brutes est de 70 % au bout de 5 minutes. L'adsorption s'améliore avec les graines torréfiées et devient pratiquement équivalente à celle sur le charbon actif commercial. Pour ce qui est de l'adsorption sur les graines de datte carbonisées, le taux de rétention est plus faible que sur les autres échantillons (tableau V.11). Ceci est dû au fait que les groupements fonctionnels responsables de l'adsorption existent dans les graines brutes et torréfiées mais pas dans les graines de datte carbonisées comme il ressort des spectres infrarouges (figure V.9). En effet, la carbonisation conduit à la perte des groupements fonctionnels impliqués dans l'adsorption. La même constatation a été faite avec le charbon dérivé de la lignine [504, 505].

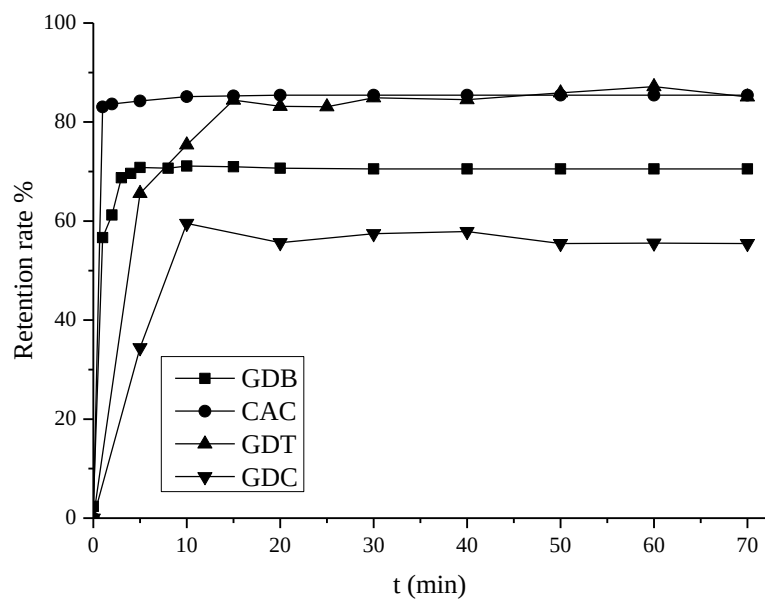


Figure V.8 : Cinétique de l'adsorption de BM sur GDB, GDT, GDC et CAC

Tableau V.11 : Taux de rétention (%) et temps d'équilibre (min) de l'adsorption de BM sur GDB, GDT, GDC et CAC

Adsorbant	GDB	GDT	GDC	CAC
Taux de rétention (%)	70	84	55	85
Temps d'équilibre (min)	5	15	20	10

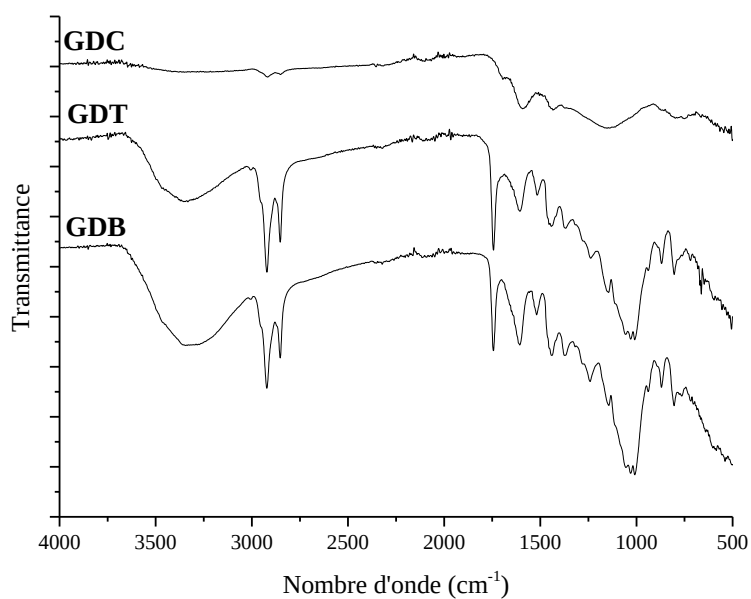


Figure V.9 : Spectres IR de GDB, GDT et GDC

IV.2.1. Modèles cinétiques

Les tracés des modèles cinétiques de l'adsorption du bleu de méthylène sur les graines de dattes brutes et torréfiées sont représentés sur la figure V.10 pour le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre, la diffusion intra-particulaire et le modèle d'Elovich. Les valeurs des coefficients de corrélation, l'expression mathématique de chaque modèle ainsi que les paramètres cinétiques correspondants déduits de la pente et de l'ordonnée à l'origine des différents tracés sont regroupés dans le tableau V.12.

L'examen des différents tracés des figures V.10a, b et c, montre que la cinétique de l'adsorption de BM sur GDB et GDT est du type pseudo-second ordre, puisque les valeurs du coefficient de corrélation correspondant sont très proches, voire égales à 1 (tableau V.12). De plus, les quantités adsorbées à l'équilibre et calculées par le modèle de pseudo-second ordre concordent avec celles obtenues expérimentalement (tableau V.12). Ces deux conditions indiqueraient que le processus de l'adsorption est majoritairement contrôlé par chimisorption [481]. Ceci est en accord avec les mesures du pH_{pzc} et du pH_s . Ainsi, la contribution d'un effet électrostatique à l'adsorption de BM par les graines de dattes brutes et torréfiées est négligeable pour les $pH > pH_{pzc}$ [506].

Pour ce qui est de la diffusion intra-particulaire (figure V.10d), elle se fait en deux ou trois étapes respectivement pour les systèmes GDT/BM et GDB/BM. Pour ces systèmes, la diffusion participe au processus mais n'est pas l'étape limitante car les tracés des différentes étapes ne passent pas par l'origine. La résistance au transfert de masse externe est plus importante avec GDT qu'avec GDB car les valeurs des ordonnées à l'origine OO indiquent que le soluté adsorbé est plus abondant sur la couche limite des GDT que sur celle des GDB (tableau V.12). Même si le modèle de la diffusion intraparticulaire indique que les mécanismes d'adsorption de BM sont complexes, il est possible d'avancer que la résistance au transfert se manifesterait par un temps d'équilibre plus élevé avec GDT qu'avec GDB (tableau V.12).

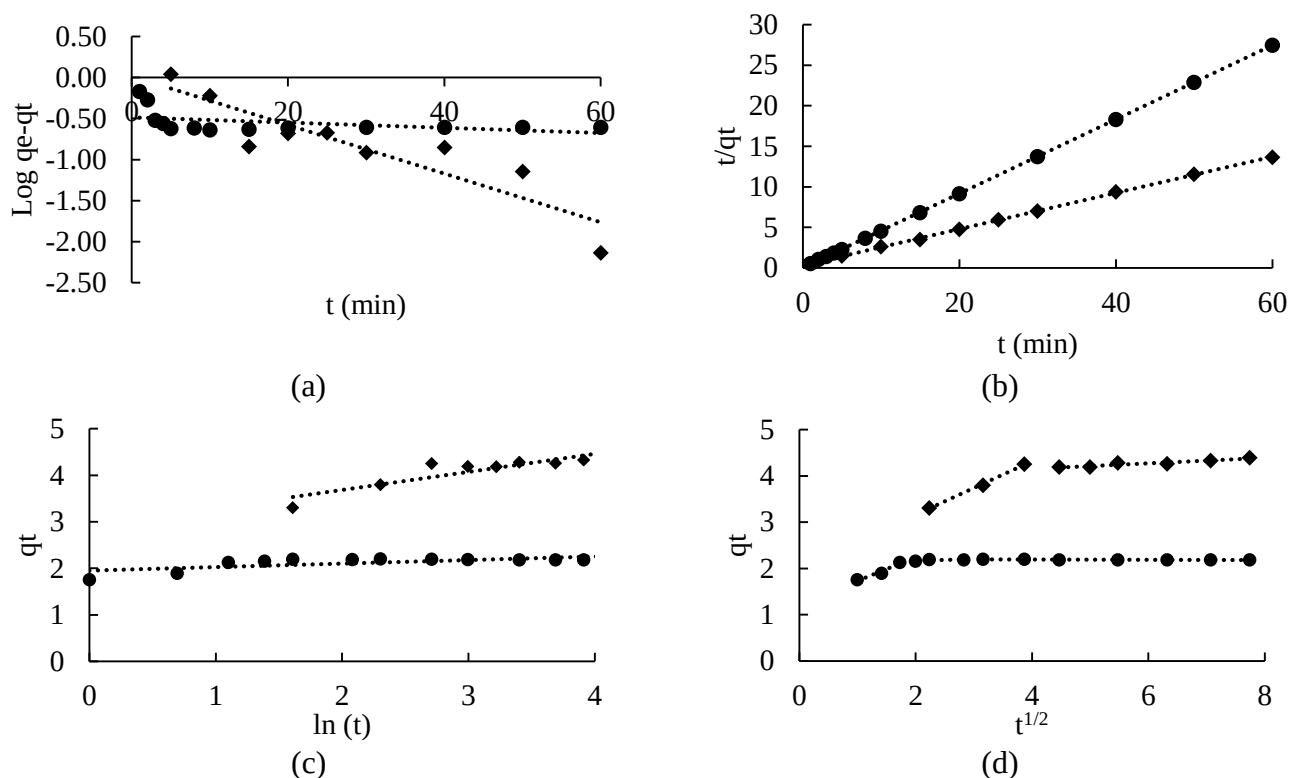


Figure V.10 : Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre (a), pseudo-second ordre (b), Elovich (c) et diffusion intra-particulaire (d) de l'adsorption de BM par GDB ● et GDT ♦

Tableau V.12 : Paramètres des modèles cinétiques

Modèles cinétiques	Paramètres		Adsorbant/ Adsorbat	
			GDB/BM	GDT/BM
Pseudo-premier ordre [480] $\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303}t$ (Eq. 13)	R ²		0.813	0.1806
	k ₁ (min ⁻¹)		0.068	7.36.10 ⁻⁰³
	q _m (mg/g)		1.038	0.328
Pseudo-second ordre [481] $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$ (Eq. 14)	R ²		1	0.9996
	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)		0.160	0.144
	q _e the _o (mg/g)		2.187	4.480
	q _e exp (mg/g)		2.43	4.40
	Δq=q _e the _o - q _e exp (mg/g)		0.243	0.08
Diffusion intra-particulaire [482] q _t = k ₃ t ^{1/2} + C (Eq. 15)	Type I	R ²	0.9542	0.9971
		k _d (mg.g ⁻¹ min ^{-0.5})	0.5031	0.5779
		C	1.2301	2.0011
	Type II	R ²	0.4041	0.8903
		k _d (mg.g ⁻¹ min ^{-0.5})	0.0296	0.0596
		C	2.1083	3.9145
	Type III	R ²	0.7526	-
		k _d (mg.g ⁻¹ min ^{-0.5})	-0.0039	-
		C	2.227	-
Elovich [483] $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$ (Eq. 16)	α (mg/g min)		9.82.10 ⁹	694.41
	β (g/mg)		13.12	2.576
	R ²		0.5161	0.8073

Avec :

q_t et q_e : Quantités d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant respectivement à un instant t et à l'équilibre (mg/g),

t : temps de contact (min),

K_1 , K_2 et K_3 : constantes de vitesse respectivement pour l'équation cinétique pseudo-premier ordre (min^{-1}), pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) et diffusion intraparticulaire ($\text{mg/g min}^{1/2}$),

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

α (mg/g min) taux d'adsorption initiale et β (g/mg) constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

IV.3. Modèles des isothermes d'adsorption

Les tracés des modèles des isothermes d'adsorption de BM sur les graines de dattes brutes et torréfiées sont représentés sur les figures V.11a, b, c et d respectivement pour les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin et les paramètres correspondants sont regroupés dans le tableau V.12.

Dans le cas des graines brutes et torréfiées, les valeurs des coefficients de corrélation sont très proches de 1 pour toutes les isothermes examinées (tableau V.13). Cependant, la quantité adsorbée calculée par le modèle de Langmuir dans le cas de GDB est négative à cause des très faibles concentrations du colorant. La détermination des paramètres R_L et b de ce modèle est par conséquent impossible. Un résultat comparable a été obtenu par Sakr et coll. [507] lors de l'adsorption de BM par la poudre de Cactus. Toujours dans le cas de l'isotherme de Langmuir, pour GDT, la quantité adsorbée calculée diffère énormément de la valeur expérimentale (tableau V.13). Le modèle de Langmuir ne décrit donc pas les données expérimentales de l'adsorption de BM par GDT.

Dans le cas de l'isotherme de Freundlich, les valeurs de K_F et celles de $1/n$ indiquent une bonne capacité d'adsorption (tableau V.13). Ce modèle décrit de façon satisfaisante l'adsorption de BM sur les graines de dattes. L'adsorption de BM se fait alors en multicouches sur des surfaces hétérogènes.

D'autre part, les valeurs de B_T estimées par le modèle de Temkin (tableau V.13) sont très faibles indiquant ainsi de faibles interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Enfin, la valeur élevée de l'énergie libre moyenne calculée à partir du modèle de Dubinin-Radushkevich pour les deux adsorbants (tableau V.13) indique que le mécanisme est contrôlé par une chimisorption.

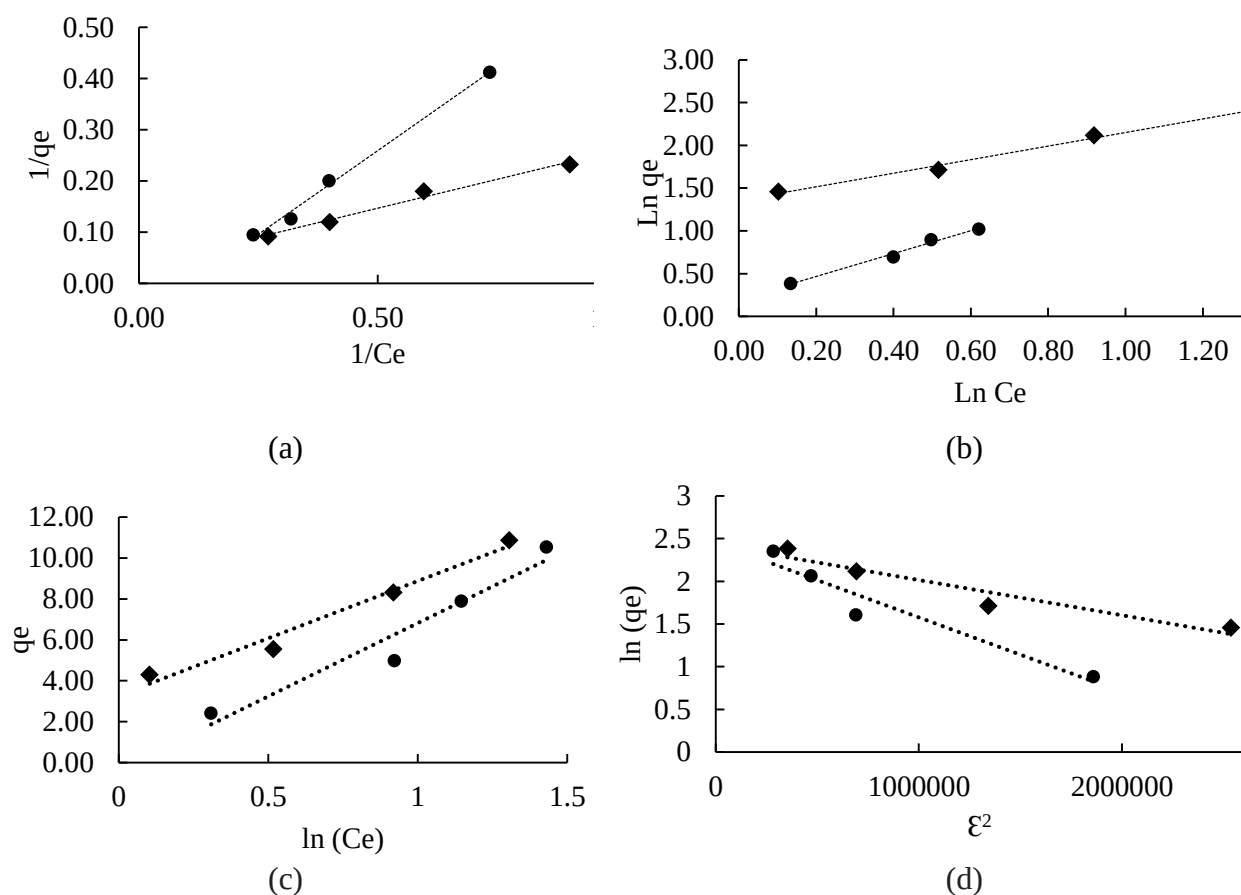


Figure V.11 : Modèles des isothermes de Langmuir (a), Freundlich (b), Temkin (c) et Dubinin (d) de l'adsorption de BM par GDB ● et GDT ◆

Tableau V.13 : Paramètres des isothermes

Isothermes	Paramètres	Adsorbant/adsorbat	
		GDB/BM	GDT/BM
Langmuir [484] $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m C_e}$ (Eq. 17)	$q_{m,cal}$ (mg.g ⁻¹)	-15	30.03
	$q_{m,exp}$ (mg.g ⁻¹)	2.43	4.40
	b	-	0.146
	R_L	-	0.473
	R^2	0.9953	0.9841
Freundlich [485]. $Ln(Q_e) = \frac{1}{n_f} Ln(C_e) + Ln(K_f)$ (Eq. 18)	$1/n_f$	1.3392	0.7947
	K_f	1.2188	3.875
	R^2	0.9892	0.9913
Temkin [486] $q_e = B_T Ln K_T + B_T Ln C_e$ (Eq. 19)	B_T (J/mol)	7.164	5.5973
	K_T (L/g)	0.9528	1.798
	R^2	0.9373	0.9905
	b_T (J/mol K)	345.83	442.63
Dubinin-Radushkevich [487] $Ln q_e = Ln q_m - \beta \varepsilon^2$ (Eq.20)	E (KJ/mol)	$1.05 \cdot 10^3$	$1.58 \cdot 10^3$
	q_s (mg/g)	11.565	11.307
	β (KJ ² /mol ²)	$9 \cdot 10^{-07}$	$4 \cdot 10^{-07}$
	R^2	0.9305	0.96

Avec :

q_e et q_m sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité maximale adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g),

C_e est la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L),

R est la constante des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

T est la température absolue (K) et ΔQ est la variation d'énergie d'adsorption (J.mol^{-1}),

ε représente le potentiel de Polany $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{1/C_e} \right)$ (Eq. 21)

β correspond à la constante du modèle de D-R reliée à l'énergie d'adsorption par $E=1/\beta^{0.5}$,

K_L , K_F , K_T sont respectivement les constantes de Langmuir (L.mg^{-1}), de Freundlich ($\text{mg}^{(1-n)}\text{L}^n.\text{g}^{-1}$) et de Temkin (L.mg^{-1}).

R_L : constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre

$$R_L = \frac{1}{1 + b \times C_0} \quad (\text{Eq.22})$$

B_T = Constante de Temkin reliée à l'énergie d'adsorption (J/mol). $B_T = RT/b_T$,

$1/n_F$: paramètre de Freundlich

b (L.g^{-1}) constante de Langmuir relative à l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat

IV.4. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de BM sur GDB

Le tracé de $\ln(K_d)=f(1/T)$ relatif à l'adsorption de BM sur GDB est représenté sur la figure V.12, les températures examinées étant 313, 333 et 345 K.

Les paramètres thermodynamiques ΔH^0 et ΔS^0 sont déterminés respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé précité. Quant à ΔG^0 , elle a été déterminée à partir de l'équation 9 précisée dans le tableau V.5. Les valeurs des paramètres précédemment cités sont regroupées dans le tableau V.14 et leur analyse conduit aux caractéristiques thermodynamiques du système examiné. Ainsi, les valeurs de l'enthalpie libre ΔG^0 , négatives et diminuant avec la température, indiquent que le processus d'adsorption du BM sur GDB est thermodynamiquement faisable et de nature spontané. De plus, l'enthalpie de réaction ΔH^0 étant négative, l'adsorption est exothermique et son ordre de grandeur est comparable à celui d'une adsorption par physisorption. Le système BM/GDB a une entropie ΔS positive, l'adsorption est de ce fait aléatoire à l'interface solide/liquide.

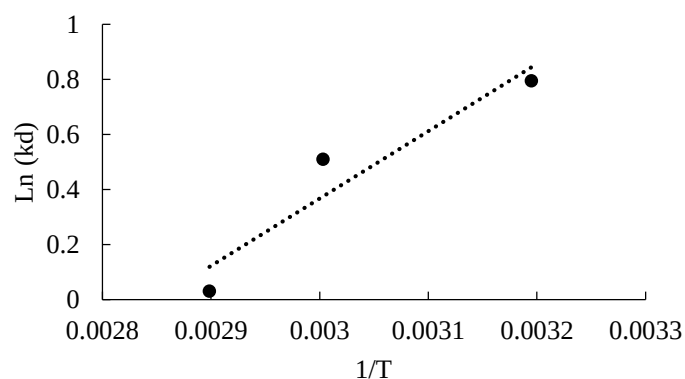


Figure V.12 : Effet de la température sur l'adsorption du BM sur GDB

Tableau V.14 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur GDB

T (°K)	ΔG kJ.mol ⁻¹	ΔH kJ.mol ⁻¹	ΔS J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
313	-37,747	-19,605	57,961
333	-38,906		
345	-39,602		

IV.5. Mécanisme de l'adsorption de BM sur GDB

Le travail effectué dans ce chapitre a permis de déterminer les conditions optimales pour réaliser les mesures d'adsorption, le profileur, le pH de charge nulle, la cinétique et les isothermes d'adsorption. Dans ce paragraphe, nous allons reprendre quelques-uns des résultats obtenus, la caractérisation FTIR entre autres, pour étayer la démarche de proposition d'un mécanisme possible d'adsorption du BM sur les GDB. Les interactions adsorbant/adsorbat peuvent se produire avec tous les constituants de la paroi cellulaire. Ces derniers sont, comme il est déjà précisé dans les chapitres précédents, la cellulose, les hémicelluloses, les polyphénols, les pectines, les protéines et les lipides. D'après la littérature, la cellulose [448] et les lignines sont insolubles [448] alors que les hémicelluloses, les polyphénols, les pectines et les tanins sont partiellement solubles dans l'eau [448, 508]. Les interactions adsorbant/adsorbat relatives au mécanisme proposé pour l'adsorption de BM sur GDB seront schématisées sur la cellulose et les hémicelluloses notamment les mannanes compte tenu de leur abondance dans la fraction relative aux polysaccharides (paragraphe IV.2, chapitre I).

Ainsi, grâce à la méthodologie de surface de réponse MSR, le profileur de prévision (figure V.5) montre que le taux de rétention est quasi-stable pour des valeurs de pH inférieures à 7 et diminue légèrement au-delà de cette valeur. Le profileur révèle ainsi

que l'adsorption du BM se fait par deux mécanismes, l'un a lieu à $\text{pH} \leq 7$ et l'autre à $\text{pH} > 7$. Chacune de ces situations est détaillée dans les paragraphes ci-dessous.

IV.5.1. Mécanisme à $\text{pH} \leq 7$

Dans ces conditions, le milieu est acide et marque la présence en excès d'ions H^+ . La chimie de surface de l'adsorbant caractérisée par IR montre l'existence de groupement hydroxyle. L'association de ces deux éléments favorise la formation d'eau [509], schématisée en rouge sur la figure V.14 selon l'équation suivante :



La superposition des spectres IR des GDB et des GD-BM (figure V.13, tableau V.15) indique la diminution de l'intensité des bandes de vibration de valence $\nu_{\text{ass}}(\text{OH})$. Ceci suggère la formation des liaisons hydrogène intermoléculaires schématisées sur les figures V.14 a et b. La diminution de l'intensité du groupement carbonyle indiquerait son interaction, de nature ion-dipôle, avec le groupement $=\text{N}^+(\text{CH}_3)$ de BM (figure V.13) [501]. Quant à la faible augmentation de l'intensité de la bande située à 1610 cm^{-1} qui correspond aux groupements $\nu(\text{C}=\text{C})$ et /ou $\nu(\text{C}=\text{N})$ aromatiques et celle située à 1515 cm^{-1} qui correspond à $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatiques, elle évoquerait des interactions de type Van Der Waals.

Le pH optimal, obtenu par la MSR, a été respecté et appliqué dans la réalisation des essais d'adsorption. Le pH optimal étant inférieur au pH_{pzc} signifie que la contribution des interactions électrostatiques par attraction est négligeable par rapport aux effets non-électrostatiques (figure V.15. a, b et c). En effet, la diminution de l'intensité des bandes des groupements méthyle et méthylène sur le spectre infrarouge confirme leur implication dans le phénomène d'adsorption par répulsion électrostatique (figure V.15, tableau V.14-valeur en bleu) avec le colorant et par attraction électrostatique avec les substances en solution, notamment les hémicelluloses, les polyphénols et les pectines. L'attraction se produirait entre l'hydrogène d'un groupement méthyle ou méthylène et les groupements carboxyle ou hydroxyle de substances précitées. Les effets non-électrostatiques [510], proviennent de l'effet hydrophobe induit par la présence des lipides et des protéines dans l'adsorbant (figure V.17. b, c, e). Cet effet serait dû à l'enfouissement de la chaîne latérale des acides aminés à l'intérieur de la couche membranaire [511], à l'agrégation des molécules non polaires en l'occurrence les lipides

et les protéines dans la solution aqueuse. Notons aussi que la liaison hydrogène pourrait s'établir entre les protéines et les lipides [512, 513] (chapitre II, figure II.2.c).

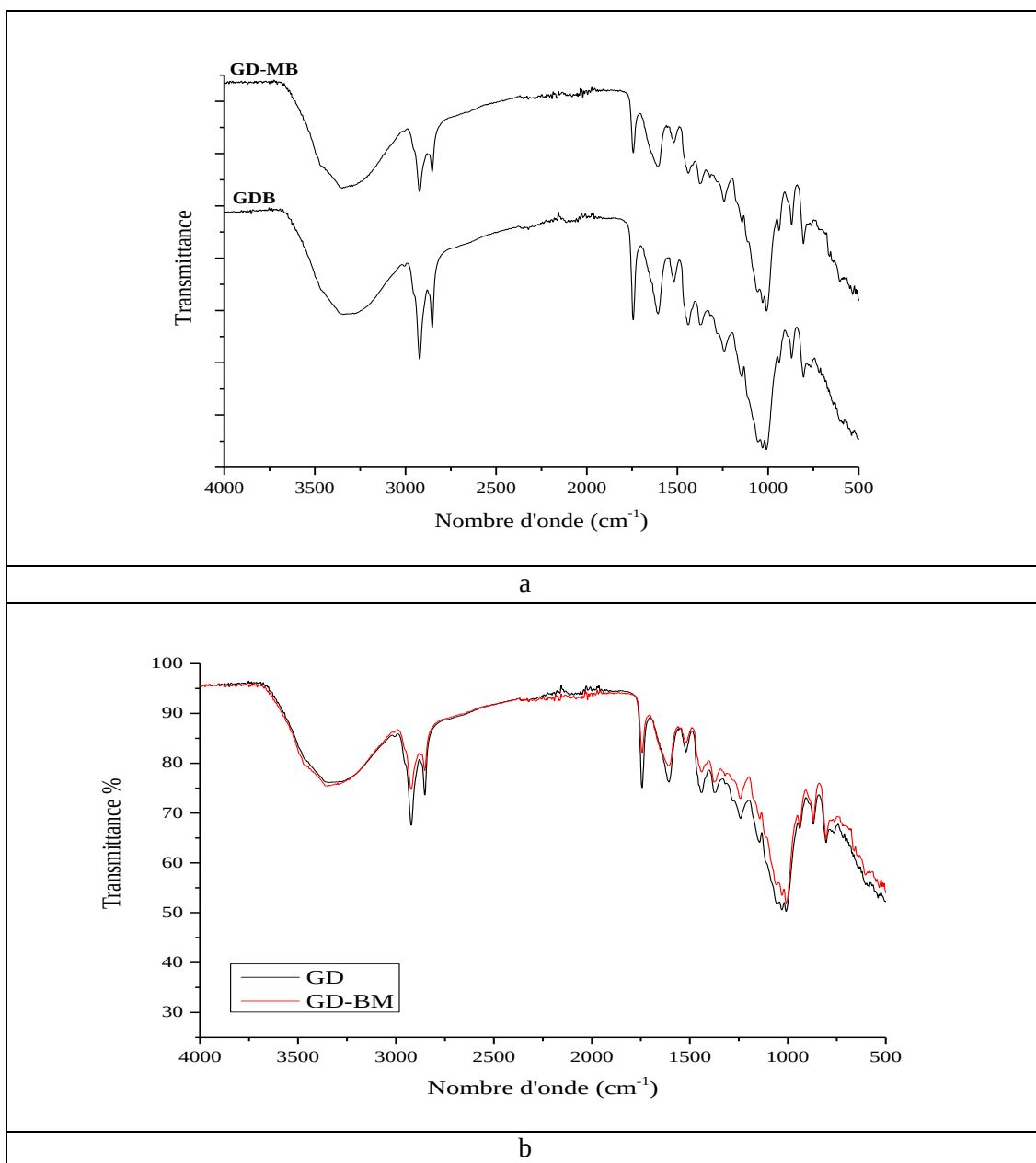


Figure V.13 : Spectre IR des graines de dattes avant et après adsorption
Spectres séparés (overlay spectrum) (a), Spectres superposés (splite spectrum) (b)

Tableau V.15 : Graines de dattes avant et après adsorption

%T* et %T** : valeurs relevées sur spectres superposés (figure V. 13.b., splitte spectrume intensity)
valeurs en bleu correspondent aux effets non- électrostatiques
valeurs en noir correspondent aux interactions électrostatiques

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	% T GDB	% T GDB-BM	Attributions	
3470	-	-	$\nu(\text{O-H})_{\text{ass}}$	
3361	-	-		
3266	-	-		
3009	-	-	ν_{CH} (alcènes)	Vibration des groupements C-H
2952	68	75	$\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$	
2924	74	78	$\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_2}$	
2851	-	-	$\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3}$ et/ou $\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_2}$	
1747	75	82	$\nu(\text{C=O})$	
1652	-	-	$\nu(\text{C=C})$ aliphatique	
1610	76	79	$\nu(\text{C=C})$ aromatique et/ ou $\nu(\text{C=N})$	
1515	82	84	$\nu(\text{C=C})$ aromatique	
1468	-	-		
1439	74	78	$\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ et/ou δ_{CH_2}	
1372	74	76	$\delta^{\text{s}}_{\text{CH}_3}$ et /ou δ_{OH}	
1320	-	-	$\delta(\text{O-H})$	
1286	-	-	$\nu(\text{C-O-C}), \nu\text{C-OH}$	
1241	69	73		
1150	64	68		
1120	-	-		
1058	52	55		
1032	50	53		
1005	-	-		
940	-	-		
867	-	-		
802	-	-	$\gamma(\text{C-H})$ hors du plan	
762	66	68		

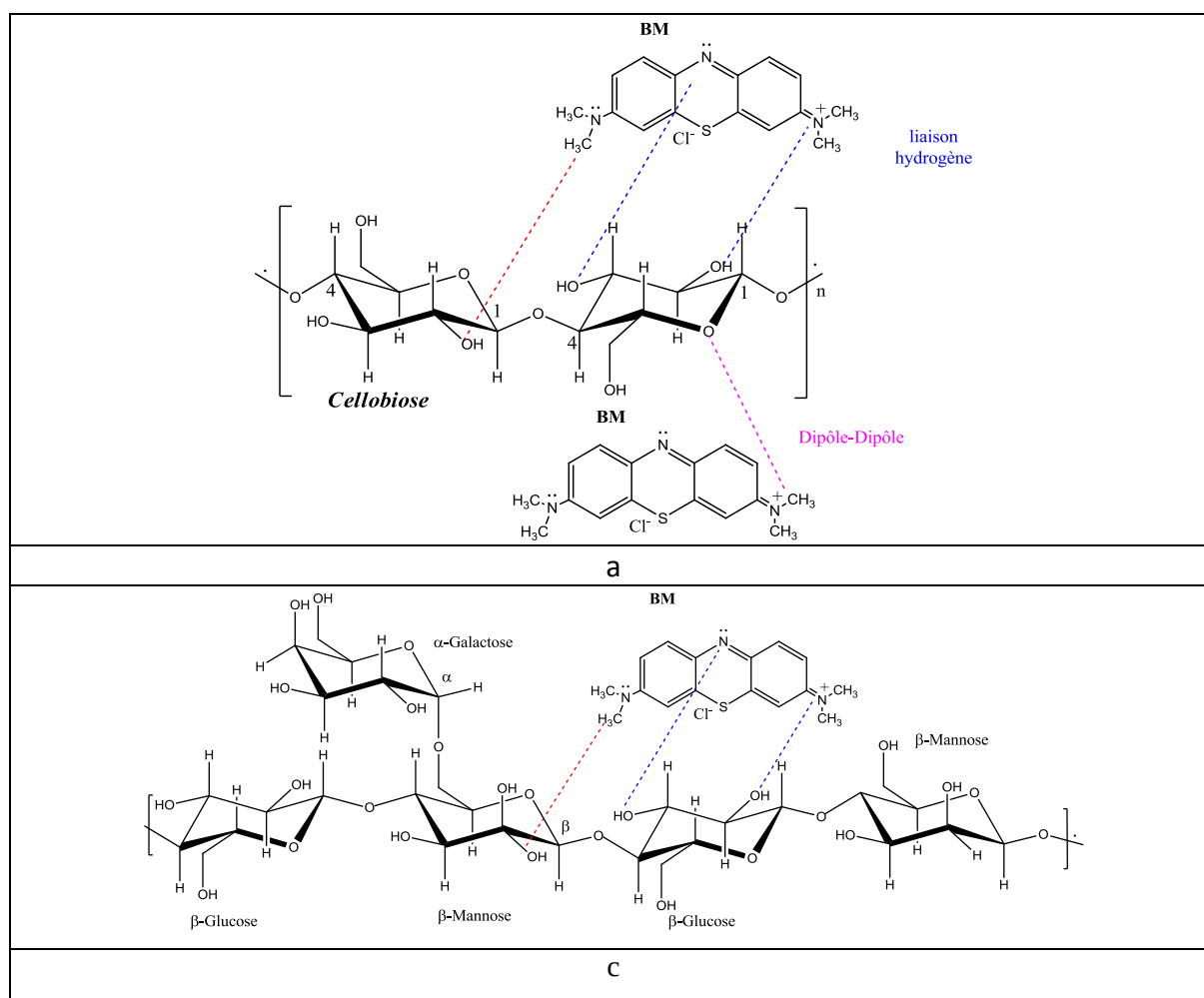


Figure V.14 : Interactions éventuelles en milieu acide de BM sur des unités de cellulose (a) et de galactoglucomannanes (b)

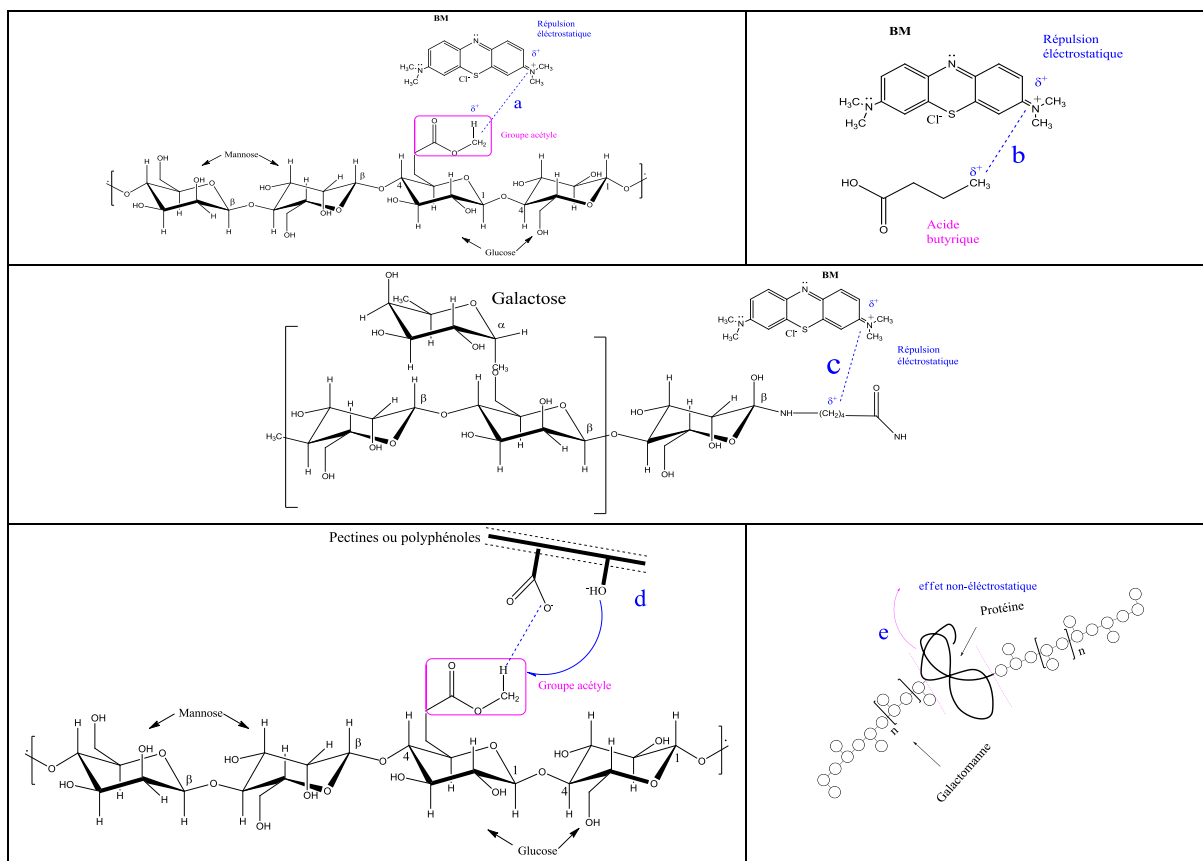


Figure V.15 : Interactions éventuelles par répulsion de BM sur des unités de glucomannane (a), sur un acide gras (b) et sur une glycoprotéine (c) et par effet non électrostatique sur des protéines schématisées sur une glycoprotéine (d)

La modélisation cinétique spécifie que l'adsorption est essentiellement contrôlée par la chimisorption et que la diffusion intra-particulaire contribue au processus sans en être l'étape limitante. Ce dernier modèle met l'accent sur la prédominance des mécanismes d'interactions de surface et/ou de complexation. Comme il n'y a pas de disparition de bandes sur le spectre IR (figure V.13), la complexation n'a pas lieu d'être et par voie de conséquence seules les interactions de surface sont à retenir. Il s'agit pour ces dernières d'attractions électrostatiques, d'interactions de Coulomb et de Van der Waals. Les premières se produiraient entre les hétéroatomes de BM et les groupements hydroxyles et carboxyles des GDB. Les deuxièmes auraient lieu entre la forme cationique du colorant sur la surface des GDB. Les dernières s'établiraient entre les cycles aromatiques des molécules adsorbées et la surface des GDB.

IV.5.2. Mécanisme à pH > 7

Le milieu étant en excès en ions hydroxyles puisqu'il est basique, le mécanisme est celui habituellement proposé dans la littérature [263]. L'interaction majoritaire à l'interface

est l'attraction électrostatique entre un groupement hydroxyle de surface des GDB et l'azote du BM (figure V.16).

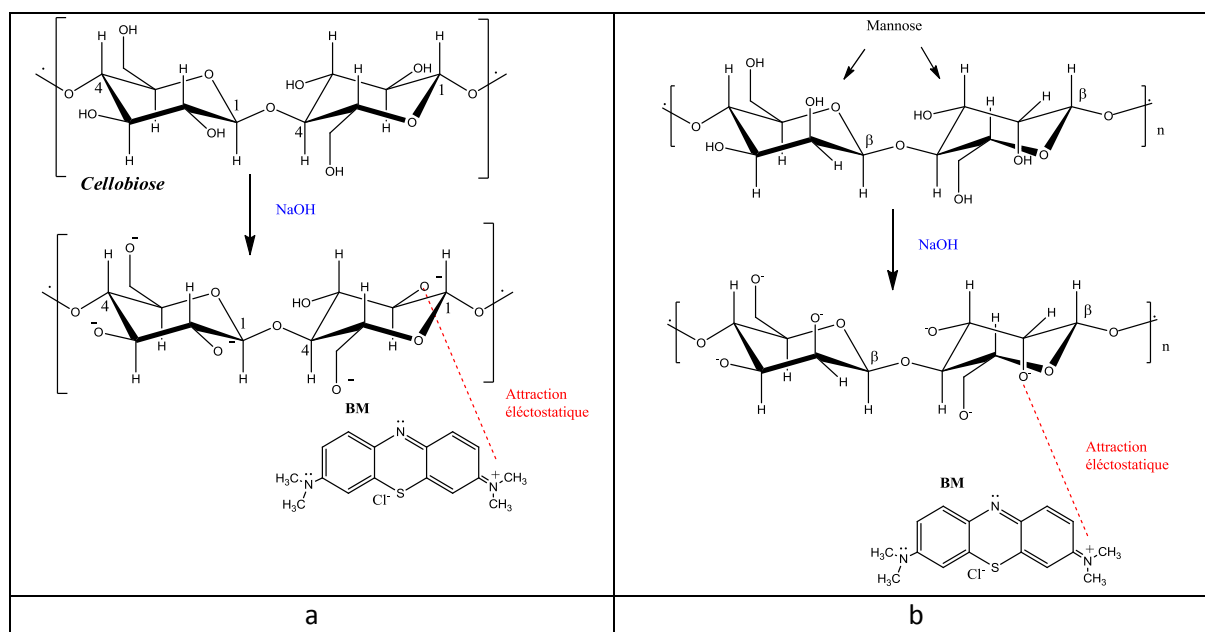
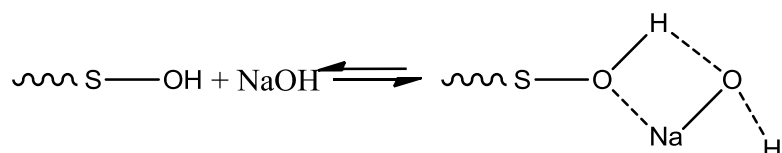


Figure V.16 : interactions éventuelles de BM sur des unités de cellulose (a) et de mannanes (b) en milieu basique

Précisons par ailleurs, que la rétention de BM en milieu acide est légèrement plus élevée qu'en milieu basique alors que c'est le contraire qui devait se produire d'autant plus que la charge de surface devient négative lorsque le pH augmente, propos rapportés par Ofomaja et coll. [514]. C'est ce qui se dégage également des travaux de Belaid et coll. [515] qui a noté que pareils résultats indiquent que la réaction est plutôt complexe et loin d'être une simple attraction électrostatique entre espèces de charges opposées. En effet, en milieu basique, les cations, en l'occurrence Na^+ , entreraient en compétition avec ceux du colorant car ils sont plus petits et plus mobiles. Il en résulte la formation des alcoolates entre les fonctions alcools primaires de la cellulose et de la lignine [516] suivant le schéma ci-après :



La formation des alcoolates empêcherait ainsi BM d'accéder aux sites actifs de l'adsorbant et expliquerait la perte d'efficacité de l'adsorption en milieu basique.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons examiné l'adsorption de OM et celle de BM sur les graines de dattes et leurs dérivés par torréfaction et carbonisation. Les paramètres pris en considération sont la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de l'adsorbat et le pH de la solution. Les conditions optimales de ces trois paramètres, valables pour les deux colorants précités, déterminées à l'aide de la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) sont 75 mg de GDB, 5 mg/L de colorant et un pH de solution égal à 5. Dans ces conditions, l'adsorption de BM sur GDB est satisfaisante contrairement à celle de OM. La structure linéaire, l'orientation et la flexibilité de la molécule de OM seraient à l'origine de sa faible adsorption sur les GDB. Les tests d'adsorption ont de ce fait été réalisés qu'avec le BM.

Le taux de rétention de BM sur les graines torréfiées, comparable à celui sur le charbon actif commercial, est plus élevé que celui sur les graines brutes lequel est plus élevé sur les graines carbonisées. Ce résultat est justifié par une caractérisation infrarouge qui révèle que les groupements fonctionnels impliqués dans le phénomène d'adsorption sont présents dans les graines de dattes brutes et torréfiées mais pas dans les graines carbonisées.

Les données d'équilibre suivent le modèle de pseudo-second ordre où les processus d'adsorption sont régis par la chimisorption pour les deux systèmes adsorbant / adsorbat. De plus, les valeurs des coefficients de corrélation indiquent une prédominance de l'isotherme de Freundlich. BM est alors adsorbé en multicouches sur des surfaces hétérogènes aussi bien sur GDB que sur GDT. Les paramètres thermodynamiques indiquent la faisabilité de l'adsorption de BM sur GDB par physisorption spontanée. Le processus est exothermique et BM s'adsorbe d'une façon aléatoire au niveau à l'interface de GDB.

Dans les conditions optimales précitées, le profileur de prévision obtenu par la MSR montre que l'adsorption du BM se fait par deux mécanismes, l'un a lieu en milieu acide et l'autre en milieu basique. Le pH optimal prédit par la MSR étant inférieur à pH_{pzc} signifie que la contribution des interactions électrostatiques est négligeable devant les effets non électrostatiques. Ceci étant confirmée par la modélisation cinétique notamment la diffusion intra-particulaire et par l'analyse IR révélant les changements d'intensités des bandes de la plupart des sites actifs.

Conclusion générale et perspectives

Dans l'introduction de ce mémoire nous avons précisé les raisons qui nous ont incitées à nous intéresser aux valorisations des graines de dattes en café et en adsorbant. Dans ce dernier cas, les procédés d'adsorption introduits au Maroc sont certes opérationnels mais la substitution des adsorbants actuels par d'autres moins coûteux, renouvelables et disponibles, peut réduire le coût de l'opération. En revanche, la torréfaction des graines de dattes nécessite la mise en œuvre d'initiatives technologiques pour améliorer la qualité du café et éviter les pertes d'énergie de la phase gazeuse par torréfaction artisanale. Ce travail a donc été entrepris pour mettre en évidence le potentiel des graines de dattes et l'intérêt des valorisations précédemment citées sans oublier les contraintes qui leur sont associées. Ainsi, et tout comme c'est le cas de toutes les matières végétales, les graines de dattes ont une composition complexe et il n'est pas étonnant que les processus et les mécanismes qui ont lieu lors des valorisations précitées soient également complexes.

Pour la valorisation en café, la sollicitation thermique concerne principalement la fraction organique des graines de dattes qui contient des hémicelluloses, de la cellulose et de la lignine. En limitant la conclusion à l'intervalle de température où la torréfaction lente se produit, à savoir entre 200 et 300°C, la perte en énergie dans la phase gazeuse représenterait respectivement de 10 à 30%, le rendement correspondant en graines torréfiées étant de 90 et 70%. Il est donc intéressant de réaliser la torréfaction vers 200°C pour limiter la perte de masse. Dans l'intervalle de température précité, la réaction est exothermique, et semble être contrôlée par une loi de puissance. L'exothermicité provient des frottements internes résultant du développement d'une phase plastique par craquelures, par cisaillement et par la formation de fissures. La naissance de cette phase débute dès 80°C, température relative à la transition vitreuse du matériau. L'analyse cinétique par le '*Modèle Free*' indique que la loi de puissance ne représenterait pas le mode de dégradation dans tout l'intervalle de décomposition des hémicelluloses. Le '*Modèle Free*' met en évidence la complexité des processus dans l'intervalle de température précédemment cité et remet en cause l'hypothèse de base de l'exploitation cinétique, considérer que la torréfaction est une réaction globale ne semble pas en adéquation avec les processus réactionnels. Toujours dans cet intervalle et même si on avait avancé que la décomposition concernait principalement celle des hémicelluloses, la contribution de la cellulose et celle de la lignine ne sont pas à exclure. Leur implication dans les processus impose de traiter thermiquement et séparément chacun des constituants précités, de déterminer leur constante cinétique et enfin de proposer un

mécanisme qui associerait leur décomposition. L'étape ultime est de tester si ce mécanisme répond à des réactions en parallèles, compétitives ou consécutives. Les principaux constituants de la fraction organique commercialisés sont principalement extraits du bois et ils diffèrent de ceux des GD notamment les hémicelluloses et la lignine. Les tentatives pour extraire les principaux constituants de la fraction organique des GD n'ont pas abouti, la méthode testée dans ce travail étant celle de Klason. Même si elle est habituellement utilisée avec succès pour le bois, des ajustements sont indispensables pour l'adapter aux graines de dattes.

La valorisation des graines de dattes en adsorbant repose essentiellement sur les groupements fonctionnels de surface. L'analyse IR des GD met en évidence la présence des éthers aliphatiques et cycliques, du carboxyle, du carbonyle, des groupes méthoxyles, des groupes hydroxyles phénoliques, des groupes hydroxyles aliphatiques primaire et secondaire. Les traitements thermiques conduisent à la destruction de ces groupements. Les bandes relatives aux vibrations des liaisons aromatiques augmentent au détriment de celles des liaisons aliphatiques et des groupements oxygénés. Les GDB et GDT étant bien pourvus de ces derniers ont d'ailleurs fait preuve d'une efficacité satisfaisante dans l'élimination du BM en phase aqueuse. La physisorption et la chimisorption sont impliqués dans l'adsorption du bleu de méthylène en faisant intervenir des interactions de natures physique et chimique entre les principales composantes de l'adsorption.

Les substances en solution notamment la fraction soluble des hémicelluloses et des pectines entrent en compétition avec le colorant et limiteraient l'adsorption de celui-ci. Pour pallier cet inconvénient, il serait indispensable de procéder à des lavages prolongés des GDB avant les tests d'adsorption mais une consommation excessive en eau n'est pas en adéquation avec le stress hydrique que connaît le Maroc. Le plus raisonnable serait de réaliser l'adsorption avec les graines de dattes torréfiées.

Par ailleurs, les graines de dattes contiennent des lipides dont l'impact aussi bien dans le traitement thermique que dans l'adsorption mérite une attention particulière. La présence des lipides nous semble être à l'origine d'une surchauffe des GD au cours de la torréfaction et pourrait expliquer l'amertume du café des GD artisanal. Les lipides engendrent des effets hydrophobes lors de l'adsorption du bleu de méthylène par les GD ce qui réduirait la capacité d'adsorption de celles-ci. Des travaux de recherches dans ce sens sont nécessaires pour mettre en évidence l'effet des lipides sur la qualité du café et sur la capacité d'adsorption. S'il s'avère que les lipides sont responsables de l'amertume

du café artisanal et de l'adsorption du bleu de méthylène, leur extraction préalable aux deux valorisations précitées est tout aussi nécessaire que bénéfique.

Références bibliographiques

- [1]. M. Ouattassi, 'Projet de la stratégie nationale de valorisation énergétique de la Biomasse au Maroc', Ministère de l'Energie, Mines, et Développement Durable, Birkenfeld, 25 octobre 2017
- [2]. Extrait du discours de sa majesté Le ROI Mohammed VI à l'occasion de la Fête du Trône (30/07/2007), Stratégie énergétique nationale, Horizon 2030, Ministère de l'Energie, Mines, et Développement Durable (2009)
- [3]. Directives stratégiques pour la filière phoénicole, Direction de la Stratégie et des Statistiques, Département de l'Agriculture (2018). <http://www.agriculture.gov.ma/pages/veille/directives-strategiques-pour-la-filiere-phoenicole>
- [4]. H. Harrak et M. M. Boujnah, 'Valorisation technologique de dattes au Maroc', Institut National de Recherche Agronomique, INRA édition (2012).
- [5]. PCA. Bergman, AR. Boersma, RWR. Zwart and JHA. Kiel, 'Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations- biocoal-', Report ECN-C-05-013. Petten, The Netherlands: ECN (2005)
- [6]. C. Couhert, S. Salvador and J-M. Commandré, 'Impact of torrefaction on syngas production from wood', Fuel 88(11) (2009) 2286–2290.
- [7]. <http://www.water.gov.ma/ressources-en-eau/politique-de-leau/>
- [8]. D.C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments, 5th Edn, John Wiley and Sons, New York.(2001).
- [9]. R.H. Myers, Response Surface Methodology, Boston: Allyn and Bacon, Inc. (1971).
- [10]. I.El Hadrami, M.El Bellaj, A. El Idrissi, F. J'aiti, S. El Jaafari et F.Daayf, 'Biotechnologies végétales et amélioration du Palmier dattier (Phoenix dactylifera L.). Pivote de l'agriculture oasienne marocaine', Cah. Agric, 1998, v.7, p.463-468.
- [11]. My. H. Sedra, 'Le Palmier Dattier base de la mise en valeur des oasis au Maroc, Techniques phoénicoles et Création d'oasis', Editions-INRA (2003)
- [12]. Rapport moral de la sixième édition du salon international des dattes au Maroc, le ministère de l'agriculture et de la pêche maritime, November (2015)
- [13]. FAO, 'Données statistiques de production végétale', site FAOSTAT, Database. Site web : Foa.org.com (2003)
- [14]. W. Makhouss, '7^{ème} éditions du Salon international des dattes au Maroc (Sidattes) «La préservation des oasis face aux changements climatiques» Erfoud, du 27 au 30 octobre', LAVIEéco (2016).
- [15]. FAO, 'Organisation Des Notions Unies Pour L'alimentation et L'agriculture', Rome, Italie (2010).
- [16]. Z. Boulahya, 'Sidattes, les dattes marocaines ont du potentiel', MEDIAS 24 (2017)
- [17]. A. Naimi, Festival sidattes, 'dattes : après la baisse de production, le défi de la valorisation', LesEco.ma (2017).
- [18]. Guide de l'investisseur dans le secteur agricole au Maroc, Agence pour le développement agricole, ministère de l'agriculture et de la pêche maritime Edition (2016)
- [19]. M. Haddouch, Direction de la Production Végétale, MAMVA (1990).
- [20]. Anonyme, 'Note relative à l'évolution du secteur phoénicole entre 1947 et 1992. Ministère de l'Agriculture et de la Mise en Valeur Agricole', DPV, Rabat, Maroc (1994).
- [21]. Note stratégique n°98, Ministère de l'Agriculture et de la Pêche Maritime, L'Année Agricole Juillet 2014 (2014)
- [22]. H.Harrak, M.Boujnah et A.Hamouda, 'Caractérisations physiques et morphologiques des principales variétés de dattes marocain', Al Awamia 107 (2003) 59-76
- [23]. S.C. Barrow, 'A Monograph of Phoenix L. (Palmae: Coryphoideae)', Kew Bulletin 53(3):513 (1998) DOI: 10.2307/4110478
- [24]. P. Munier, 'Le palmier-dattier : Techniques agricoles et productions tropicales', G.-P. Maisonneuve et Larose édts, Paris, France (1973) 221.
- [25]. M. Djerbi, 'Précis de phoéniculture', F.A.O, Rome (1994) 191.
- [26]. A. Ridakare, 'Physiologie des arbres et arbustes en zone aride', Ed .J. Libbey, Paris (1990) 323-327.
- [27]. A. Chelli, 'Etude bio-écologique de la cochenille blanche du palmier dattier Parlatoria blanchardi Targ (Hom. Diaspididae), A Biskra et ses ennemis naturels' (1996). Mémoire. Ing. INA. El-Harrach, 101

- [28]. M. S. Baliga, B. R. V. Baliga, S. M. Kandathil, H.P. Bhat, P. K. Vayalil, A review of the chemistry and pharmacology of the date fruits (*Phoenix dactylifera* L.), *Food Research International* 44 (2011) 1812–1822
- [29]. . Toutain, ‘Le palmier dattier : culture et production’ *Al Awamia* 25 (1967) 83-151
- [30]. A.Nourani, A. Kadri, Z-E. Benguiga, M. Mehenni, A. Salem et F. Kaci, ‘Etude de la pollinisation du palmier dattier’, Conférence : Deuxième Workshop sur : La durabilité des systèmes de production phoéniciques en Algérie, FILDA At: Biskra, Algérie (2016)
- [31]. G. Peyron, ‘rejets de palmiers dattiers Diffusion et suivi’, *Griado* (1994)
- [32]. A. El Bekr, ‘Le palmier dattier, son passé et son avenir’, Ed. El Aâni, Baghdad (1972).
- [33]. J.Kaplan, C. Lenormand et D. Comba, ‘la protection des régimes de dattier contre les attaques aviaires’, *Fruits* 27 (6) (1972) 439-444
- [34]. A. Imad, A. W. Ahmed and K. Ahmed, ‘Chemical composition of date varieties as influenced by the stage of ripening’, *Food Chem.* (1995) 305-309.
- [35]. R. Musset, ‘Le domaine du palmier-dattier et ses exigences climatiques’, *Annales de géographie*, 199 (1927) 24-32.
- [36]. A. Ben Khalifa, M. Guerradi, A. Tirichine, M. Belguedj et L. Labgaa, ‘Diagnostic des palmeraies : El Atteuf , Methili, Berriane, Beni Isguen, Guerrara, Mélika, Ghardaïa, Boulila, Daya, Mansoura, Zelfana, Sebseb, Bounoura’, IPGRI et INRA Algérie (2003)
- [37]. V.H.W. Dowson et A. Aten, ‘Composition et maturation, Récolte et conditionnement de dattes’, *Collection FAO, cahier N° 72*, Rome, Italie (1963) 394.
- [38]. G. Peyron et F. Gay, ‘Contribution à l'évaluation du patrimoine génétique Egyptien : phénologie du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.)’ *CIRAD-DSA* (1988).
- [39]. E. Espiard, ‘Introduction à la transformation industrielle des fruits’, *Lavoisier Ed*, 147-155 (2002).
- [40]. R.Richarde, ‘Elements de biologie végétale’. *FouCher*, Paris (1972) 164.
- [41]. H. Harrak, ‘Etude des aptitudes technologiques des principales variétés de dattes marocaines : Caractérisation physique, physico-chimique et biochimique’. *Mémoire de titularisation*, INRA, Marrakech, Maroc (1999) 156.
- [42]. P. Estanove, ‘Note technique : Valorisation de la datte’. In *Options méditerranéennes, série A, N°11, les systèmes agricoles oasiens*, Ed. CIHEAM (1990) 301-318.
- [43]. H. Bouabidi, M. Reynes et M.B. Roussi, ‘Critères de caractérisation des fruits de quelques cultivars de palmier dattier, *Phoenix dactylifera* L du sud tunisien. *Ann De l'inrat*, 69 (1996) 73-87.
- [44]. P.Carine, M. H.Hosam, F. D AL Maqbali, N. N Jaber and W. H Ibrahim, ‘Identification of date seeds varieties patterns to optimize nutritional benefits of date seeds’, *J Nutr Food Sci.* (2014)
- [45]. H. Harrak, M. Reynes, M.Lebrun, A.Hamouda et P.Brat, ‘Identification et comparaison des composés volatils des fruits de huit variétés de dattes marocaines’, *Fruits* 60 (2005) 267-278
- [46]. A. Puri, R. Sahai, K. L. Singh, R. P. Saxena, J. S. Tandon and K. C. Saxena, ‘Immunostimulant activity of dry fruits and plant materials used in Indian traditional medical system for mothers after childbirth and invalids’, *Journal of Ethnopharmacology*, 71 (2000) 89-92.
- [47]. I. T. Abdel-Raheem, A. A. Abdel-Ghany and G. A. Mohamed, ‘Protective effect of quercetin against gentamicin-induced nephrotoxicity in rats’, *Biological & Pharmaceutical Bulletin*, 32 (2009) 61-67.
- [48]. P. K. Vayalil, ‘Antioxidant and antimutagenic properties of aqueous extract of date fruit (*Phoenix dactylifera* L. *Arecaceae*)’, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50 (2002) 610-617.
- [49]. E. B. Saafi, M. Louedi, A. Elfeki, A. Zakhama, M. F. Najjar, M. Hammami and L. Achour, ‘Protective effect of date palm fruit extract (*Phoenix dactylifera* L.) on dimethoate induced-oxidative stress in rat liver’, *Experimental and Toxicologic Pathology* (Electronic publication ahead of print) (2010).
- [50]. A. A. Al Qarawi, H. Abdel-Rahman, B. H.Ali, H. M. Mousa and S. A. El-Mougy, ‘The ameliorative effect of dates (*Phoenix dactylifera* L.) on ethanol-induced gastric ulcer in rats’, *Journal of Ethnopharmacology* 98 (2005) 313-317.
- [51]. O. Ishurda and F. K. John, ‘The anti-cancer activity of polysaccharide prepared from Libyan dates (*Phoenix dactylifera* L.)’, *Carbohydrate Polymers*, 59 (2005) 531-535.
- [52]. G.J. Tortora et N.P. Anagnostakos, ‘Principes d'anatomie et de physiologie’ Ed. INC, 5^{ème} Edition (1987) 688-693.

- [53]. E.T. Bouhlali, C. Alem, J. Ennassir, M. Benlyas, A. Nait Mbark and Y. Filali Zegzouti, 'Phytochemical compositions and antioxidant capacity of three date (*Phoenix dactylifera* L.) seeds varieties grown in the South East Morocco', *J. Saudi Soc. Agric. Sci.* 16 (4) (2017) 350-357.
- [54]. D. A. Demason, R. Sexton and J. S. G. Reid, 'Structure, Composition and physiological state of the endosperm of *Phoenix dactylifera* L. *Annals of Botany*, 52 (1983) 71–80.
- [55]. A.W. Meerow and T.K. Broschat, 'Palm Seed Germination', BUL274 Institute of Food and Agricultural Sciences (IFAS) University of Florida (2015)
- [56]. M. Al-Farsi, C. Alasalvar, M. Al-Abid, K. Al-Shoaily, M. Al-Amry and F. Al-Rawahy, 'Compositional and functional characteristics of dates, syrups and their by-products', *Food Chem.* 104(3) (2007) 943-947.
- [57]. M.Z. Hossain, M.I. Waly, V. Singh, V. Sequeira and M. Shafiur Rahman, 'Chemical Composition of Date-Pits and Its Potential for Developing Value-Added Product, a Review' *Pol. J. Food. Nutr. Sci.* 64(4) (2014) 215-226.
- [58]. L. Boudechiche, A. Araba, A.Tahar et R. Ouzrout, 'Etude de la composition chimique des noyaux de dattes en vue d'une incorporation en alimentation animale', *Livestock Research for Rural Development*, 21 (5) (2009)
- [59]. M. S. Rahman, 'State diagram of date flesh using differential scanning calorimetry (DSC)', *International Journal of Food Properties*, 7(3) (2004) 407–428.
- [60]. M. S. Rahman, 'State diagram of foods: Its potential use in food processing and product stability', *Trends in Food Science and Technology*, 17 (2006) 129-141.
- [61]. M.S. Rahman, S. Kasapis, N.S.Z. Al-Kharusi, I.M. Al-Marhubi and A.J. Khan, 'Composition, characterisation and thermal transition of date pits powders', *Journal of Food Engineering* 80 (2007) 1-10
- [62]. M. A. Al-Farsi and C. Y. Lee, 'Optimization of phenolic and dietary fibre extraction from date seeds' *Food chem.* 108 (2008) 977–985.
- [63]. H.A. Almana and R.M. Mahmoud, 'Palm date seeds as an alternative source of dietary fiber in Saudi bread', *Ecology Food Nutr.* 32 (1994) 261–270.
- [64]. O. Ishrud, M. Zahid, V. U. Ahmad and Y. Pan, 'Isolation and structure analysis of a glucomannan from the seeds of Libyan dates', *J. Agric. Food Chem.* 49 (2001) 3772–3774.
- [65]. M.J. Abdul Afiq, R. Abdul Rahman, H.A. AL-Kahtani, Y.B. Che Man and T.S.T. Mansor, 'Date seed and date seed oil', *International Food Research Journal* 20(5) (2013) 2035-2043
- [66]. A. Qadir, S. P. Singh, J. Akhtar, A. Ali and M. Arif, 'Phytochemical and GC-MS analysis of Saudi Arabian Ajwa variety of date seed oil and extracts obtained by the slow pyrolysis method', *Orient Pharm Exp Med*, Institute of Korean Medicine, Kyung Hee University and Springer Science and Business Media Dordrecht (2017)
- [67]. S. Al-Hooti, S. Sudhus and H. Gabazard, *J. Food Chem. Technol.* 35 (1998) 44-46
- [68]. S. Besbes, C. Blecker, C. Deroanne, G. Lognay, N. Derira and H. Attia, 'Heating effects on some quality characteristics of date seed oil', *Food Chem.* 91 (2005) 469-476.
- [69]. S. Besbes, C. Blecker, C. Deroanne, G. Lognay, N. Derira and H. Attia, 'Quality characteristics and oxidative stability of date seed oil during storage', *Food Sci. Technol. Int.* 10 (2004) 333-338.
- [70]. I.A. Akasha, L. Campbell and S.R. Euston, 'Extraction and characterization of protein fraction from date palm fruit seeds', *World Acad. Sci. Eng. Technol.* 70 (2012) 292-294.
- [71]. S.S. Al-Showiman and A. A. Baosman, 'Protein and amino acid contents of some Saudi Arabian date palm seeds (*Phoenix dactylifera* L.)', *Arab Gulf J. Sci. Res.* 10 (1992) 1–9.
- [72]. M. Collin, *Photothèque de l'Institut de recherche pour le développement*, Montpellier, France (2017)
- [73]. J.M. Rouanet, *Fibres alimentaires et prébiotiques*, Cours Université de Montpellier 2.
- [74]. D. A. Demason, R. Sexton, M. Gorman and J. S. G. Reid, 'Structure and Biochemistry of Endosperm Breakdown in Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Seeds'. *Protoplasma*, 126 (1985) 159-167.
- [75]. R. Chabaca, A. Larwence, M. Paynot et J.L. Tisserand, 'Effet de diverses conditions de traitement à l'ammoniac d'une paille de blé sur les teneurs en acide p-coumarique et férulique et sur la dégradabilité de l'azote mesurée « in situ »', *Annales de zootechnie* 49 (2000) 29-38.

- [76]. F. Arbouche et H. S. Arbouche, 'Pédicelles de dattes du sud est Algérien : effets du traitement à l'urée et du mode de stockage sur leur composition chimique et leur digestibilité', *Livestock Research for Rural Development*, 20 (2008)
- [77]. H. Meier, 'On the submicroscopic structure of mannans', *Proc. Stockholm Conf. of Electron Micros* (1956) 289–300.
- [78]. H. Meier, 'On the structure of cell walls and cell wall mannans from ivory nuts and from dates', *Biochim. Biophys. Acta*, 28 (1958) 229–240.
- [79]. J.S.G. Reid, 'Structure and function in legume-seed polysaccharides. In: C. Brett and JR. Hillman, eds. *Biochemistry of the plant cell walls*. Cambridge, Cambridge University Press, (1995) 259–268.
- [80]. M. Del C. Rodriguez-Gacio, R. Iglesias-Fernandez, P. Carbonero and A. J. Matilla, 'Softening-up mannan-rich cell walls, review paper', *Journal of Experimental Botany*, Oxford University Press, (2012) 1-14.
- [81]. K.N. Sekhar and D. A. Demason, 'Quantitative ultrastructure and protein composition of date palm (*Phoenix dactylifera* L.) seeds: a comparative study of endosperm vs. embryo'. *Am. J. Bot.* (1988) 75, 323–329.
- [82]. A.Nabili, A. Fattoum, R. Passas and E. Elaloui, 'extraction and characterization of cellulose from date palm seeds (*Phoenix dactylifera* L.)', *Cellulose Chem. Technol.*, 50 (9-10) (2016) 1015-1023
- [83]. M. Marx-Figini, 'On the biosynthesis of cellulose in higher and lower plants', *J. Polym. Sci.*, 28 (1969) 57-67
- [84]. M. Delmas and J.H. Banoub, in <http://www.biomass-chemistry.com/travaux-recherches/structure-lineaire-lignine/structure-lignine.html>.
- [85]. J.H. Banoub and M. Delmas, 'Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry', *Journal of Mass Spectrometry* 38 (2003) 900-903.
- [86]. R. Briones, L. Serrano, R. Ben Younes, I. Mondragon and J. Labidi, 'Polyol production by chemical modification of date seeds', *Industrial Crops and Products* 34 (2011) 1035–1040.
- [87]. K.T. Ali, N.C. Fine, M. Faraj and N.H. Sarsam, 'The use of date products in the ration of the lactating dairy cow and the water buffalo', *Indian J. Vet. Sci.* 26 (1956) 193-201.
- [88]. Y. Al-Yousef, R.L. Belyea and J.M. Vandepopuliere, 'Sodium hydroxide treatment of date pits', Working Paper, Proceedings of Second Symposium on Date Palms, 3-6 March (1986), Date Palm Research Centre, King Faisal University, Al-Hassa, Saudi Arabia, 103–104
- [89]. H. Najib, Y.M. Al-Yousef and M. Hmeidan, 'Partial replacement of corn with dates in layer diets', *J. Appl. Anim. Resour.* 6 (1994) 91–96.
- [90]. M.N. Aldosari, A.A. Al-Hozab, M. Hmeidan and I. Alothaymeen, 'Discarded dates and wheat straw as ingredients in the rations of growing sheep', *Arab Gulf J.Sci. Res.* 13 (1995) 123-131.
- [91]. O.M. Yousif, M.F. Osman and G.A. Alhadrami, 'Evaluation of dates and date pits as dietary ingredients in tilapia (*Oreochromis aureus*) diets differing in protein sources', *Biores. Technol.* 57 (1996) 81-85.
- [92]. A. Lugasi, J. Hovari, K V. Sagi and L. Biro 'The role of antioxidant phytonutrients in the prevention of diseases' *Acta. Biol. Szegedensis* 1(4) (2003) 119-125.
- [93]. A.H. Alwash and E.J. De Peters, 'The use of date stones for feeding and fattening ruminant animals', *World Rev. Anim. Prod.* 18 (1982) 29–32.
- [94]. E.A. Elgasim, Y.A. Al-Yousef and A.M. Humeida, 'Possible hormonal activity of date pits and flesh fed to meat animals', *Food Chem.* 52 (1995) 149-152.
- [95]. A. Aldhaferi, G. Alhadrami, N. Aboalnaga, I. Wasfi and M. Elridi, 'Chemical composition of date pits and reproductive hormonal status of rats fed date pits', *Food Chem.* 86 (2004) 93-97.
- [96]. B.H. Ali, A.K. Bashir and G. Al Hadrami, 'Reproductive hormonal status of rats treated with date pits', *Food Chem.* 66 (1999) 437-441.
- [97]. A.A. Al-Qarawi, H.M. Mousa, B.E.H. Ali, H.A. Rahman and S.A. El-Mougy, 'Protective effect of extracts from dates (*Phoenix dactylifera* L.) on carbon tetrachloride-induced hepatotoxicity in rats', *Int. J. Appl. Res. Vet. Med.* 2 (2004) 176-180.
- [98]. J.A. Larrauri, B. Borroto, U. Perdomo and Y. Tabares, 'Manufacture of a powdered drink containing dietary fibre: FIBRALAX', *Alimentaria* 260 (1995) 23-25.

- [99]. A.M.M. Basuny and M.A. Al-Marzooq, 'Production of mayonnaise from date pit oil', *Food Nutr. Sci.* 2 (2011) 938-943.
- [100]. I. Nehdi, S. Omri, M.I. Khalil and S.I. Al-Resayes, 'Characteristics and chemical composition of date palm (*Phoenix canariensis*) seeds and seed oil', *Ind. Crop. Prod.* 32 (2010) 360-365.
- [101]. W. Al-Shahib and R.J. Marshall, 'Fatty acid content of the date seeds from 14 varieties of date palm *Phoenix dactylifera* L', *Int. J. Food Sci. Technol.* 38 (2003) 709-712.
- [102]. S. Besbes, C. Blecker, C. Deroanne, N. Drira and H. Attia, 'Date seeds: Chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction', *Food Chem.* 84 (2004) 577-584.
- [103]. J.S. bebes, I.B. Hashim and A.F. Sharif, 'Preliminary analysis and potential uses of date pits in foods', *Food Chem.* 76 (2002) 135-137.
- [104]. H.M. Habib, H. Kamal, W.H. Ibrahim and A.S. Al Dhaheri, 'Carotenoids, fat-soluble vitamins and fatty acid profiles of 18 varieties of date seed oil', *Ind. Crop. Prod.* 42 (2013) 567-572.
- [105]. M. Khiyami, I. Masmali and M. Abu-khuraiba, 'Composting a mixture of date palm wastes, date palm pits, shrimp, and crab shell wastes in vessel system', *Saudi J. Biol. Sci.* 15 (2008) 199-205.
- [106]. M. Khiyami, B. Aboseide and A. Pometto, 'Influence of complex nutrient sources: dates syrup and dates Pits on *Lactococcus lactis* growth and nisin production', *J. Biotechnol.* 136 (2008) 717-742.
- [107]. A.I. Al-Turki, Y.M. El-Hadidi and S.A. Al-Yahya, 'Utilization of date pits as a potential source of biogas and organic fertilizer', *Food Agriculture and Environment*, 2 (2004) 369-374.
- [108]. M.J. Ahmed and S.K. Theydan, 'Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics studies of phenolic compounds adsorption on palm-tree fruit stones', *Ecotox. Environ. Safe.* 84 (2012) 39-45.
- [109]. Z. Belala, M. Jeguirim, M. Belhachemi, F. Addoun and G. Trouve, 'Biosorption of basic dye from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies', *Desalination* 271 (2011) 80-87.
- [110]. B.S. Girgis and A.A. El-Hendawy, 'Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid', *Micropor. Mesopor. Mat.* 52 (2002) 105-117.
- [111]. Y.A. Alhamed, 'Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates stones', *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 763-770.
- [112]. A.J. Al-Ithari, A. Sathasivan, R. Ahmed, H.B. Vuthaluru, W. Zhan and M. Ahmed, 'Superiority of date seed ash as an adsorbent over other ashes and ferric chloride in removing boron from seawater', *Desalination water Treat.* 32 (2011) 324-328.
- [113]. M.S. Rahman and N. Al-Kharusi, 'Date coffee? Potential of date pits: functionality and health benefits', *Horizon* 5 (2004) 35
- [114]. R. Clemens, S. Kranz, A.R. Mobley, T.A. Nicklas, M.P. Raimondi, J.C. Rodriguez, J.L. Slavin and H. Warshaw, 'Filling America's fiber intake gap: summary of a roundtable to probe realistic solutions with a focus on grain-based foods', *J. Nutr.* 142 (2012) 1390S-1401S
- [115]. J.S. Mossa, M.S. Hifnawy and A.G. Mekkawi, 'Phytochemical and biological investigations on date seeds (*Phoenix dactylifera* L.) produced in Saudi Arabia', *Arab Gulf J. Sci. Res.* 4 (1986) 495-507.
- [116]. A.A. Saddiq and A.E. Bawazir, 'Antimicrobial activity of date palm (*Phoenix dactylifera*) pits extracts and its role in reducing the side effect of methyl prednisolone on some neurotransmitter content in the brain'. Paper presented at the IV International Date Palm Conference, Abu Dhabi, UAE, 15 March (2010).
- [117]. S. Suresh, N. Guizani, M. Al-Ruzeiki, A. Al-Hadhrani, H. Al-Dohani, I. Al-Kindi and M.S. Rahman, 'Thermal characteristics, chemical composition and polyphenol contents of date-pits powder', *J. Food Eng.* 119 (2013) 668-679.
- [118]. M.I. Waly, B.R. Al-Ghafri, N. Guizani and M.S. Rahman, 'Phytonutrients effect of date pit extract against azoxymethane-induced oxidative stress in rat colon', *Asian Pacific J. Cancer Prev.* 16 (8) (2015) 3473-3477, DOI:<http://dx.doi.org/10.7314/APJCP.2015.16.8.3473>

- [119]. I. Vermaak, G. P. P. Kamatou, B. Komane-Mofokeng, A. M. Viljoen, and K. Beckett, 'African seed oils of commercial importance-cosmetic applications', *S. Afr. J. Bot* (2011), doi: 10.1016/j. saj.2011.07.003
- [120]. E. Larrucea, A. Arellano, S. Santoyo, and P. Ygartua, 'Combined effect of oleic acid and propylene glycol on the percutaneous penetration of tenoxicam and its retention in the skin', *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 52 (2001) 113-119.
- [121]. I. Dammak, S. Boudaya, F. B. Abdallah, H. Turki and H. Attia, 'Effect of date seed oil on p53 expression in normal human skin'. *Connect. Tissue Res.* 51 (2010) 55-58
- [122]. E. Bauza, 'Date palm kernel extract exhibits anti-aging properties and significantly reduces skin wrinkles', *International Journal of Tissue Reactions*, 24 (2002) 131-136
- [123]. I. Dammak, S. Boudaya, F. B. Abdallah, T. Hamida and H. Attia, 'Date seed oil inhibits hydrogen peroxide-induced oxidative stress in normal human epidermal melanocytes' *Connect. Tissue Res.* 50 (2009) 330-335.
- [124]. I. Dammak, S. Boudaya, F. B. Abdallah, S. Besbes, H. Attia, H. Turki and B. Hentati, 'Date seed oil inhibits hydrogen peroxide-induced oxidative stress in human epidermal keratinocytes', *Inter. J. Dermatol.* 49 (2010) 262-268.
- [125]. I. Dammak, F. B. Abdallah, S. Boudaya, S. Besbes, L. Keskes, A. El Gaid, H. Turki, and B. Hentati, 'Date seed oil limit oxidative injuries induced by hydrogen peroxide in human skin organ culture', *Biofactors* 29 (2007) 137-145.
- [126]. I. Dammak, F. B. Abdallah, S. Boudaya, L. Keskes, S. Besbes, A. El Gaid, H. Attia, H. Turki and B. Hentati, 'Effects of date seed oil on normal human skin in vitro', *Inter. J. Dermatol.* 17 (2007) 516-519.
- [127]. G. Costa and I. Plazenet, 'Plant Cell Wall, a Challenge for Its Characterisation', *Advances in Biological Chemistry*, 6 (2016) 70-105.
- [128]. P.K. Hepler and B.E. Gunning, 'Confocal Fluorescence Microscopy of Plant Cells. *Protoplasma*', 201 (1998) 121-157, <http://dx.doi.org/10.1007/BF01287411>
- [129]. J.A. Feijó, and N. Moreno, 'Imaging Plant Cells by Two-Photon Excitation. *Protoplasma*', 223 (2004) 1-32. <http://dx.doi.org/10.1007/s00709-003-0026-2>
- [130]. G.E. Sosinsky, J. Crum, Y.Z. Jones, J. Lanman, B. Smarr, M. Terada, et al. 'The Combination of Chemical Fixation Procedures with High Pressure Freezing and Freeze Substitution Preserves Highly Labile Tissue Ultra- structure for Electron Tomography Applications', *Journal of Structural Biology*, 161 (2008) 359-371, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsb.2007.09.002>
- [131]. P.R. Griffith and J.A. De Haseth, 'Fourier Transform Infrared Spectroscopy', *Chem Anal Ser Monogr Anal Chem Appl*, (1986) 83.
- [132]. M.C. McCann, M. Hammouri, R. Wilson, P. Belton and K. Roberts, 'Fourier Transform Infrared Micro- spectroscopy Is a New Way to Look at Plant Cell Walls', *Plant Physiology*, 100 (1992) 1940-1947, <http://dx.doi.org/10.1104/pp.100.4.1940>
- [133]. D.S. Himmelsbach and D.E. Akin, 'Near-Infrared Fourier-Transform Raman Spectroscopy of Flax (*Linum usitatissimum* L.) Stems', *J. Agric. Food Chem.* 46 (1998) 991-998. <http://dx.doi.org/10.1021/jf970656k>
- [134]. N. Labbe, T.G. Rials, S.S. Kelley, Z.-M. Cheng, J.-Y. Kim and Y. Li, 'FT-IR Imaging and Pyrolysis-Molecular Beam Mass Spectrometry: New Tools to Investigate Wood Tissues' *Wood Science and Technology*, 39 (2005) 61-76, <http://dx.doi.org/10.1007/s00226-004-0274-0>
- [135]. V. Mouillet, J. Kister, D. Martin, J-P. Planche, C. Scramoncin and C. Saury, 'bulletin des laboratoires des ponts et chaussées', 220 - mars-avril 1999 – Réf : 4257 13 -19
- [136]. W.G. Willats, S.E. Marcus and J.P. Knox, 'Generation of a Monoclonal Antibody Specific to (1→5)-a-l- Arabinan', *Carbohydrate Research*, 308 (1998) 149-152. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215\(98\)00070-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(98)00070-6)
- [137]. P.W. Tang, H.C. Gool, M. Hardy, Y.C. Lee and T. Felzi, 'Novel Approach to the Study of the Antigenicities and Receptor Functions of Carbohydrate Chains of Glycoproteins. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 132 (1985) 474-480. [http://dx.doi.org/10.1016/0006-291X\(85\)91158-1](http://dx.doi.org/10.1016/0006-291X(85)91158-1)
- [138]. S. Pattathil, U. Avci, D. Baldwin, A.G. Swennes, J.A. McGill and Z. Popper, 'A Comprehensive Toolkit of Plant Cell Wall Glycan-Directed Monoclonal Antibodies', *Plant Physiology*, 153 (2010) 514-525. <http://dx.doi.org/10.1104/pp.109.151985>

- [139]. N. Obel, V. Erben, T. Schwarz, S. Kühnel, A. Fodor and M. Pauly, 'Microanalysis of Plant Cell Wall Polysaccharides', *Molecular Plant*, 2 (2009) 922-932.
- [140]. J. Wiesner, 'Note fiber das Verhalten des Phloroglucins und einiger verwandter Körper zur verholzten Zellmembran', *Sitzungsber Math Naturwiss CI Akad Wiss Wien*, 77 (1878) 60-66.
- [141]. C. Mäule 'Das Verhalten verholzter Membranen gegen Kaliumpermanganat, eine Holzreaktion neuer Art. A. Zimmer's Verlag (Ernst Mohrmann)' (1901).
- [142]. L.A. Donaldson, 'Abnormal Lignin Distribution in Wood from Severely Drought Stressed *Pinus radiata* trees. IAWA J (NS)', 23 (2002) 161-178,
- [143]. L.A. Donaldson and J. Bond, 'Fluorescence Microscopy of Wood', New Zealand Forest Research Institute [CDROM], Rotorua (2005).
- [144]. M.C. Brundrett, D.E. Enstone and C.A. Peterson, 'A Berberine-Aniline Blue Fluorescent Staining Procedure for Suberin, Lignin, and Cellulose in Plant Tissue', *Protoplasma*, 146 (1988) 133-142, <http://dx.doi.org/10.1007/BF01405922>
- [145]. D.A. Johansen, 'Plant Microtechnique' McGraw-Hill, New York, NY, USA (1940).
- [146]. J. Bond, L. Donaldson, S. Hill and K. Hitchcock, 'Safranin Fluorescent Staining of Wood Cell Walls', *Bio-technic and Histochemistry*, 83 (2008) 161-171.
- [147]. N. Feder, T.P. O'Brien, *Plant microtechnique: some principles and new methods*, American Journal of Botany, 55 (1968) 123-142.
- [148]. J. Hughes and M.E. McCully, 'The use of an optical brightener in the study of plant structure', *Stain Technology* 50 (1975) 319-329.
- [149]. D. Tolivia and J. Tolivia, 'Fasga: A New Polychromatic Method for Simultaneous and Differential Staining of Plant Tissues', *Journal of Microscopy* 148 (1987) 113-117. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2818.1987.tb02859.x>
- [150]. K. Ueda and S. Yoshida, 'Cell wall development of *Micrasterias americana*, especially in isotonic and hypertonic solutions', *Journal of Cell Science* 21 (1976) 617.
- [151]. T.P. O'Brien, N. Feder and M.E. McCully, 'Polychromatic staining of plant cell walls by toluidine blue O', *Protoplasma* 59 (1964) 368-373.
- [152]. S. Ghnimi, S. Umer, A. Karim, A. Kamal-Eldin, 'Date fruit (*Phoenix dactylifera* L.): An underutilized food seeking industrial valorization', *NFS Journal* 6 (2017) 1-10
- [153]. B.C. Vidal, 'Acid glycosaminoglycans and endochondral ossification: microe spectrophotometric evaluation and macromolecular orientation', *Cellular and Molecular Biology* 22 (1977) 45-64.
- [154]. A.J. Cain, 'The use of Nile Blue in the examination of lipids', *Quarterly Journal of Microscopical Science* 88 (1947) 111-116.
- [155]. P. Ganter and G. Jollés, 'Common and pathological histochemistry', Gauthier-Villars, Paris, France (1969)
- [156]. K.R. Seddon, 'Ionic Liquids for Clean Technology', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 68 (1997) 351-356.
- [157]. R.A. Sheldon, R.M. Lau, M.J. Sordedra, F. van Rantwijk and K.R. Seddon, 'Biocatalysis in Ionic Liquids', *Green Chemistry*, 4, (2002) 147-151.
- [158]. Z. Benedicte, 'Produits sans adjonction de sucre', Revogan (2014)
- [159]. J.F. Robyt, 'Polysaccharides I: Structure and Function', chapter 6, *Essentials of Carbohydrate Chemistry*, Springer book (1998) 157-227
- [160]. W.N. Haworth.; E.L. Hirst and H.A. Thomas, 'The Existence of the Cellobiose Residue in Cellulose'. *Nature* 126 (1930) 438-442.
- [161]. M.C. McCann, B. Wells and K. Roberts, 'Direct visualization of cross-links in the primary plant cell wall', *J Cell Sci* 96 (1990) 323-334
- [162]. J.P. Joseleau, 'Les Polymères végétaux'. Ed. Bordas. (1980)
- [163]. M. Himmel, 'Biomass Recalcitrance: Deconstructing the Plant Cell Wall for Bioenergy' Copyright (2009).
- [164]. A. Ebringerova, 'Structural Diversity and Application Potential of Hemicelluloses, Macromol. Symp. 232 (2006) 1-12
- [165]. D. Fengel and G. Wegener, 'Wood: chemistry, ultrastructure, reactions', De Gruyter (1983).
- [166]. F. W. Kollmann, 'a Cote, Principles of wood science and technology' (1968).

- [167]. E. Sjöström, 'Wood Chemistry: Fundamentals and Applications', 2nd ed., Academic Press (1993).
- [168]. HV. Scheller, JK. Jensen, SO. Sorensen, J. Harholt and N. Geshi, 'Biosynthesis of pectin', *Physiologia Plantarum* 129 (2007) 283-295
- [169]. MA. O'Neill, P. Albersheim and A Darvill, 'The pectic polysaccharides of primary cell walls', *Methods Plant Biochem* 2 (1990) 415-441
- [170]. R.E. Chambers and J.R. Clamp, 'An Assessment of Methanolysis and Other Factors Used in the Analysis of Carbohydrate-Containing Materials', *Biochemical Journal* 125 (1971) 1009-1018. <http://dx.doi.org/10.1042/bj1251009>
- [171]. J. Bleton, P. Mejanelle, J. Sansoulet, S. Goursaud and A. Tchapla, 'Characterization of Neutral Sugars and Uronic Acids after Methanolysis and Trimethylsilylation for Recognition of Plant Gums', *Journal of Chromatography A*, 720 (1996) 27-49. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00308-8](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9673(95)00308-8)
- [172]. C.J. Biermann, 'Introduction to Analysis of Carbohydrates by Gas-Liquid Chromatography (GLC)', W: Analysis of Carbohydrates by GLC and MS, Red: Biermann CJ, McGinnis GD CRC Press Inc, Florida (1989) 1-18.
- [173]. G.E. Black and A. Fox, 'Recent Progress in the Analysis of Sugar Monomers from Complex Matrices Using Chromatography in Conjunction with Mass Spectrometry or Stand-Alone Tandem Mass Spectrometry', *Journal of Chromatography A*, 720 (1996) 51-60. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00335-5](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9673(95)00335-5)
- [174]. G.D. McGinnis and C.J. Biermann, 'Analysis of Monosaccharides as Per-O-Acetylated Aldononitrile (PAAN) Derivatives by Gas-Liquid Chromatography (GLC)', *Analysis of Carbohydrates by GLC and MS*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, (1989) 119-125.
- [175]. J.R. Neeser and T.F. Schweizer, 'Analysis of Carbohydrates as O-Alkyloxime Derivatives by Gas-Liquid Chromatography (GLC)', In: Biermann, C.J. and McGinnis, G.D., Eds., *Analysis of Carbohydrates by GLC and MS*, CRC Press, Inc., Boca Raton (1989) 143-155.
- [176]. M. Pauly, P. Albersheim, A. Darvill and W.S. York, 'Molecular Domains of the Cellulose/Xyloglucan Network in the Cell Walls of Higher Plants', *The Plant Journal*, 20 (1999) 629-639. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-313X.1999.00630.x>
- [177]. Z. Zhang, Z. Xiao and R.J. Linhardt, 'Thin Layer Chromatography for the Separation and Analysis of Acidic Carbohydrates', *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 32 (2009) 1711-1732.
- [178]. I. Plazenet, R. Zerrouki, S. Lhernould, C. Breton, and G. Costa, 'Direct Immunological Detection of Wood Cell Wall Polysaccharides after Microwave-Assisted Ionic Liquid Disruption', *Glycobiology Journals*, 4(2) (2015)
- [179]. D. Klemm, H.-P. Schmauder and T. Heinze, 'Cellulose Biopolymers', Online, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA (2005)
- [180]. A. Xu, J. Wang and H. Wang, 'Effects of Anionic Structure and Lithium Salts Addition on the Dissolution of Cellulose in 1-Butyl-3-Methylimidazolium-Based Ionic Liquid Solvent Systems', *Green Chemistry* 12 (2010) 268-275
- [181]. S.C. Fry, 'The Growing Plant Cell Wall: Chemical and Metabolic Analysis', Reprint Edition, The Blackburn Press, Caldwell (1988) 1-333.
- [182]. M.W. Rutenberg and H. William, 'Process for Extraction of Hemicellulose', Google Patents (1957).
- [183]. E. Sjöström and R. Alén, 'Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking' Springer, New York (1998) 37-77.
- [184]. E. Chanliaud, L. Saulnier and J.-F. Thibault, 'Alkaline Extraction and Characterisation of Heteroxylans from Maize Bran', *Journal of Cereal Science*, 21 (1995) 195-203. [http://dx.doi.org/10.1016/0733-5210\(95\)90035-7](http://dx.doi.org/10.1016/0733-5210(95)90035-7)
- [185]. R.C. Sun and J. Tomkinson, 'Characterization of Hemicelluloses Obtained by Classical and Ultrasonically Assisted Extractions from Wheat Straw', *Carbohydrate Polymers* 50 (2002) 263-271. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00037-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00037-1)
- [186]. C.T. Brett and J.R. Hillman, 'Biochemistry of Plant Cell Walls', CUP Archive (1985).
- [187]. E. Hägglund, B. Lindberg and J. McPherson, 'Dimethylsulphoxide, a Solvent for Hemicelluloses', *Acta Chemica Scandinavica*, 10 (1956) 1160-1164.

- [188]. A.U. Buranov and G. Mazza, 'Extraction and Characterization of Hemicelluloses from Flax Shives by Different Methods', *Carbohydr. Polym.* 79 (2010) 17-25.
- [189]. M. Pauly, Q. Qin, H. Greene, P. Albersheim, A. Darvill and W.S. York, 'Changes in the Structure of Xylo-glucan during Cell Elongation' *Planta*, 212 (2001) 842-850.
- [190]. E.X.F. Filho, 'Hemicellulase and Biotechnology' S. G. Pandalai (1998).
- [191]. M. Palm, and G. Zacchi, 'Extraction of Hemicellulosic Oligosaccharides from Spruce Using Microwave Oven or Steam Treatment', *Biomacromolecules* 4 (2003) 617-623. <http://dx.doi.org/10.1021/bm020112d>
- [192]. G.O. Aspinall, J.W.T. Craig and J.L. Whyte, 'Lemon-Peel Pectin: Part I. Fractionation and Partial Hydrolysis of Water-Soluble Pectin', *Carbohydrate Research*, 7 (1968) 442-452. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)82963-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(00)82963-8)
- [193]. S. Yeoh, J. Shi and T.A.G. Langrish, 'Comparisons between Different Techniques for Water-Based Extraction of Pectin from Orange Peels', *Desalination*, 218 (2008) 229-237. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.018>
- [194]. B.B. Koubala, G. Kansci, L.I. Mbome, M.-J. Crépeau, J.-F. Thibault and M.-C. Ralet, 'Effect of Extraction Conditions on Some Physicochemical Characteristics of Pectins from "Améliorée" and "Mango" Mango Peels', *Food Hydrocolloids*, 22 (2008) 1345-1351.
- [195]. R.W. Stoddart, A.J. Barrett and D.H. Northcote, 'Pectic Polysaccharides of Growing Plant Tissues', *Biochemical Journal*, 102 (1967) 194-204.
- [196]. M.C. Jarvis, 'The Proportion of Calcium-Bound Pectin in Plant Cell Walls', *Planta* 154 (1982) 344-346. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00393913>
- [197]. F.W. Norris and C.E. Resch, 'The Pectic Substances of Plants', *Biochemical Journal*, 31 (1937) 1945-1951. <http://dx.doi.org/10.1042/bj0311945>
- [198]. M.C. Jarvis, M.A. Hall, D.R. Threlfall and J. Friend, 'The Polysaccharide Structure of Potato Cell Walls: Chemical Fractionation', *Planta*, 152 (1981) 93-100. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00391179>
- [199]. B. Godin, R. Agneessens, S. Gofflot, S. Lamaudière, G. Sinnaeve and P.A. Gerin, 'Revue bibliographique sur les méthodes d'analyse des polysaccharides structuraux des biomasses lignocellulosiques', *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 15 (2011) 165-182.
- [200]. J. Guignard, 'Botanique systématique moléculaire, 2^{ème} édition Lavoisier, Paris (2001) 122
- [201]. A. Lugasi, J. Hovari, K. V. Sagi and L. Biro 'The role of antioxidant phytonutrients in the prevention of diseases' *Acta. Biol. Szegedensis* 1(4) (2003) 119-125.
- [202]. J. Bruneton, 'Pharmacognosie et phytochimie des plantes médicinales', Ed Lavoisier, Paris (1993) 278-279
- [203]. G. Calabrese, 'Valeur nutritionnelle des raisins de table' *Bult. Inter. Vin.* (2003) 862-864.
- [204]. P. Ribéreau-Gayon, 'Les composés phénoliques des végétaux', Ed. Dunod, Paris. (1968) 254.
- [205]. S. Häkkinen, 'Flavonols and phenolic acids in berries and berry products', *Mémoire doctorat. KUOPIO, Finlande* (2000) 93.
- [206]. C. Manach, A. Scalbert, C. Morand, C. Remezy and L. Jimenez 'Polyphenols: food sources and bioavailability'. *J. Am. Clin. Nutr.* 79 (5) (2004) 727-747.
- [207]. Y. Dacosta, 'Les phytonutriments bioactifs' Editions Yves Dacosta, Paris (2003) 317.
- [208]. J.J. Macheix, A. Fleuriet, C. Jay-Allemand, 'Les composés phénoliques des végétaux: Un exemple de métabolites secondaires d'importance économique', *Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR)* (2005).
- [209]. J. Bruneton, 'Pharmacognosie et phytochimie des plantes médicinales', Ed Lavoisier, Paris (1993) 278-279
- [210]. K. R. Markham and S. J. Bloor, 'Analysis and identification of flavonoids in practice', In: *Flavonoids in Health and Disease* (Rice-Evans C. A. and Packer L., eds.). Marcel Dekker Inc., New York (1998) 1-34.
- [211]. L.W. Wulf, C. W. Nagel, 'High-Pressure Liquid Chromatographic Separation of Anthocyanins of *Vitis Vinifera*', *Am J Enol Vitic.* 29 (1978) 42-49
- [212]. H. Milane, 'La quercétine et ses dérivés : molécules à caractère prooxydant ou capteurs de radicaux libres ; études et applications thérapeutiques' *Thèse de doctorat. Université de Strasbourg*, (2004) 268.
- [213]. A.E. Hagerman, *Tannin Handbook*, 2^{ème} edition, Miami University Oxford, USA, (2002) 116.

- [214]. C. Perret, 'Analyse de tanins inhibiteurs de la stilbène oxydase produite par *Botrytis cineria*', Thèse de doctorat en science, Université de Neuchâtel, Suisse (2001) 184.
- [215]. L. Packer, 'Flavonoids and other polyphenols', Ed Academic Press, California, (2001) 483 p.
- [216]. V.L. Singleton, J.A. Rossi, 'Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents', *Am J Enol Vitic* 16 (1965) 144-158.
- [217]. J. Zhishen, T. Mengcheng and W. Jianming, 'The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals', *Food Chem*, 64 (4) (1999) 555-559.
- [218]. R. Julkunen-Titto, 'Phenolic constituents in the leaves of northern willows: methods for the analysis of certain phenolics', *J. Agric. Food Chem*, 33 (1985) 213-217.
- [219]. J.M. Pepper, P.E.T. Baylis and E. Adler, 'The Isolation and Properties of Lignins Obtained by the Acidolysis of Spruce and Aspen Woods in Dioxane-Water Medium', *Canadian Journal of Chemistry* 37 (1959) 1241-1248.
- [220]. A.S. Jääskeläinen, Y. Sun, D.S. Argyropoulos, T. Tamminen and B. Hortling, 'The Effect of Isolation Method on the Chemical Structure of Residual Lignin', *Wood Science and Technology*, 37 (2003) 91-102
- [221]. G. Mortha, A. Nikandrov, D. Robert, D. Lachenal and M.Y. Zaroubine, 'Characteristics of Lignins Extracted from Oak Wood and Kraft Pulps by Acetic Acid/ZnCl₂ Acidolysis: Comparison with Other Methods', *Proceedings of 11th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry*, Nice, 11-14 June (2001) 245-250.
- [222]. D.V. Evtuguin, C.P. Neto, A.M. Silva, P.M. Domingues, F.M. Amado, D. Robert et al. 'Comprehensive Study on the Chemical Structure of Dioxane Lignin from Plantation Eucalyptus globulus Wood', *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49 (2001) 4252-42561. <http://dx.doi.org/10.1021/jf010315d>
- [223]. A. Guerra, I. Filpponen, L.A. Lucia, C. Saquing, S. Baumberger and D.S. Argyropoulos, 'Toward a Better Understanding of the Lignin Isolation Process from Wood', *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (2006) 5939-5947.
- [224]. J.C. Pew and P. Weyna, 'Fine Grinding, Enzyme Digestion and the Lignin-Cellulose Bond in Wood', *Tappi* 45 (1962) 247-256
- [225]. X.-F. Sun, Z. Jing, P. Fowler, Y. Wu and M. Rajaratnam, 'Structural Characterization and Isolation of Lignin and Hemicelluloses from Barley Straw', *Industrial Crops and Products* 33 (2011) 588-598, <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.12.005>
- [226]. I. Kilpeläinen, H. Xie, A. King, M. Granstrom, S. Heikkinen and D.S. Argyropoulos, 'Dissolution of Wood in Ionic Liquids', *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (2007) 9142-9148, <http://dx.doi.org/10.1021/jf071692e>
- [227]. D. Yang, L.-X. Zhong, T.-Q. Yuan, X.-W. Peng and R.-C. Sun, 'Studies on the Structural Characterization of Lignin, Hemicelluloses and Cellulose Fractionated by Ionic Liquid Followed by Alkaline Extraction from Bamboo', *Industrial Crops and Products* 43 (2013) 141-149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.024>
- [228]. M. Seve, 'les protéines définition et structure', cour université Joseph Fourier de Grenoble (Année universitaire 2011/2012)
- [229]. T.H. Yeats, J. Rose, 'The biochemistry and biology of extracellular plant lipid-transfer proteins (LTPs)', *Protein Sci* 17 (2007) 191-198
- [230]. E. Jamet, C. Albenne, G. Boudart, M. Irshad, H. Canut, R. Pont-Lezica Recent advances in plant cell wall proteomics. *Proteomics* 8 (2008) 893-908
- [231]. R.D. Marshall, A. Neuberger et al. 'Aspects of the Structure and Metabolism of Glyco-Proteins', *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* 25 (1970) 407-478
- [232]. H. Faillard and R. Schauer, 'Glycoproteins: Their Composition, Structure and Function', Elsevier, Amsterdam (1972) 1246-1267.
- [233]. R. Kornfeld and S. Kornfeld, 'Comparative Aspects of Glycoprotein Structure', *Annual Review of Biochemistry* 45 (1976) 217-238.
- [234]. A.E. Clarke, R.L. Anderson and B.A. Stone, 'Form and Function of Arabinogalactans and Arabinogalactan- Proteins', *Phytochemistry* 18 (1979) 521-540.
- [235]. Boudart, G., Jamet, E., Rossignol, M., Lafitte, C., Borderies, G., Jauneau, A., et al. 'Cell Wall Proteins in Apoplastic Fluids of Arabidopsis thaliana Rosettes: Identification by Mass Spectrometry and Bioinformatics', *Proteomics*, 5 (2005) 212-221.

- [236]. M.M. Bradford, 'A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding', *Analytical Biochemistry*, 72 (1976) 248-254.
- [237]. S. M. K. Pérez, 'Conformation, Structures, and Morphologies of Celluloses', In *Polysaccharides: , Structural Diversity and Functional Versatility*, New York: 200AD.
- [238]. A. Kato, 'Industrial Applications of Maillard-Type Protein Polysaccharide Conjugates', *Food Science and Technology Research* 8 (2002) 193-199.
- [239]. Kumagarva - Suto, *Biochem, Zeitschr.* 8 (1907).
- [240]. - *Bull. Soc; Ch, Biol.* (1923) 110-124
- [241]. Ch. Pontillon, 'Contribution à l'étude physiologique des lipides du *Sterigmatocystis nigra*', *Rev. gén. Bot.* 44 (1932)
- [242]. T. Hannich, S. Epstein et I. Riezman, *travaux pratique de biochimie, Analyse de lipides université de Genève* (2010)
- [243]. Daniel Abegg, Sarah Bayat et Alexandra Belfanti, 'Extraction et analyse des lipides dans les levures' (2008)
- [244]. P. J. Van Soest, , *ibid.*, 46, 825-829 (1963)
- [245]. P.J. Van Soest, J.B. Robertson et B.A. Lewis, 'Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and non-starch polysaccharides in relation to animal nutrition. *Journal of Dairy Science*, 74 (1991) 3583-3597.
- [246]. T. Gidenne, J.M. Perez, A. Lapanouse et M. Segura, 'Apports de cellulose dans l'alimentation du lapin en croissance. I. Conséquences sur la digestion et le transit. *Annales de Zootechnie*, 45(1996) 289-298.
- [247]. S.C. Lee, L. Prosky et J.W. Vries, 'Determination of total, soluble, and insoluble dietary fiber in foods enzymatic- gravimetric method, MES-TRIS buffer: collaborative study', *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 75 (1992) 395-416.
- [248]. B. Carré et J.M. Brillouet, 'Determination of water-insoluble cell - walls in feeds: interlaboratory study. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 72 (1989) 463-467.
- [249]. O. Arnould and T. Cuberes, 'Mechanical characterization of the wood cell wall by CR-AFM and UFM: sample preparation and comparison of data', in: *Workshop COST FP0802 "MicroCharacterisation of wood material & Properties"*, Edinburgh, Scotland, (2011)2p.
- [250]. O. Arnould and R. Arinero, 'Towards a better understanding of wood cell wall characterisation with contact resonance atomic force microscopy, *Composites Part A, Applied Science* 74 (2015) 69–76
- [251]. AOAC, *Official Methods of Analyses. Association of Official Analytical Chemist*, Washington, DC. (1997)
- [252]. AOAC, *Official methods of analysis of AOAC international, Virginia* (16th ed., Vol. 2) (1995).
- [253]. AOAC, *Official methods of analysis* (17th ed.). *Associate of Official Analytical Chemist*, Washington, DC. (2000).
- [254]. H.M. Habib and W.H. Ibrahim, 'Nutritional quality evaluation of eighteen date pit varieties. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 60 (2009) 99-111.
- [255]. A. Chaira, Ferchichi, A. Mrabet and M. Sghairoun, 'Chemical composition of the flesh and the pit of date palm fruit and radical scavenging activity of their extracts', *Pak. J. Biol. Sci.* 10(13) (2007) 2202-2207.
- [256]. M. Chenost, N. Grenet, F. Morel d'Arleux et Zwaenepoel, 'Synthèse sur les pailles de céréales. Comité des sous-produits- RNEB Bovins, Juillet : 49 pages
- [257]. Anonyme, 'Valeur alimentaire des grains', *L'enseignement de bromatologie à l'école nationale vétérinaire de Lyon* (1999).
- [258]. E.F. Moura, M.C. Ventrella and S.Y. Motoike, 'Anatomy, histochemistry and ultrastructure of seed and somatic embryo of *Acrocomia aculeata* (Arecaceae)', *Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.)*, 67(4) (2010) 399-407.
- [259]. M. Norimoto, S. Hayashi and T. Yamada, 'Anisotropy of dielectric constant in coniferous wood', *Holzforschung* 32(5) (1978) 167-172.
- [260]. R.T. Lin, 'Review of the electrical properties of wood and cellulose', *Forest Products Journal* 17(7) (1967) 54–66.
- [261]. M. Danish, R. Hashim, M.N. M. Ibrahim and O. Sulaiman, 'Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stone biomass' *Biomass and Bioenergy* 61 (2014) 167–178.

- [262]. F.Z. Khelaifia, S. Hazourli, S. Nouacer, R. Hachani and M. Ziati, 'Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: Thermodynamics, kinetics and regeneration studies' *International Biodeterioration & Biodegradation* 114 (2016) 76-86.
- [263]. M.A. Al-Ghouti, J. Li, Y. Salamh, N. Al-Laqtah, G. Walker and M. N.M. Ahmad, 'Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent', *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 510-520.
- [264]. Silverstein, Webster and Kiemle, *Identification spectrométrique de composés organiques*, 2ème édition, De Boeck (2007).
- [265]. J.P. Bourgeois and J. Doat, 'Torrefied wood from temperate and tropical species, advantages and prospects', in: H. Egneus, A. Ellengard (Eds.), *Bioenergy 84 (III) Biomass Conversion*, Elsevier Applied Science Publishers (1984) 153-159.
- [266]. E.S. Lipinsky, J.R. Arcate and T.B. Reed, 'Torrefied wood, an enhanced wood fuel', *Fuel Chemistry Division Preprints* 47 (2002) 408-410.
- [267]. MJC. Van der Stelt, H. Gerhauser, JHA. Kiel and KJ. Ptasinski, 'Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review', *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 3748-3762.
- [268]. A. Pimchuai, A. Dutta, P. Basu, 'Torrefaction of agriculture residue to enhance combustible properties', *Energy Fuels* 24 (2010) 4638-4645.
- [269]. PCA. Bergman, AR. Boersma, RWR. Zwart and JHA. Kiel, 'Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations- biocoal-', Report ECN-C-05-013. Petten, The Netherlands: ECN (2005)
- [270]. F. Kifani-Sahban, L. Belkbir et al. 'Etude de la pyrolyse lente de l'Eucalyptus marocain par analyse thermique, Study of the slow pyrolysis of Moroccan eucalyptus by thermal analysis', *Thermochimica Acta*. 284(2) (1996) 341-349.
- [271]. J. J. Weiland and R. Guyonnet, 'Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy', *European Journal of Wood and Wood Products* 61(3) (2003) 216-220.
- [272]. P. Rousset, I. Turner et al., 'Choix d'un modèle de pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la microparticule en vue de la modélisation macroscopique', *Ann. For. Sci.* 63 (2006) 213-229
- [273]. G. Nguila Inari, 'Contribution à la compréhension des modifications moléculaires et macromoléculaires intervenant lors du traitement thermique du bois- Effet sur la réactivité chimique et sur la durabilité du matériau', Thèse Nancy (2008).
- [274]. M. Chaouch, M. Pétrissans, A. Pétrissans and P. Gérardin, 'Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species', *Polymer Degradation and Stability* 95(12) (2010) 2255-2259.
- [275]. J. S. Tumuluru, C. T. Wright et al., 'A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application', *Biofuels Bioproducts and Biorefining* 5(6) (2011) 683-707.
- [276]. T. Nocquet, C. Dupont, J. Commandre, M. Grateau, S. Thiery, S. Salvador, 'Volatile species release during torrefaction of wood and its macromolecular constituents : Part 1 - Experimental study', *Energy*. Elsevier Ltd, 72 (2014) 180-187.
- [277]. W-H. Chen, P-C. Kuo, 'Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis', *Energy*. Elsevier Ltd, 36(11) (2011) 6451-6460.
- [278]. K. Candelier, *Caractérisation des transformations physico-chimiques intervenant lors de la thermodégradation du bois. Influence de l'intensité de traitement, de l'essence et de l'atmosphère*, Université de Lorraine (2013).
- [279]. K. Werner, L. Pommer, M. Broström, Thermal decomposition of hemicelluloses, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 110 (2014) 130-137.
- [280]. K. Cheng, W.T. Winter and A. J. Stipanovic, 'A modulated-TGA approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion', *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 1606-1615
- [281]. X.Wang, M. Hu, W. Hu, Z. Chen, S. Liu, Z. Hu, B. Xiao, 'thermogravimetric kinetic study of agricultural residue biomass pyrolysis based on combined kinetics' , *Bioresource Technology*, 219 (2016) 510-520
- [282]. C. Wang, J. Peng, H. Li, XT. Bi, R. Legros, CJ. Lim and S.Sokhansanj, 'Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets', *Bioresource technology*. 127 (2013) 318-25.

- [283]. P.R. Patwardhan, R.C. Brown and B.H. Shanks, 'Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose', *ChemSusChem*. 4 (2011) 636–643.
- [284]. B. Tjeerdsma, M. Boonstra et al., 'Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement', *Holz als Roh-und Werkstoff* 56 (1998) 149-153
- [285]. M. Akgül, E. Gümüşkaya and S. Korkut, 'Crystalline structure of heat-treated Scots pine [*Pinus sylvestris* L.] and Uludag fir [*Abies nordmanniana* (Stev.) subsp. *bornmuelleriana* (Mattf.)] wood', *Wood Science and Technology* 41(3) (2006) 281–289.
- [286]. H. Wikberg and S. Liisa Maunu, 'Characterisation of thermally modified hard- and softwoods by C CPMA NMR', *Carbohydrate Polymers* 58(4) (2004) 461–6.
- [287]. T. Melkior, S. Jacob, Gerbaud G, Hediger S, Le Pape L, Bonnefois L, et al., 'NMR analysis of the transformation of wood constituents by torrefaction', *Fuel* 92(1) (2012) 271-280.
- [288]. T. Singh, AP. Singh, I. Hussain and P. Hall, 'Chemical characterisation and durability assessment of torrefied radiata pine (*Pinus radiata*) wood chips. International Biodeterioration & Biodegradation, Elsevier Ltd, 85 (2013) 347–53.
- [289]. P. Triboulot and M-C. Trouy-Triboulot, 'Matériau bois : Structure et caractéristiques', *Techniques de l'ingénieur (C 925)* (2001) 1–26.
- [290]. SJ. Hill, WJ. Grigsby and PW. Hall, 'Chemical and cellulose crystallite changes in *Pinus radiata* during torrefaction', *Biomass and Bioenergy* 56 (2013) 92-98.
- [291]. P. Navi and F. Heger, 'Comportement thermo-hydrromécanique du bois, Presses polytechniques et universitaires romandes' (2005).
- [292]. A. Sarvaramini, GP. Assima and F. Larachi, 'Dry torrefaction of biomass- Torrefied products and torrefaction kinetics using the distributed activation energy model', *Chemical Engineering Journal* 229 (2013) 498–507.
- [293]. A. Broido and M. Weinstein, 'Kinetics of Solid-Phase Cellulose Pyrolysis' *Proceedings of the 3rd International Conference on Thermal Analysis, Basel, Switzerland, Wiedemann, H. G. Ed. Birkhauser Verlag* (1971).
- [294]. F. Shafizadeh and Y. L. Fu, 'Pyrolysis of cellulose', *Carbohydrate Research* 29(1) (1973) 113-122.
- [295]. F. Shafizadeh, 'Thermal uses and properties of carbohydrates and lignins', Ed. Academie Press. (1976)
- [296]. G.Varhegyi, E. Jakab and M.J. Antal, 'Is the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis is true? ', *Energy Fuel* 8 (1994) 1335–1352.
- [297]. F. Kifani-Sahban, A. Kifani, L. Belkbir, A. Zoulalian, J. Arauso and T. Cordero, 'A physical approach in the understanding of the phenomena accompanying the thermal treatment of lignin', *Thermochimica Acta* 298 (1997) 199-204.
- [298]. S.Sebbahi, 'caractéristiques physico-chimiques et thermomécaneques de la lignine au cours de sa carbonisation et de son activation, application de la lignine brute et de ses charbons dérivés en tant qu'adsorbants', *Thèse de Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences Rabat* (2016).
- [299]. F.Kifani-Sahban, 'Etude des aspects physiques et physico-chimiques de la pyrolyse lente de l'eucalyptus et des principaux constituants du bois', *Thèse de Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences Rabat* (1997).
- [300]. J.R. Mirasol, Ph D Thesis, Faculté des Sciences, Université de Malaga (1991).
- [301]. J-L. Wen, S-L. Sun, T-Q. Yuan, F. Xu and R-C. Sun, 'Understanding the chemical and structural transformations of lignin macromolecule during torrefaction', *Applied Energy* 121 (2014) 1–9
- [302]. H.Sivonen, S. L. Maunu, F. Sundholm, S. Jämsä and P. Viitaniemi, 'Magnetic Resonance Studies of Thermally Modified Wood', *Holzforschung* 56 (6) (2002) 648-654.
- [303]. A.Funaoka, M.Shibata, T. Kako, I. Abe, 'Wood Processing and utilization', Ed.. Ellis Horwood Limited, (1989) 207-212.
- [304]. J. Bourgois, M. Bartholin et al., 'Thermal treatment of wood: analysis of the product', *Wood Sci. Technol.* 23 (1989) 303-310.
- [305]. F. Avat, 'Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300°C : Transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques', *Thèse école nationale supérieure Des mines de Paris* (1993)

- [306]. J. Hu, D. Shen, S. Wu, H. Zhang and R. Xiao, 'Effect of temperature on structure evolution in char from hydrothermal degradation of lignin', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 106 (2014) 118124.
- [307]. T. Nocquet, 'Torrefaction du bois et de ses constituants : expériences et modélisation des rendements en matières volatiles', Université de Toulouse (2012)
- [308]. MJ. Prins, 'Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction', PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, The Netherlands (2005)
- [309]. F. Kollmann and P. Topf, 'Exothermic reactions of wood at elevated temperatures', *J. Fire Flammability* 2 (1971) 231-239.
- [310]. D. Knezevic, W. van Swaaij and S. Kersten, 'Hydrothermal conversion of biomass: I, glucose conversion in hot compressed water', *Ind Eng Chem Res* 48 (2009) 4731-4743.
- [311]. F. Verhoeff and J.R. Pels et al., 'ECN torrefaction technology heading for demonstration', 19th European Biomass Conference and Exhibition (EU BC&E), ICC Berlin, Germany (2011).
- [312]. M. A. Grønli, 'Theoretical and Experimental Study of the Thermal Degradation of Biomass. Ph.D. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Norway (1996).
- [313]. M. Van de Velden, J. Baeyens, A. Brems, B. Janssens and R. Dewil, *Renewable Energy*, 35 (2010) 232.
- [314]. H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng, *Fuel* 86 (2007) 1781.
- [315]. A. Ohliger, M. Förster and R. Kneer, *Fuel* 104 (2012) 607.
- [316]. J.P. Pérez et A.M. Romulus, *Thermodynamique. Fondements et applications*, Masson, Paris, (1993) 52
- [317]. M. Prins, K. Ptasinski and F. Janssen, 'Torrefaction of wood, Part 2, Analysis of products', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 77(1) (2006) 35–40
- [318]. J. Wannapeera and N. Worasuwannarak, 'Upgrading of woody biomass by torrefaction under pressure', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 96 (2012) 173–80.
- [319]. C. Casajus, F. Marias, J-M. Legros-Adrian and A-L. Lefloch, 'Torrefaction de canne de maïs dans une macro-balance : Influence des conditions opératoires', *Récents progrès en Génie des Procédés* 101 (2011) 1–6.
- [320]. RB. Bates and AF. Ghoniem, 'Biomass torrefaction: Modeling of volatile and solid product evolution kinetics', *Bioresource technology* 124 (2012) 460–9.
- [321]. J. Commandre, 'Torrefaction of biomass: influence of operating conditions on products', *WasteEng10: 3rd International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation*, Beijing (2010).
- [322]. J. Deng, G. Wang, J. Kuang, Y. Zhang and Y. Luo, 'Pretreatment of agricultural residues for cogasification via torrefaction', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86(2) (2009) 331–7.
- [323]. B. Vanzo, 'Torrefaction rapide à l'échelle pilote de biomasses de différentes natures et caractérisation des produits, Projet de fin d'étude master université de lorraine (2012)
- [324]. B. Colin, 'Modélisation de la torrefaction de plaquettes de bois en four tournant et validation expérimentale à l'échelle d'un pilote continu de laboratoire', these de doctorat École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux conjointement avec l'INP Toulouse, université de Toulouse, France (2014)
- [325]. Y. Chen, H. Yang, Q. Yang, H. Hao, B. Zhu and H.Chen, 'Torrefaction of agriculture straws and its application on biomass pyrolysis poly-generation', *Bioresource technology* 156 (2014) 70–7.
- [326]. W. Stelte, C. Clemons, JK. Holm, AR. Sanadi, J. Ahrenfeldt, L. Shang, UB.Henriksen, 'Pelletizing properties of torrefied spruce', *Biomass and Bioenergy* 35(11) (2011) 4690–4698.
- [327]. Y. Schwob and J. P. Bourgeois, 'Le bois torréfié, réducteur d'avenir?', *Economie et forêt* 6 : (1982) 419-427.
- [328]. M Phanphanich and M. Sudhagar, 'Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass', *Bioresource Technol* 102(22) (2011) 1246–1253.
- [329]. PCA. Bergman, AR. Boersma, JHA. Kiel, MJ. Prins, KJ. Ptasinski and FGGJ. Janssen, 'Torrefie biomass for entrained-flow gasification of biomass', Report ECN-C-05-026, ECN, Petten (2005).
- [330]. M. Hakkou, M. Pétrissans et al. 'Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis' *Polymer Degradation and Stability* 89(1) (2005) 1-5.

- [331]. I. Studer-rohr, D. R. Dietrich, J. Schlatter and C. Schlatter, 'The Occurrence of Ochratoxin A in Coffee', *Fd Chem. Toxic.* 33 (5) (1995) 341-355
- [332]. C.P. Levi, H.L. Trenk and H.K. Mohr, 'Study of the occurrence of ochratoxin A in green coffee beans'. *Journal of the AOAC*, 57 (1974) 866-870.
- [333]. A. Pérez de obanos, E. Gonzalez-penas and A. lopez de cerain, 'influence of roasting and brew preparation on the ochratoxin A content in coffee infusion', *Food Addit. Contam.* 22 (2005) 463-471
- [334]. L. Gallaz and R. Stalder, 'Ochratoxin A in kaffee', *Chemie Mikrobiologie Technologie der Lebensmittel* 14, (1976) 147-149.
- [335]. E.A. Nehad, M.M. Farag, M.S. Kawther and A.K.M. Abdel-Samed, 'stability of ochratoxin A during processing and decaffeination in commercial roasted coffee beans', *Food Addit. Cont.* 22 (2005) 761-767
- [336]. C. Couhert, S. Salvador and J-M. Commandré, 'Impact of torrefaction on syngas production from wood' *Fuel* 88(11) 2009 2286-90.
- [337]. E.M. Fisher, C. Dupont, L.I. Darvell, J-M. Commandré, A. Saddawi, J.M. Jones, M. Grateau, T. Nocquet and S. Salvador, 'Combustion and gasification characteristics of chars from raw and torrefied biomass', *Bioresource technology* 119 (2012) 157-65.
- [338]. P. C. A. Bergman, 'Combined torrefaction and pelletisation: the TOP process.' ECN Report (2005).
- [339]. P. C. A. Bergman, 'Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass', ECN reports. (2005).
- [340]. E. A. Commandre, 'From biomass torrefaction to solid injection in pressurized gasifier: model and experiences', Torbigap Project 17th European Biomass Conference and Exhibition, Hambourg (2009).
- [341]. A. Nordin, M. Nordwaeger et al., 'Torrefaction - state of the art - Overview. 20th European biomass conference and exhibition - Milan, Italy (2012).
- [342]. J. Dodémont, 'Chimie et la chocolaterie', *Découverte*, (2007) 352 – 353
- [343]. Note technique, 'le toastage des protéagineuses agricoles et terroires', chambre d'agriculture de Normandie (2016)
- [344]. D. Machiels, L. Istasse, 'La réaction de Maillard : importance et applications en chimie des aliments', *Ann. Méd. Vét.*, 146 (2002) 347-352
- [345]. S. Tumuluru, S. Sokhansanj, J. R. Hess, C. T. Wright and R. D. Boardman, 'A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications' *Industrial biotechnology* 7 (5) (2011) 384-401
- [346]. W.-H. Chen, W.-Y. Cheng et al., 'An evaluation on improvement of pulverized biomass property for solid fuel through torrefaction', *Applied Energy* 88(11) (2011) 3636-3644.
- [347]. J. Smith, 'Brazil and the United States: Convergence and Divergence' 24
- [348]. D. Thran, J. Witt, K. Schaubach, J. Kiel, M. Carbo, C. Ndibe, J. Koppejan, E. Alakangas, S. Majer, J. Maier, and F. Schipfer, 'Moving torrefaction towards market introduction: a Technical improvements and economic-environmental assessment along the overall torrefaction supply chain through the SECTOR project', *Biomass and Bioenergy* 89 (2016) 184-200
- [349]. F. Shafizadeh, 'Pyrolytic reactions and products of biomass', in: R.P. Overend, T.A. Milne, L.K. Mudge (Eds.), *Fundamentals of Biomass Thermochemical Conversion*, Elsevier, London (1985) 183-217.
- [350]. P.T. Williams and S. Besler, 'The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass', *Renewable Energy* 7 (1996) 233-250.
- [351]. L. Alves De Macedo, 'Torrefaction de biomasse lignocellulosique : effet catalytique du potassium sur les espèces condensables', Thèse Université de Lorraine France (2017)
- [352]. J. Doat, 'Un nouveau produit énergétique pour les pays en développement. Le bois torréfié'. *Bois et Forêts des Tropiques revues.cirad.fr* (1985)
- [353]. P.T. Williams and S. Besler, 'The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass', *Renewable Energy* 7 (1996) 233-250.
- [354]. K. Werner, L. Pommer and M. Brostrom, 'Thermal decomposition of hemicelluloses', *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 110 (2014) 130-137, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.08.013>.
- [355]. J.J. Chew and V. Doshi, 'Recent advances in biomass pretreatment – Torrefaction fundamentals and technology', *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 4212-4222

- [356]. J. Twidell, T. Weir, 'Biomass and biofuels', In: Renewable energy resources. Second ed. Spon Press (2005) 351–99.
- [357]. F. Rosillo-Calle, 'Biomass assessment handbook – bioenergy for a sustainable environment', first ed. London, UK: Earthscan (2007).
- [358]. A. Kifani and F. Sahban, 'Mécanique des Milieux Continus', Publibook, Paris, France (2014)
- [359]. G. W. Kauman, 'Le matériau bois, propriétés technologie, Mise en œuvre, Association pour la recherche sur le bois en Lorraine (1983).
- [360]. B. Khiari, I. Abed, M. Jeguirim and F. Zagrouba, 'Thermal conversion of date stones and palm stalks: Experimental and kinetic study', Proceeding of the 11th International Conference of Environmental Sciences and Technology, Chania, Crete, Greece (2009) 448-455.
- [361]. M. Carrier, A. Loppinet-Serani, D. Denux, J. M. Lasnier, F. Ham-Pichavant, F. Cansell and C. Aymonier, 'Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass', Biomass and Bioenergy 35(1) (2011) 298–307.
- [362]. I. Abed, M. Paraschiv, K. Loubar, F. Zagrouba and M. Tazerout, 'Palm waste pyrolysis analysis. BioResources 7(1) (2012) 1200-1220.
- [363]. M.J. Jr. Antal, Chapter 4 Biomass pyrolysis: A review of the literature Part 2: Lignocellulose pyrolysis, in Advances in solar energy, ed. J.A. Duffie, K.W. Boer, New-York 2, Plenum, 3 (1984) 175-255.
- [364]. M.E. Babiker, A. Rashid, A. Aziz, M. Heikal, S. Yusup and M. Abakar, 'Pyrolysis Characteristics of Phoenix Dactylifera Date Palm Seeds Using Thermo-Gravimetric Analysis (TG)', International Journal of Environmental Science and Development 4(5) 2(013) 521-524.
- [365]. T. Umezawa, 'The cinnamate / monolignol pathway', Phytochemistry Reviews 9 (2010) 1-17.
- [366]. K. Slopiecka, P. Bartocci and F. Fantozzi, 'Thermogravimetric analysis and Kinetic study of poplar wood Pyrolysis', Third International Conference on Applied Energy - 16-18 May 2011 - Perugia, Italy K. 1687-1698
- [367]. S.N. Ronkart, C.S. Blecker, C. Deroanne, M. Paquot, Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 13(1) (2009) 177-186
- [368]. M. EL Moustaqim, A. El Kaihal, S. Men-La-Yakhaf, M. Taibi, S. Sebbahi, S. El Hajjaji and F. Kifani-Sahban, 'thermal and thermomechanical analysis of lignin', Sustainable Chemistry and Pharmacy, 9 (2018) 63-68
- [369]. B. Batiot, 'Étude et modélisation de la cinétique de décomposition thermique des matériaux solides. Application à la dégradation du bois en cas d'incendie', Ecole nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique (2014)
- [370]. J. Torero, 'The SFPE handbook of Fire Protection Engineering', Fourth edition. SFPE – NFPA, ISBN-10: 0-87765-821-8, pp 2-260 (2008).
- [371]. A. El Hamidi, 'Etude de l'interaction du cuivre (II) avec le phosphate de calcium dihydrate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Application à la dépollution des eaux', Thèse Université Mohammed V (2013)
- [372]. F. Kifani, 'Pré-oxydation et activation du charbon de la lignine', Edition universitaires européennes (2018)
- [373]. T. Alvarez, A.B. Fuertes, J.J. Pis, J.B. Parra, J.A. Pajares and R. Menendez, 'Influence of coal oxidation on the structure of char', Fuel 73(8) (1994) 1358-1364.
- [374]. A.F. Roberts and G. Clough, 9th Int. Symposium on combustion (1963) 158-166
- [375]. J.W. Mc Kinney, Paper trade journal 122 (4) (1964) 58
- [376]. S. Sinha, A. Jhalani, M. R. Ravi and A. Ray, 'Modelling of Pyrolysis in Wood: A Review' (2000)
- [377]. M. Hemati, L. El ghezal and C. Laguerie, 'Etude Expérimentale de la Pyrolyse de Sciure de Bois Dans un Lit Fluidisé de Sable Entre 630 et 940°C', The Chemical Engineering Journal 42 (1989) 25- 38
- [378]. L. Aguiara, F. Márquez-Montesinos, A. Gonzalo, J.L. Sánchez and J. Arauzo, 'Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues', J. Anal. Appl. Pyrolysis 83 (2008) 124–130
- [379]. T. Cordero, F. Garcia and J.J. Rodriguez, 'A kinetic study of holm oak wood pyrolysis from dynamic and isothermal TG experiments', Thermochimica Acta, 149 (1989) 225-237.
- [380]. L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin and C. M. Conrad, Textile Research Journal. 29 (1959) 786-794.

- [381]. L. Lu, C. Kong, V. Sahajwalla, D. Harris, 'Char structural ordering during pyrolysis and combustion and its influence on char reactivity', *Fuel* 81 (2002) 1215–1225
- [382]. L.R. Radovic, P.L. Walker Jr. and R.G. Jenkins, 'Effect of lignite pyrolysis conditions on calcium oxide dispersion and subsequent char reactivity', *Fuel* 62 (1983) 209-212.
- [383]. L.R. Radovic, P.L. Walker Jr. and R.G. Jenkins, 'Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars', *Fuel* 62 (1983) 849-856.
- [384]. L.R. Radovic, P.L. Walker Jr. and R.G. Jenkins, 'Importance of catalyst dispersion in the gasification of lignite chars', *Journal of Catalysis* 82 (1983) 382-394.
- [385]. Y. Yin, J. Zhang, C. Sheng, 'Effect of pyrolysis temperature on the char micro-structure and reactivity of NO reduction', *Korean Journal of Chemical Engineering* 26 (2009) 895–901.
- [386]. E.-L. Hult, T. Iversen and J. Sugiyama, 'Characterization of the supermolecular structure of cellulose in wood pulp fibres', *Cellulose* 10 (2003) 103–110
- [387]. T. Yang and A.C. Lua, 'Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation', *Journal of Colloid and Interface Science* 267 (2003) 408-417.
- [388]. C. Bouchelta, M.S. Medjram, O. Bertrand and J.-P. Bellat 'Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82 (2008) 70-77.
- [389]. J. Pastor-Villegas, J.M. Meneses Rodríguez, J.F. Pastor-Valle, J. Rouquerol, R. Denoyel and M. García García, 'Adsorption-desorption of water vapour on chars prepared from commercial wood charcoals, in relation to their chemical composition, surface chemistry and pore structure', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 88 (2010) 124-133.
- [390]. R.K. Sharma, J.B. Wooten, V.L. Baliga, X. Lin, W.G. Chan and M.R. Hajaligol, 'Characterization of chars from pyrolysis of lignin', *Fuel* 83(11/12) (2004) 1469-1482.
- [391]. V. Gomez-Serrano, F. Piriz-Almeida, C. J. Duran-Valle and J. Pastor-Villegas, 'Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy', *Carbon* 37(10) (1999) 1517-1528.
- [392]. H. Kung, 'A mathematical model of wood pyrolysis', *Combustion and Flame* 18 (1972) 185-195.
- [393]. F. Shafizadeh and P. P. S. Chin 'Thermal Deterioration of Wood' ACS Symposium Series 43 (1977) 57-81.
- [394]. C. Di Blasi and M. Lanzetta, 'Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 40-41 (1997) 287-303.
- [395]. J. J. M. Orfão, F. J. A. Antunes et al., 'Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - three independent reactions model', *Fuel* 78(3) (1999) 349-358.
- [396]. J. J. Manyà, E. Velo et al., 'Kinetics of Biomass Pyrolysis: a Reformulated Three-Parallel Reactions Model', *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42(3) (2002) 434-441.
- [397]. S. Vyazovkin and W. Linert 'The Application of Isoconversional Methods for Analyzing Isokinetic Relationships Occurring at Thermal Decomposition of Solids', *J. Solid State Chem.* 114(2) (1995) 392-398.
- [398]. S. Vyazovkin and C. A. Wight, 'Model-Free and Model Fitting Approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data', *Thermochim. Acta* 340-341 (1999) 53-68.
- [399]. A. K. Burnham, 'Computational aspects of kinetic analysis: Part D: The ICTAC kinetics project multi thermal history model-Fitting methods and their relation to isoconversional methods. *Thermochim. Acta* 355(1-2) (2000) 165-170.
- [400]. B. Roduit, 'Computational aspects of kinetic analysis: part E: the ICTAC kinetics Project numerical techniques and kinetics of solid-state processes. *Thermochim. Acta* 355(1) (2000) 171-180.
- [401]. S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu and N. Sbirrazzuoli, 'ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data', *Thermochim. Acta* 520(1-2) (2011) 1-19.
- [402]. S. Vyazovkin and C. A. Wight, 'Kinetics in solids' *Ann. Rev. Phys. Chem.* 48(1) (1997) 125-149.
- [403]. S. Vyazovkin, 'Model-Free kinetics: staying free of multiplying entities without necessity', *J. Therm. Anal. Calorim.* 83(1) (2006) 45-51.
- [404]. J.R. Opfermann, E. Kaisersberger and H.J. Flammersheim, 'Model-free analysis of thermoanalytical data-advantages and limitations', *Thermochim. Acta* 391(1-2) (2002) 119-127.
- [405]. A. Khawam, 'Application of solid state-kinetics to desolvation reactions', Iowa University Doctoral Thesis (2007).

- [406]. J.M. Criado, J. Málek and A. Ortega, 'Applicability of the master plots in kinetic analysis of non-isothermal data', *Thermochimica Acta* 147 (1989) 377-385.
- [407]. L. Núñez, F. Fraga, M.R. Núñez and M. Villanueva, 'Thermogravimetric study of the decomposition process of the system BADGE (n = 0)/1, 2 DCH', *Polymer* 41 (2000) 4635-4641.
- [408]. C.F. Dickinson and G.R. Heal, 'A review of the ICTAC kinetic project, 200 – Part 1. Nonisothermal results', *Thermochimica Acta* 494 (2009) 15-25.
- [409]. L. Bustamante Valencia, T. Rogaume, E. Guillaume, G. Rein and J.L. Torero, 'Analysis of principal gas products during combustion of polyether polyurethane foam at different irradiance levels', *Fire Safety Journal* 44 (2009) 933-940.
- [410]. H.L. Friedman, 'Kinetic of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry: Application to phenolic plastic', *Journal of Polymer Science Part C –Polymer Symposia* 6 (1964) 183-195.
- [411]. G. Valensi, 'Analysis of the methods of interpreting reactions of a gas with a solid to form another solid', *Journal de Chimie Physique* 47 (1950) 489-505.
- [412]. W. Jander and Z. Anorg, 'Reactions in solid-state at high temperatures', *U. Allgemeine Chemie* 163 (1927) 1-30.
- [413]. A.M. Ginstling and B.I. Braustein, *Zhurnal Prikladnoi Khimii* (Journal of Applied Chemistry of the USSR) 23(12) (1950) 1327-1338.
- [414]. M. Avrami, 'Kinetics of phase change. General theory', *The Journal of Chemical Physics* 7(12) (1939) 1103.
- [415]. B.V. Erofeev, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences URSS* 52 (1940).
- [416]. J.H. Flynn and L.A. Wall, 'General treatment of the thermogravimetry of polymers', *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A. Physics and Chemistry* 70A (1966) 487-523.
- [417]. T. Ozawa, 'A new method of analyzing thermogravimetric data', *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 38 (1965) 1881-1886.
- [418]. H.E. Kissinger, 'Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis', *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 57(4) (1956) 217-221.
- [419]. T. Akahira and T. Sunose, 'Joint convention of four electrical institutes', *Sciences Technology* 16 (1971) 22-31.
- [420]. Y. Elmay, M. Jeguirim, G. Trouvé and Rachid Said, 'Kinetic analysis of thermal decomposition of date palm residues using Coats–Redfern method, *Energy Sources, part: A recovery utilization and environmental effects* 38 (8) (2016) 1117–1124
- [421]. H. H. Sait, A. Hussain, A. A. Salema and F. N. Ani, 'Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis, *Bioresource technology* 118 (2012) 382–389
- [422]. L. Gašparovic, Z.korenová and L. Jelemenský, 'kinetic study of wood chips decomposition by tga 36th international conference of ssche, tatranske matliare, slovakia (2009) 25–29
- [423]. T. Ahmad, M. Danish, M. Rafatullah, A. Ghazali, O. Sulaiman, R. Hashim and M. Nasir M. Ibrahim, 'The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: a review *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 1464–1484.
- [424]. V.V. Daniel, B. B. Gulyani and B. G. Prakash Kumar, 'Usage of Date Stones as Adsorbents: A Review', *Journal of Dispersion Science and Technology* 33 (9) (2012) 1321-1331
- [425]. H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati, 'Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement', *Revue des sciences de l'eau, Journal of Water Science*, 24 (3) (2011) 209-238.
- [426]. J. Baron, 'Fixation des colorants sur les fibres textiles'(2017)
- [427]. J.R.Easton, 'The dye maker's view, in *Colour in dyehouse effluent*', P. Cooper, Editor, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. (1995) 9-21.
- [428]. T. Randrianantoandro, R. Rakotobe, H. Razafimandimby, H. Akotondrazaka, L. Raharimalala et T. Rakotonirina, 'Etude des répercussions de la pollution industrielle sur la riziculture dans la plaine de Laniera à Antananarivo', *Madagascar Afrique SCIENCE* 10(4) (2014) 45 - 60
- [429]. S. Barclay and C. Buckley, 'Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production', *The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission*, 1 (2000).
- [430]. T. Kurbus, Y.M. Slokar and A.M. Le Marechal, *Dyes Pigments* (2002) 67-78.

- [431]. A. Jarmany, A. Kheribech and M. Mountadar, 'la decoloration des rejets liquides de textile par electrocoagulation', *Phys. Chem. News* 6 (2002) 101-109
- [432]. Plan d'Action pour la Méditerranée, 'Prévention de la pollution dans l'Industrie textile dans la région méditerranéenne', Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP) (2002)
- [433]. Préservation de la qualité des ressources en eau et lutte contre la pollution (Valeurs Limites de Rejet à respecter par les déversements (Normes de pollution)) Ministère de la délégué auprès du Ministre de l'Energie des Mines de l'Eau et de l'Environnement, chargé de l'Eau, direction qualité de l'Eau , Rabat Maroc (2014)
- [434]. H. Jankowska, A. Swiatkowski and J. Choma, 'Active Carbon', Edition Ellis Horwood Limited, London 75 (1991).
- [435]. R.C. Bansal, J.B. Donnet and F. Stoeckli, 'Active Carbon'. Edition Marcell Dekker, New York 27 (1988).
- [436]. I. Ali, M. Asim and T.A. Khan, 'Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater', *Journal of Environmental Management* 113 (2012) 170-183.
- [437]. G. Crini, P.M. Badot, 'Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées', Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, (2007) 353
- [438]. C. Kaewprasit, E. Hequet, N. Abidi and J.P. Gourlot, 'Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement', Part I: methodology, *J. Cott. Sci.* 2 (1998) 164-173.
- [439]. M. El Marouani, L. El Fakir, S. Men La Yakhaf, N. El Hrech, A. Dahchour, S. Sebbahi, S. El Hajjaji and F. Kifani-Sahban, 'Removal of textile dyes from aqueous solutions by lignin and its derivative charcoals: characterization, adsorption kinetics and isotherms', *Desalination and Water Treatment*, 81 (2017) 265-273 June
- [440]. L. Elfakir, thèse, 'Adsorption de colorants de textiles et d'un métal lourd (cu) sur des matériaux naturels et synthétiques : modélisation et études cinétique et thermodynamique, université Mohammed V (2017)
- [441]. M. Trachi, 'Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère', *BASE*, 18 (4) (2014)
- [442]. S. Satonaka, T. Isobe and T. kayama, 'Preparation of activated carbon with phosphoric acid from waste liquors, waste sludges and waste from deinking Research Bulletins of the college Experiments Forests, 41(2) (2000) 551-560.
- [443]. S. A. Al-Jlil, 'Equilibrium study of adsorption of cobalt ions from wastewater using saudi roasted date pits', *Res. J. Envi. Toxicology* 4 (2010) 1-12
- [444]. F. Banat, S. Al-Asheh and L. Al-Makhadmeh. *Process Biochemistry* 39 (2003) 193-202
- [445]. S.A. Al-Muhtaseb, H. Muftah, El-Naas and S. Abdallah, 158 (2008) *J. Hazard. Mater.* 300-307.
- [446]. M. Belhachemi, R.V.R.A. Rios, F. Addoun, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano and F. Rodriguez-Reinoso, 'Preparation of activated carbon from date pits: Effect of the activation agent and liquid phase oxidation', *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 86 (2009) 168-172.
- [447]. B.S. Girgis and A.A. El-Hendawy, 'Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid', *Micropor. Mesopor. Mat.* 52 (2002) 105-117.
- [448]. A-N. A. El-Hendawy, 'Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions', *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 75 (2006) 159-166
- [449]. E.M. Saad, R.A. Mansour, A.El-Asmy and M.S. El-Shahawi, 'Sorption profile and chromatographic separation of uranium (VI) ions from aqueous solutions onto date pits solid sorbent', *Talanta* 76 (2008) 1041-1046.
- [450]. H. El Bakouri, J. Morillo, J. Usero, E. Vanderlinden and H. Vidal, 'Effectiveness of acid-treated agricultural stones used in bio purification systems to avoid pesticide contamination of water resources caused by direct losses: part I. Equilibrium experiments and kinetics', *Bioresour Technol* 101 (2010) 5084-5091
- [451]. K.Y. Foo and B.H. Hameed, 'Insights into the modeling of adsorption isotherm systems', *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2-10.
- [452]. A. El Nemr, A. Khaled , O. Abdelwahab and A. El-Sikaily, 'Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed', *J Hazard Mater.* 152(1) (2008) 263-275.

- [453]. N.M. Haimour and S. Emeish, 'Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid', *Waste Mgmt.*, 26 (6) (2006) 651–660.
- [454]. E.A.El-Sharkawy, A.Y. Soliman, and K.M. Al-Amer, 'Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation', *J. Colloid and Interface Science*, 310 (2) (2007) 498–508.
- [455]. Y.A Alhamed, 'Activated Carbon from Dates Stone by ZnCl_2 Activation JKAU: Eng. Sci.17 (2) (2006) 75–100.
- [456]. S.Sheikha Ashour, 'Kinetic and equilibrium adsorption of methylene blue and ramazol dyes onto steam activated carbons developed from date pits', *Journal of Saudi Chemical Society* 14(1) (2010) 47-53.
- [457]. B. A. Fadhil and M. M. Deyab, 'conversion of some fruit stones and shells into activated carbons' *The Arabian J. Sci and Engg.*33 (2) (2008) 175–184.
- [458]. M. Belhachemi, Z. Belala, D. Lahcene and F.Addoun, 'Adsorption of phenol and dye from aqueous solution using chemically modified date pits activated carbons', *Desalination and Water Treatment*, 7(1-3) (2009) 182–190.
- [459]. A. Krysztafkiewicz, S. Binkowski and T. Jesionowski, 'Adsorption of dyes on a silica surface', *Appl. Surf. Sci.* 199 (2002) 31–39
- [460]. G. Crini, 'Pollutant Removal from Surface-Treatment Industry Wastewaters by Starch-Based Sorbents: Chemical Abatement and Impact on Water Toxicity', In: *Sorption Processes and Pollution*. Ed. Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 12 (2010) 313-331.
- [461]. S. Lowell and J.E. Shields, 'Powder Surface Area and Porosity', Second Edition, in *Powder Technology Series*, Edited by B. Scarlett, London New York (1979) 1-233.
- [462]. A. Linares-Solano, 'Textural characterization of porous carbons by physical adsorption of gases', in *Carbon and Coal Gasification, Science and Technology*, Edited by J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrech, (1986) 137-178.
- [463]. J. Wiemann, Y. Pascal et J. Chucho, 'Relation entre la structure et les propriétés physiques', Chapitre III, *Cours de Chimie Industrielle*, Editeurs : Masson et Cie, Paris (1965) 202-257.
- [464]. C.E. Chitour, 'Physico-chimie des surfaces', Office des publications universitaires (2004) 87-100
- [465]. D.O. Cooney, 'Adsorption Design for Wastewater Treatment', Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA(1999).
- [466]. G. McKay, 'Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters', Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA (1996) 186
- [467]. D.M. Ruthven, 'Principles of Adsorption and Adsorption', Process. Ed.: Willey, New York, USA (1984).
- [468]. W.J. Weber Jr. and E.H. Smith, 'Activated carbon adsorption: the state of the art', *Environmental Engineering Program, Studies in Environmental Science* 29 (1986) 455-492.
- [469]. G. Crini, P.M. Badot, 'Adsorption Processes and Pollution: Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters', In: *Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon* (2010) 493
- [470]. T. Chouchane, S. Chouchane et A. Boukari, 'Elimination du manganèse en solution par le kaolin Etude cinétique et thermodynamique', *Revue des Energies Renouvelables* 16 (2013) 313-335.
- [471]. E. Errais, 'Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques', Thèse Université de Strasbourg (2011).
- [472]. J.J. Kipling and R.B. Wilson, 'Adsorption of methylene blue in the determination of surface areas', *J. Appl. Chem.* 10 (1960) 109-113
- [473]. G. Crini, 'Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment', *Progress in Polymer Science* 30 (2005) 38-70.
- [474]. G. Crini, 'Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review'. *Bioresource Technology* 97, (2006) 1061- 1085.
- [475]. Z. Aksu, 'Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review', *Biochemical Process* 40 (2005) 997-1026.
- [476]. C. Tien, 'Adsorption Calculations Modeling', Ed.: Butterworth-heinemann, Boston, USA (1994) 244

- [477]. M. Barczak and A. Dabrowski, 'Adsorption of Phenolic Compounds on Activated Carbons in: Sorption Processes and Pollution', Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 4 (2010) 113-127.
- [478]. A. Dabrowski, 'Adsorption-from theory to practice', *Advances Colloid and Interface Science* 93 (2001) 135-224.
- [479]. D. Robati, 'Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi walled carbon nanotube', *Journal of Nanostructure Chemistry* 3 (2013)1-6.
- [480]. S. Lagergren, 'Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe', *Kungliga Svenska Vetenskapsakad* 24 (1898) 1-39.
- [481]. Y.S. Ho and G. McKay, 'Pseudo second order model for sorption processes', *Process Biochemistry* 34(5) (1999) 451-465.
- [482]. W.J. Weber and J.C. Morris, 'Kinetic of adsorption on carbon from solution', *Journal of Sanitary Engineering Division*, in *Proceeding of the American Society of Civil Engineering* 89 (1963) 3160
- [483]. S. Chien and W.R. Clayton, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 (1980) 265.
- [484]. I. Langmuir, 'The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum', *Journal of American Chemical Society* 40(9) (1918) 1361-1403.
- [485]. H.M.F. Freundlich, 'Over the adsorption in solution', *Journal of Physical Chemistry* 57A (1906) 385-470.
- [486]. M.J. Temkin and V. Vyzhev, 'Recent modifications to Langmuir isotherms', *Acta Physicochimica URSS* 12 (1940) 217-222.
- [487]. M.M. Dubinin and L.V. Radushkevich, 'Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal', *Proceedings of the Academy of Sciences Physical Chemistry Section USSR* 55 (1947) 331-333.
- [488]. S.Y. Elovich and O.G. Larinov, 'Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form (II), verification of the equation of adsorption isotherm from solutions', *Izvestiia Akademiia Nauk SSSR, Otd. Khimicheskaiia Nauk* 2 (1962) 209-216.
- [489]. R. Sips, 'On the structure of a catalyst surface', *Journal of Chemistry Physical* 16 (1948) 490-495.
- [490]. O. Redlich and D.L. Peterson, 'A useful adsorption isotherm', *Journal of Physical Chemistry* 63 (1959) 1024-1026.
- [491]. W. Fritz and E.U. Schlüender, 'Simultaneous adsorption equilibrium of organic solutes in dilute aqueous solution on activated carbon', *Chemical Engineering Science* 29 (1974) 1279-1282.
- [492]. K.R. Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos and T. Vermeulen, 'Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions', *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 5 (1966) 212-219.
- [493]. T.W. Weber and R.K. Chackravorti, 'Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers', *Journal of American Institute of Chemical Engineers, AIChE Journal* 20(2) (1974) 228-238.
- [494]. W. Rieman and H. Walton, *Ion exchange in Analytical Chemistry*, International Series of Monographs in Analytical Chemistry 38, Pergamon Press, Oxford (1970).
- [495]. B.K. Nandi, A. Goswami and M.K. Purkait, 'Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin', *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 387-395.
- [496]. B.H. Hameed, 'Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue', *J. Hazard. Mater.* 162 (2010) 939-994.
- [497]. Y. Liu, Y. Zheng and A. Wang, *Adsorpt. Sci. Technol.* 28 (10) (2010) 913-922.
- [498]. M.A. Ahmad and R. Alrozi, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 883-890
- [499]. G. Demets, J-F, B.V. Schneider, H.D. Correia, R.R. Goncalves, T.M. Nobre and M.E. Zaniquelli, 'A Technique to Produce Thin Cucurbit[6]uril Films', *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 432-435.
- [500]. S. He, X. Sun and H. Zhang, 'Influence of the protonation state on the binding mode of methyl orange with Cucurbiturils', *J. Mol. Struct.* 1107 (2016) 182-188.
- [501]. GdC. Santos, A.L. Barros, C.A.F. de Oliveira, L.L. da Luz, F.F. da Silva, G.J-F. Demets and S. A. Junior, 'New Composites LnBDC@AC and CB[6]@AC: From Design toward Selective Adsorption of Methylene Blue or Methyl Orange', *PLoS ONE* 12 (2017) 1-16

- [502]. O.J. Ocholi, C.E. Gimba, G.I. Ndukwe, M. Turoti, S.E. Abechi and P.R.O. Edogbanya, 'Effect of Time on the Adsorption of Methylene Blue, Methyl Orange and Indigo Carmine onto Activated Carbon', *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 9 (9) (2016) 55-62
- [503]. Jnr. M. Horsfall and A.I. Spiff, 'Kinetics of the sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solutions by *C. bicolor* biomass', *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 19(1) (2005) 88-102
- [504]. S. Sebbahi, L. El Fakir, L. Rghioui, A. El Hajji, Y. Brik, F. Kifani-Sahban and S. El Hajjaji, 'Characterization of lignin and derivative chars by infrared spectroscopy', *J. Mater. Environ. Sci.* 6(9) (2015) 2461-2468.
- [505]. M. El Marouani, N. El Hrech, J. El Jastimi, A. El Hajji, L. Rghioui, S. Sebbahi, S. El Hajjaji and F. Kifani-Sahban, 'Lignin and derivative charcoals: Functional groups involved in the adsorption phenomenon', *J. Mater. Environ. Sci.* 8(12) (2017) 4313-4322.
- [506]. K.C. Nebagha, K. Ziat, L. Rghioui, N. Khayet, M. Saidi, K. Aboumaria, A. El Hourch and S. Sebti, 'Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions using low cost Moroccan adsorbent. Part I: Parameters influencing Cu(II) adsorption', *J. Mater. Environ. Sci.* 6(11) (2015) 3022-3033.
- [507]. F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi and A. Assabbane, 'Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus)' *J. Mater. Environ. Sci.* 6(2) (2015) 397-406.
- [508]. B.R. Thakur, K.S. Rakesh and K.H. Handa, 'Chemistry and uses of pectin-A review', *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 37(1) (1997) 47-73.
- [509]. M.A. Al-Ghouti, Z. A. Al Disi, N. Al-Kaabi, M. Khraisheh, 'Mechanistic insights into the remediation of bromide ions from desalinated water using roasted date pits', *Chemical Engineering Journal* 308 (2017) 463-475
- [510]. A.J. Stone, 'The Theory of Intermolecular Forces Second Edition University of Cambridge (O.U.P., 2nd edn 2013, paperback 2016)
- [511]. R. Naturalium, 'Electrostatic and Non-Electrostatic Interactions of Positively Charged Polypeptides with Negatively Charged Lipid Membranes' der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2008)
- [512]. JB. Rothbard, TC. Jessop, RS. Lewis, BA. Murray and PA. Wender 'Role of Membrane Potential and Hydrogen Bonding in the Mechanism of Translocation of Guanidinium-Rich Peptides into Cells', *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 9506-9507
- [513]. JB. Rothbard, TC. Jessop and PA. Wender, 'Adaptive translocation: the role of hydrogen bonding and membrane potential in the uptake of guanidinium-rich transporters into cells', *Adv. Drug Delivery Rev.* 57 (2005) 495-504
- [514]. A.E. Ofomaja, 'Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre', *Proc. Biochem.*, 42 (2007) 16-24.
- [515]. K. D. Belaid et S. Kacha, 'Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois', *Revue des sciences de l'eau, Journal of Water Science*, 24 (2) (2011) 131-144.
- [516]. S. Elbariji, M. Elamine, H. Eljazouli, H. Kabli, A. Lacherai et A. Albourine, 'Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels', *C.R. Chimie*, 9 (2006) 1314-1321.

Annexes

Annexe 1

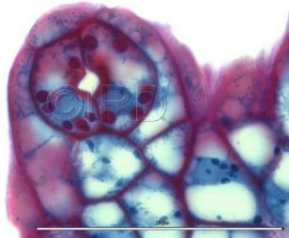
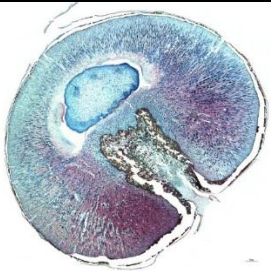
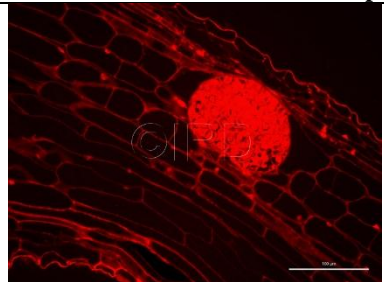
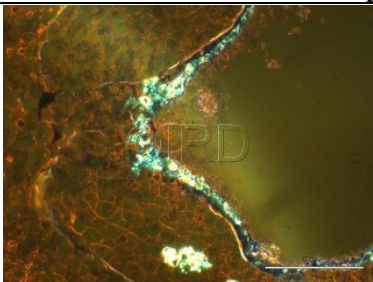
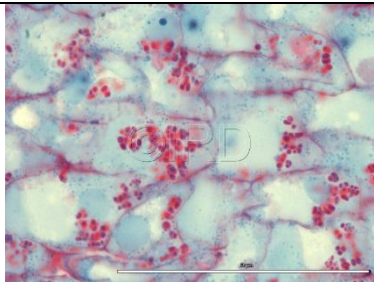
		
Coupe longitudinale d'un stomate chez le palmier dattier. Coloration au PAS-Schiff-Naphtol blue black. Mise en évidence des sucres en rose et des protéines en bleu. Les stomates permettent les échanges gazeux avec l'air ambiant et jouent un rôle dans la pression osmotique. (grossissement x100).	Coupe microscopique d'une cellule d'haustorium. La coloration au PAS-Schiff-Naphtol blue black a mis en évidence une cellule contenant des polyphénols sous forme de gouttelettes individuelles et sous forme cristallisée de couleur dorée. (grossissement x100).	Coupe transversale d'une graine de dattier. Observation de l'haustorium (organe qui s'insère dans les tissus composants la graine pour absorber l'eau et les nutriments des cellules de l'albumen). L'embryon, non visible sur cette image, se situe au niveau de l'haustorium. Les vaisseaux (petites taches bleues situées sur le pourtour de l'haustorium) servent à nourrir l'embryon. En gris, le sillon et l'épiderme. Image microscopique réalisée à partir d'un assemblage de photos avec le logiciel photoshop. (grossissement x2,5)
Coupe transversale d'un haustorium de palmier		
		
Coupe longitudinale d'une racine secondaire (boule rouge) de Phoenix dactylifera (palmier dattier). Coloration à l'iodure de propidium. (grossissement x40).	Coupe longitudinale d'un ovaire de fleur femelle de palmier dattier. L'embryon est niché dans le rétrécissement du sac embryonnaire. Très jeune stade. La graine apparaît en orange au centre de la seule cellule visible. Pas de coloration mais utilisation du polarisateur du microscope. Le sac embryonnaire est délimité par un enchainement de cellules plus ou moins « réfléchissantes ». (grossissement x40).	Pointe racinaire d'un palmier dattier. La coloration au PAS-Schiff-Naphtol blue black met en évidence les protéines contenues dans le cytoplasme ainsi que les grains et leurs nucléoles. Les grains roses correspondent à de l'amidon (sucre composé). (grossissement x100).

Figure A.1 : Vues microscopiques de quelques parties du palmier dattier [72]

Annexe 2

Fraction organique

La fraction organique est un arrangement complexe de trois polymères : cellulose, hémicelluloses et lignines. Les proportions de ces constituants varient en fonction de l'espèce végétale, de l'âge et des conditions de croissance.

Cellulose

La cellulose est un polymère glucidique de faible poly-molécularité dans son état naturel. Elle est fibrillaire, partiellement cristalline et est constituée à 98 % d'unités de β -O glucopyrannose reliées entre elles par des liaisons glucosidiques β -1-4. Le motif de base est constitué par deux unités β -O glucopyrannose par déshydratation anhydroglucopyrannose (figure A.2). Des sucres de type galactose ou xylose représentent le faible pourcentage restant, le motif de répétition de cette structure est appelé cellobiose, ayant une longueur de 1,03 nm [305].

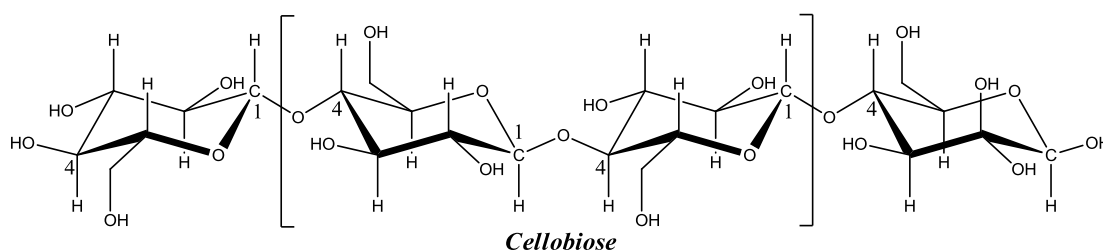


Figure A.2: Structure moléculaire de la cellulose

La cellulose est une macromolécule à très longue chaîne stéréo régulière formée de maillons de glucose. Le nombre de ces maillons ou degré de polymérisation, DP, dépend beaucoup de l'origine de la cellulose ainsi que du traitement subi au cours de son extraction.

Le tableau A.1 révèle que selon l'espèce végétale, le DP peut varier de quelques centaines à des millions d'unités de glucose.

Tableau A.1 : Degré de polymérisation, DP selon l'espèce végétale

Origine de cellulose	DP	Réf
Cellulose native	1500	305
Graines de dattes	950	82
Fibre de coton (paroi primaire)	2000 à 6000	
Fibre de coton (paroi secondaire)	13000 à 14000	
Lin, chanvre, ramie	10000	
Bois de Bouleau	10000	
Bois de l'Epicéa	8000	
Pulpe de Betterave	800 à 7500	

Hémicelluloses

Les hémicelluloses ne sont pas chimiquement homogènes comme la cellulose, elles diffèrent de celle-ci par leur diversité structurale, les types de sucres impliqués, les chaînes moléculaires beaucoup plus courtes (la plupart des hémicelluloses ont un degré de polymérisation de seulement environ 200) et par la ramification des molécules de chaîne. Les hémicelluloses sont divisées en plusieurs familles selon le type de structure de polysaccharide (figure A.3).

La chaîne principale des hémicelluloses peut être constituée d'un homopolymère ou d'un hétéropolymère à branches courtes reliés par des liaisons β (1,4) glycosidiques et parfois des liaisons β (1,3) glycosidiques [351]. En général, les hémicelluloses sont facilement hydrolysables par les acides en ses composants monomères [351].

La composition et la structure des hémicelluloses est différente selon le type de biomasse (tableau A.2, figure A.3).

Ainsi, chez les feuillus, les xylanes représentent entre 20 et 35% du bois et les glucomannanes représentent seulement entre 3 à 5% [351], tandis que pour les résineux, les galactoglucomannanes sont les principales hémicelluloses, représentant environ 20% du bois. En plus des galactoglucomannanes, les résineux contiennent entre 5 à 10% de xylanes. Ces derniers se différencient de ceux des feuillus par l'absence des groupes acétyle, par la présence d'unités d'arabinofuranose reliées à la chaîne principale du xylane et par des liaisons α (1,3) glycosidiques. En ce qui concerne la thermo-sensibilité, les hémicelluloses des résineux sont plus résistantes à la chaleur que celles des feuillus. Le xylane est représentatif des hémicelluloses des feuillus et les galactoglucomannanes des résineux.

Pour la biomasse agricole comme la paille et les graminées, les hémicelluloses sont constituées principalement de xylane (arabino-4-O-méthylglucuroxyanes).

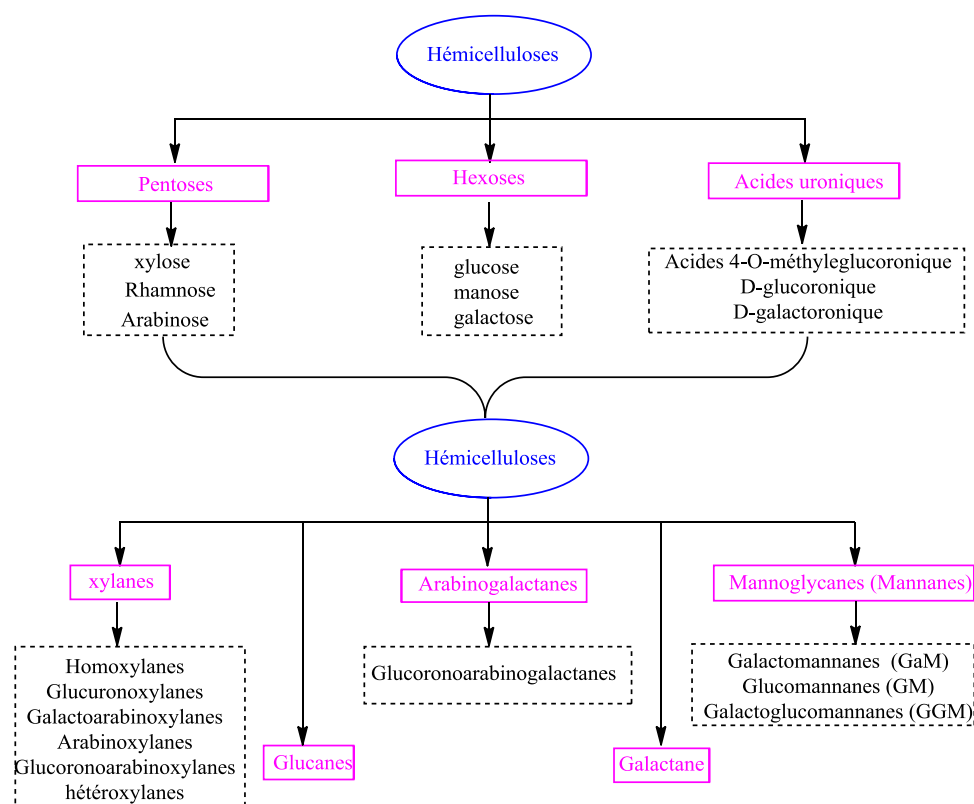


Figure A.3 : Familles des hémicelluloses de la paroi cellulaire (HPC)

Tableau A.2 : Types d'hémicelluloses selon la biomasse [351]

Type de biomasse	Hémicelluloses	Structure chimique
Bois Feuillus	l'O-Acétyle 1-4 O-méthyleglucuronoxylanes (20 à 35%)	β -D-xylopyranoses reliées par des liaisons 1,4 glycosydiques, dont quelques unités portent une ramification de l'acide 4-O-méthyle- α -D-glucuronique.
	Glucomannanes entre (3 à 5%)	β -Dglucopyranose et β -D-mannopyranose reliés par des liaisons 1,4 glycosidique.
Bois Résineux	Galactoglucomannanes	chaîne principale linéaire ou légèrement ramifiée, constituée d'unités de β -D-glucopyranose et β -D-mannopyranose reliées entre elles par des liaisons β -1,4, portant des ramifications de α -D-galactopyranose
	5 et 10% d'arabino-4-O-méthyleglucuroxyanes	unités d'arabinofuranose reliées à la chaîne principale du xylan et par des liaisons α (1,3) glycosidiques
Biomasses agricoles (Paille et graminées)	arabino-4-O-méthyleglucuroxyanes	-

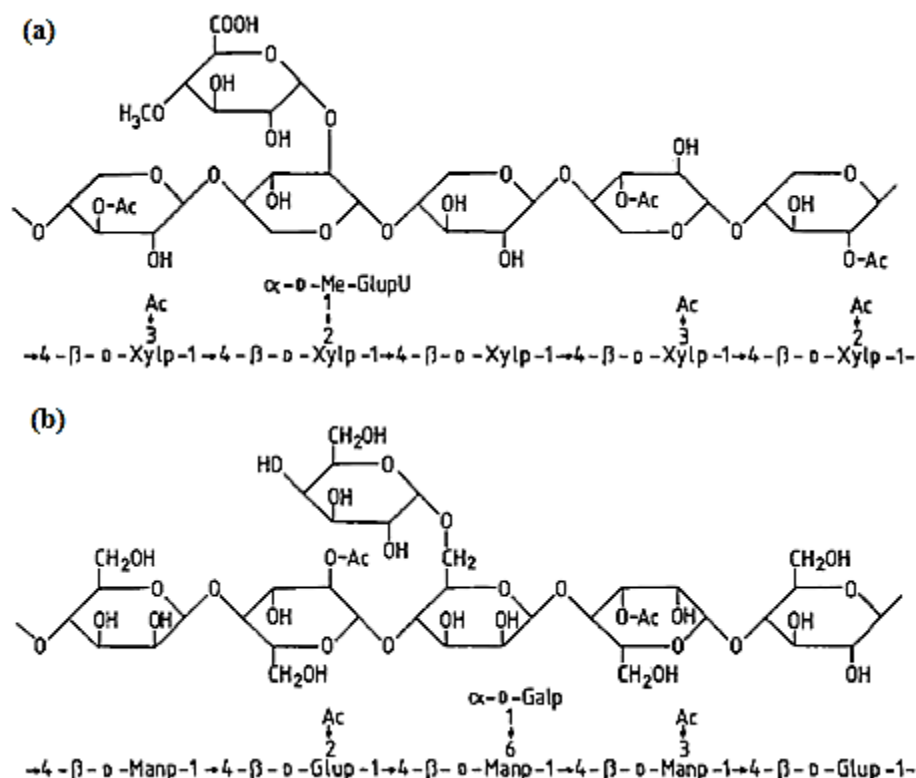


Figure A.4. Structures chimiques partielles du xylane (a) O-Acétyle-4-O-méthylglucurono-xylane et du (b) galactoglucomannane.

Unités de sucre en a : β -D-xylopyranoses (Xylp) et acide 4-O-méthyl- α -D-glucuronique (Me-GlupU).
En b : β -D-glucopyranose (Glup), β -D-mannopyranose (Manp) et α -D-galactopyranose (Galp) [351].

Lignine

Après la cellulose, la lignine est la deuxième structure macromoléculaire présente dans les végétaux. Elle rigidifie la paroi cellulaire et c'est grâce à elle que les records de taille du monde vivant sont atteints par des végétaux terrestres. Il s'agit d'un polymère réticulé amorphe de nature phénolique ayant une structure complexe qui varie en fonction de l'espèce végétale, de l'âge, des conditions climatiques environnantes, etc... , elle résulte d'une polymérisation oxydative des trois alcools phénoliques : l'alcool coumarique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (figure A.5).

Ces monolignols, nommés unités de phénylpropane lorsqu'ils sont sous forme polymérisée, sont appelés respectivement unités *p*-hydroxyphényle (H), guaïacyle (G) et syringyle (S). Ils sont différenciés par le nombre de groupes méthoxy sur le cycle benzène, l'unité H ne possède pas de groupe méthoxy, l'unité G en possède un et l'unité S en possède deux.

Les trois monolignols peuvent être impliqués dans la biosynthèse de la lignine de différentes biomasses, mais la lignine des résineux est composée principalement d'unités H et G, alors que les unités G et S sont abondantes chez les feuillus et les graminées.

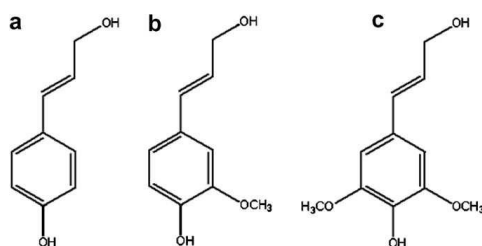


Figure A.5 : Précurseurs de la lignine : (a) alcool coumarylique, (b) alcool coniférylique et (c) alcool sinapylique

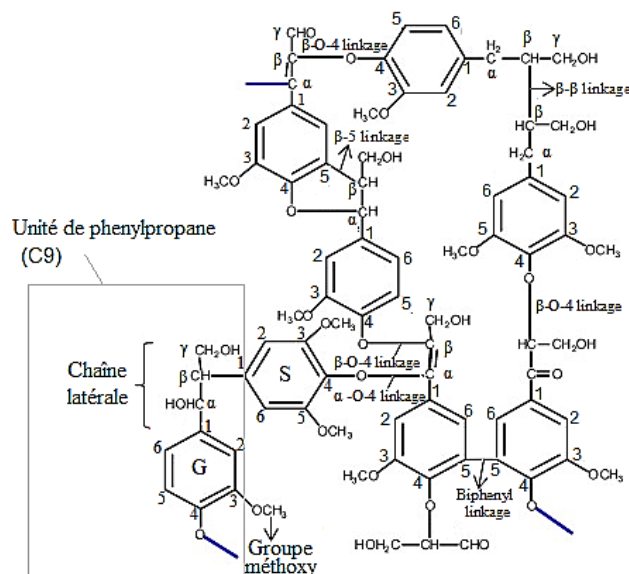


Figure A.6. Structure de la lignine avec différentes liaisons entre les unités de phénylpropane. G : unité guaiacyle; S : unité syringyle, adapté par Shen et coll. [351].

La lignine est couramment considérée comme la «colle» qui lie les différents composants de la biomasse lignocellulosique. Des liaisons chimiques ont été rapportées entre la lignine et pratiquement tous les constituants d'hémicelluloses ainsi que des liaisons entre la lignine et la cellulose. Ces liaisons peuvent être de types éther ou ester. Ces dernières sont facilement rompues par des alcalis alors que les liaisons éther sont plus fréquentes et beaucoup plus stables.

Des modèles structuraux décrivent la structure de la lignine : i.e. les plus utilisés sont ceux de Freudenberg (1968) et Adler (1977). Ces deux modèles présentent la lignine comme étant constituée de noyaux phénoliques diversement substitués dont l'arrangement structural apparaît comme irrégulier et particulièrement complexe et tridimensionnelle. Cependant, les travaux de Delmas et Banoub [85] sur les lignines de paille de blé extraites par le procédé CIMV mettent en évidence pour la première fois une structure linéaire de la lignine (figure A.7). Par ailleurs, mis à part les travaux de

Delmas et Banoub [85], il n'y a pas, à notre connaissance, d'informations sur la géométrie des lignines des végétaux autres que le bois et la paille de blé.

La composition chimique exacte et la structure de la lignine ne peuvent pas être déterminées précisément contrairement aux autres polymères constituant la paroi végétale.

L'origine de cette complexité est attribuée aux conditions de polymérisation de la lignine et à l'inévitable diversité naturelle. L'étude de la structure des lignines reste aussi difficile car les relations entre ce polymère et les autres constituants de la paroi cellulaire sont mal connues, elles ne peuvent être dissociées des autres constituants des parois végétales qu'après des traitements physiques ou chimiques énergiques qui altèrent en partie leur intégrité structurale.

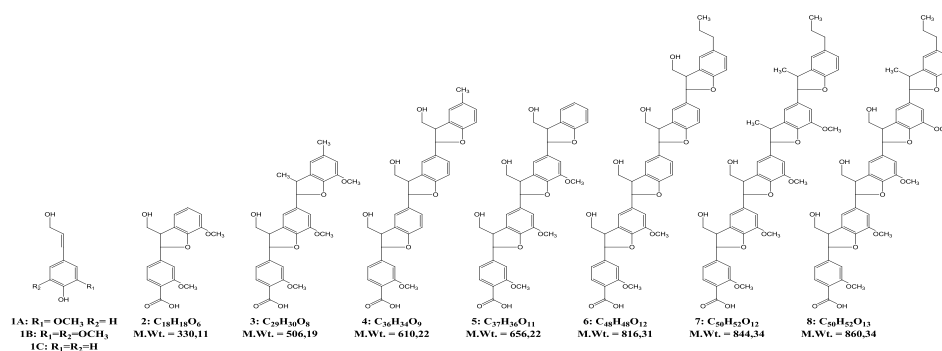


Figure A.7. : Structures chimiques des différents fragments de polymère de lignine de paille de blé extraite par le procédé CIMV [85]

Annexe 3

Schéma simplifié de spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique est une technique permettant de déterminer les propriétés diélectriques (ϵ^* , $\tan \delta$) en fonction de la fréquence, et également, dans certains cas, en fonction de la tension appliquée. Les méthodes utilisées pour la spectroscopie diélectrique dépendent des gammes de fréquences considérées. Dans la gamme de fréquence de notre travail (quelques mHz- quelques MHz), deux méthodes de mesures sont souvent utilisées :

*Méthode du pont dans laquelle la résistance et la capacité de l'échantillon sont déterminées par l'équilibrage du système

*Mesure de l'impédance de l'échantillon par l'application d'une tension sinusoïdale de fréquence connue $\omega/2\pi$. Cette tension génère un courant de même fréquence dans l'échantillon mais généralement déphasé de ϕ par rapport à la tension. Si nous considérons la tension appliquée $U(\omega)=U_0\sin\omega t$, le courant est alors $I(\omega)=I_0\sin(\omega t+\phi)$ (figure A.8). Si notre matériau est représenté par un circuit d'une conductance $G(\omega)$ en parallèle avec une capacitance $C(\omega)$ (figure A.8), la relation entre le courant et la tension est :

$$I(\omega) = \{G(\omega) + j\omega C(\omega)\}U(\omega) = Y(\omega)U(\omega)$$

Avec $Y(\omega)$ l'impédance de l'échantillon. On a défini la capacité complexe d'un matériau par

$$C^*(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega)$$

Où la partie réelle correspond à la capacité ordinaire du matériau alors que la partie imaginaire correspond à la perte diélectrique.

De sorte que

$$I(\omega) = j\omega C^*(\omega)U(\omega)$$

Nous avons :

$$C^*(\omega) = \frac{A}{d} \{ \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \}$$

Avec d : épaisseur du matériau, A : surface de contact, $\epsilon'(\omega)$ et $\epsilon''(\omega)$ sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité complexe ϵ^* .

Le facteur de perte est déduit par

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

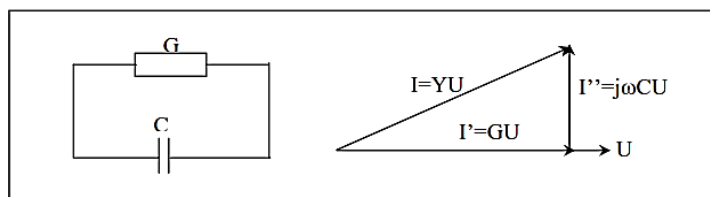


Figure A.8 : Modèle élémentaire d'un isolant avec sa représentation vectorielle

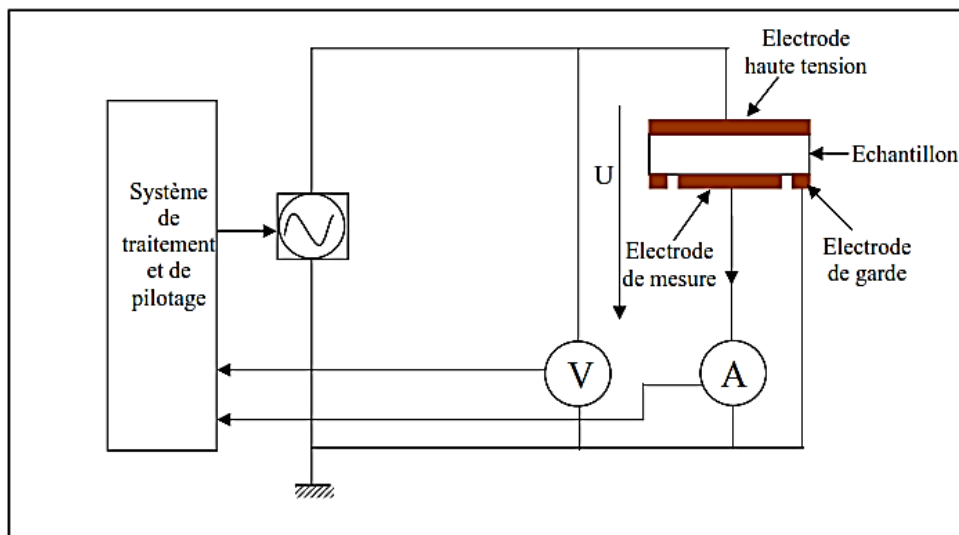


Figure A.9 : Principe de la mesure de spectroscopie diélectrique

Annexe 4

Tableau A.3. Résultats EDX des graines de dattes

Elément	Zone 1					Zone 2					Zone3					Zone 4					Zone 5				
	ma ss %	Atom %	Sigm a	Ne t	K ratio Line	mass %	At om %	Sig ma	Net	K ratio Line	mass%	Atom%	Sigm a	Net	K ratio Line	mass%	Atom%	Sigm a	Net	K ratio Line	mass %	Atom%	Sigm a	Net	K ratio Line
C*	58.72	65.57	0.03	134687	0.1104328 K	60.03	66.79	0.03	122305	0.1002810 K	56.64	63.94	0.03	131360	0.1077047 K	62.61	69.71	0.08	24751	0.0202942 K	59.86	67.37	0.09	17714	0.0145239 K
O*	39.64	33.22	0.13	38504	0.1072154 K	38.36	32.04	0.14	31669	0.0881830 K	38.82	32.90	0.13	43228	0.1203716 K	33.35	27.88	0.32	5088	0.0141689 K	36.01	30.42	0.36	4680	0.0130307 K
N*	1.03	0.99	0.01	2596	0.0285412 K	0.99	0.94	0.01	2166	0.0238138 K	2.41	2.33	0.02	5845	0.0642748 K	1.56	1.49	0.04	581	0.0063862 K	1.28	1.24	0.04	388	0.0042634 K
Na*						0.00	0.00	0.02	4	0.0000052 K						0.06	0.04	0.06	49	0.0000728 K	0.06	0.04	0.06	40	0.0000590 K
Si*	0.03	0.01	0.01	318	0.0003184 K	0.00	0.00	0.01	29	0.0000286 K	0.05	0.02	0.01	612	0.0006118 K	0.02	0.01	0.05	45	0.0000450 K					
P*	0.06	0.03	0.01	614	0.0008467 K	0.08	0.03	0.01	644	0.0008887 K	0.81	0.36	0.02	8636	0.0119127 K	0.48	0.21	0.04	818	0.0011278 K	0.46	0.20	0.06	612	0.0008448 K
S*	0.06	0.03	0.01	710	0.0008567 K	0.05	0.02	0.01	468	0.0005654 K	0.25	0.10	0.01	3083	0.0037220 K	0.20	0.08	0.04	397	0.0004795 K	0.17	0.07	0.05	267	0.0003219 K
Cl*	0.09	0.03	0.01	1031	0.0013622 K	0.08	0.03	0.01	752	0.0009936 K						0.06	0.02	0.04	113	0.0001492 K	0.35	0.13	0.05	544	0.0007194 K
K*	0.28	0.10	0.01	2734	0.0042318 K	0.39	0.13	0.01	3335	0.0051631 K	0.90	0.31	0.02	9724	0.0150527 K	1.66	0.57	0.07	2847	0.0044071 K	1.04	0.36	0.08	1410	0.0021832 K
Mn*	0.05	0.01	0.01	198	0.0006113 K	0.02	0.00	0.02	63	0.0001950 K											0.15	0.04	0.10	88	0.0002721 K
Fe*						0.01	0.00	0.02	43	0.0001536 K	0.02	0.01	0.01	84	0.0002998 K						0.27	0.06	0.09	136	0.0004855 K
Zn*	0.03	0.01	0.03	63	0.0004317 K	-	-				0.10	0.02	0.03	205	0.0014043 K						0.35	0.07	0.17	89	0.0006114 K
Total	100.00	100.00				100.00	100.00				100.00	100.00				100.00	100.00				100.00	100.00			

Annexe 5

Tableau A.4 : Quantification EDX des GD traitées thermiquement

Elément	GD233, Zone 1					GD400, Zone 1					GD400, Zone 1				
	mass%	Atom %	Sigma	Net	K ratio Line	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio Line	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio Line
C*	60.95	67.57	0.03	153896	0.126 K	74.36	79.64	0.04	134104	0.1099 K	70.85	77.41	0.04	119885	0.098 K
O*	37.71	31.39	0.13	37610	0.105	23.58	18.96	0.15	11943	0.033 K	23.80	19.52	0.15	14004	0.038 K
N*	0.94	0.90	0.01	615	0.029 K	1.21	1.11	0.01	2291	0.025 K	1.80	1.69	0.02	3027	0.033 K
Na*	-	-	-	-	-	0.08	0.05	0.02	279	0.0004 K	0.11	0.06	0.03	433	0.0006 K
Si*	0.03	0.02	0.01	392	0.0003 K	0.03	0.02	0.01	272	0.0002 K	0.00	0.00	0.01	40	0.00003
P*	0.03	0.01	0.01	301	0.0004 K	0.15	0.06	0.01	1059	0.001 K	1.83	0.78	0.02	14466	0.019 K
S*	0.03	0.01	0.01	372	0.0004 K	0.06	0.02	0.01	486	0.0005 K	0.12	0.05	0.01	1095	0.001 K
Cl*	0.06	0.02	0.01	773	0.001 K	0.06	0.02	0.01	477	0.0006 K	0.14	0.02	0.01	1216	0.001 K
K*	0.21	0.07	0.01	2218	0.003	0.29	0.10	0.01	2029	0.003 K	1.26	0.42	0.02	9862	0.015 K
Mn*	0.03	0.01	0.01	149	0.0004 K	0.03	0.01	0.01	80	0.0002K	-	-	-	-	-
Fe*	-	-	-	-	-	0.03	0.01	0.01	80	0.0002 K	0.04	0.01	0.02	111	0.0003 K
Zn*	-	-	-	-	-	0.14	0.03	0.03	181	0.001 K	0.05	0.01	0.03	65	0.0004 K
Total	100	100				100	100				100	100			

Annexe 6

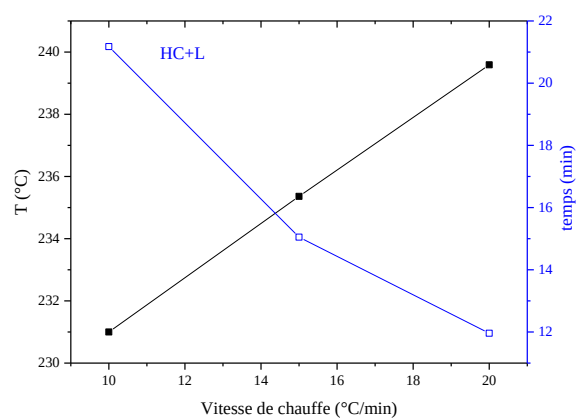


Figure A.10 : $T_{\max}$ et temps correspondant aux pics des hémicelluloses et de la lignine en fonction de la vitesse de chauffe

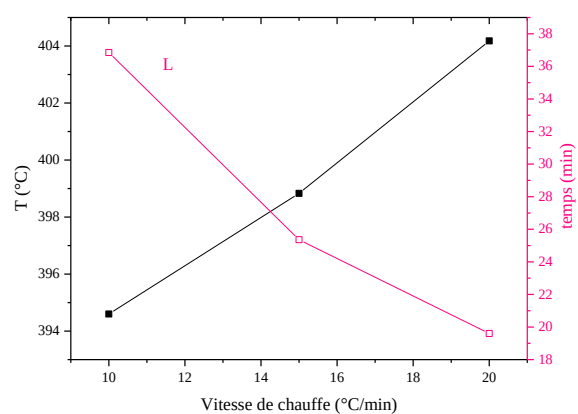


Figure A.11 : $T_{\max}$ et temps correspondant au pic de la lignine en fonction de la vitesse de chauffe

Annexe 7

Méthode de Runge Kutta :

Carl Runge (1856-1927) et Martin Kutta (1867-1944) ont proposé en 1895 de résoudre le problème de Cauchy. Les méthodes de Runge-Kutta présentent l'avantage d'avoir des ordres de plus en plus élevés tout en évitant le calcul des dérivées requises pour les méthodes de Taylor."

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial t} = g(y, t) \\ y(t=0) = y_0 \end{cases}$$

D'après la méthode de Runge-Kutta implicite à l'ordre 4, cette équation s'écrit :

$$Y^{K+1} = Y^K + \frac{\Delta t}{6} (K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4)$$

Avec :

$$\begin{aligned} K_1 &= g(Y^k, t_k) \\ K_2 &= g(Y^k + \frac{\Delta t}{6} K_1, t_k + \frac{\Delta t}{2}) \\ K_3 &= g(Y^k + \frac{\Delta t}{6} K_2, t_k + \frac{\Delta t}{2}) \\ K_4 &= g(Y^k + \Delta t K_3, t_k + \Delta t) \end{aligned}$$

La discrétise des équations par la méthode de Runge-Kutta implicite à l'ordre 4 devient :

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial t} = g(y, t) \\ y(t=0) = \alpha_0 \end{cases}$$

Avec :

$$f(\alpha, t) = ag(\alpha)e^{\frac{-E}{Rt}}$$

Or :

$$Y^{k+1} = Y^k + \frac{\Delta t}{6} (K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4)$$

Où:

$$\begin{aligned} K_1 &= g(\alpha^k, t_k) \\ K_2 &= g(\alpha^k + \frac{\Delta t}{6} K_1, t_k + \frac{\Delta t}{2}) \\ K_3 &= g(\alpha^k + \frac{\Delta t}{6} K_2, t_k + \frac{\Delta t}{2}) \\ K_4 &= g(\alpha^k + \Delta t K_3, t_k + \Delta t) \end{aligned}$$