

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITE de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



**Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie des procédés des matériaux**

Intitulé du mémoire

**Préparation de charbons actifs à partir de la  
biomasse et application comme support à l'argent  
dans la dépollution bactérienne**

**Présenté par :**

ELbasyouni Dounia

**Encadré par :**

Pr : N. Bouchenafa-Saib

Année universitaire 2018-2019

# REMERCIEMENTS

J'adresse de chaleureux remerciements à mon encadrant professeur N.

BOUCHENAFSA-SAIB, merci de me pousser de faire mon mieux

Je tiens à remercier les membres du jury monsieur Cheknan madame Chenouf madame et Benslama pour leur présence, pour leur lecture attentive et pour leur participation à l'évaluation de ce travail

Je remercie M. Boucheffa Youssef, professeur à l'Université de Bab Al-Zouar de m'avoir permis de lancer la première étape de ce projet dans leur laboratoire.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# Dédicaces

Chères maman et papa

Je me sens si honorée et bénie de vous avoir comme parents et je tiens à exprimer ma gratitude pour prendre soins de moi et votre soutien au fil des ans. Merci de m'avoir donné une forte passion pour l'apprentissage et d'avoir fait tout ce qui était en mon pouvoir pour me mettre sur la voie de la réussite. Je n'oublierai jamais les valeurs importantes que vous m'avez transmises, notamment la persévérance et l'honnêteté. Les mots ne peuvent pas décrire votre importance pour moi.

Malgré votre budget serré, vous ne vous êtes jamais plaint du coût de mes études. Je sais combien vous avez sacrifié pour moi. Aujourd'hui, je suis honoré d'être diplômé de génie des procédés des matériaux. Cet exploit n'aurait pas été possible sans votre soutien, à la fois émotionnel et financier.

Il n'y a pas de meilleur mot à utiliser aujourd'hui que "merci", Tatiana et Nedal. Vous m'avez fait le plus beau des cadeaux, une éducation, le meilleur héritage que les parents puissent transmettre à leur enfant. Merci beaucoup d'avoir cru en moi. Vous êtes les meilleurs parents au monde et je vous dois mon succès.

À mon frère Fadi, ma sœurs Amal et Sara, merci de faire partie de ma fondation. Pour tous les conseils et la force incroyable que vous m'avez fournis au cours des dernières années. Merci de me rendre joyeuse et de me faire sourire lorsque j'en ai le plus besoin et de me soutenir dans toutes les décisions que j'ai prises.

Tout mon amour,

## Résumé

Le présent travail met en évidence la haute efficacité des nanoparticules d'argent (Ag-NPs) chargées par charbon actif (AC) dans les activités antimicrobiennes pour la purification de l'eau. Les nanoparticules d'argent (Ag-NPs) ont été préparées par méthode chimique polyol de et méthode verte par l'extrait des feuilles du thé. Le nitrate d'argent a été utilisé comme précurseur du métal. La formation de nanoparticules d'argent a été contrôlée par spectroscopie UV-Vis le charbon actif (AC) ont été chargées de nanoparticules d'argent par imprégnation de charbon actif dans des solutions de de nanoparticules d'argent. Les nanoparticules d'argent-charbon actif résultants ont été caractérisées par diffraction des rayons X (XRD), Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), Microscopie électronique à balayage (MEB) et l'activité antibactérienne du catalyseur (nanoparticules d'argent-charbon actif) synthétisé sur les colonies de *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*. Les résultats reflètent la haute efficacité des Ag-NPs préparés chargées par charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes pour la désinfection de l'eau à partir de micro-organismes dans un court temps (maximum de 5 minutes). Les nouveaux catalyseurs préparés se sont révélés efficaces pour ramener à zéro le nombre bactérien un faible coût et l'efficacité d'interdire la croissance de l'*E. Coli* et de *Pseudomonas aeruginosa*. Ces matériaux devraient avoir de vastes applications pour la désinfection de l'eau potable.

**Le Mots clés** :charbon actif – nanoparticules d'argent – catalyseur – noyaux de dattes - *Escherichia coli* - *Pseudomonas aeruginosa* – eau - activité antimicrobienne

## **summary**

This work highlights the high efficacy of silver nanoparticles (Ag-NPs) coated with activated carbon (AC) in antimicrobial activities for water purification. Silver nanoparticles (Ag-NPs) were prepared by chemical polyol method and green method by extracting tea leaves. Silver nitrate was used as a precursor to the metal. The formation of silver nanoparticles was controlled by UV-Vis spectroscopy. The activated carbon (AC) was coated with silver nanoparticles by impregnation of AC in NPA solutions. The resulting Ag-NPs/ACs were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Antimicrobial sensitivity of synthesized Ag-NPs/AC was studied against *E. coli* and *Pseudomonas aeruginosa*. The results reflect the high efficacy of prepared Ag-NPs coated on ACs prepared by date's nuclei for disinfecting water from microorganisms in a short period of time (maximum 5 minutes). Ag-NPs coated on CA powders have proven effective in reducing the bacterial count to zero at a low cost and the effectiveness of prohibiting the growth of *E. coli* and *pseudomo*, these materials should have wide applications for drinking water disinfection.

**Keywords :** activated carbon - silver nanoparticles - catalyst - date nuclei - *Escherichia coli* - *Pseudomonas aeruginosa* - water - antimicrobial activity

## تلخيص

يسلط هذا العمل الضوء على الفعالية العالية للجسيمات النانوية الفضية (Ag-NPs) المطلية بالكربون المنشط (AC) في نشاط مضادات الميكروبات لتنقية المياه. تم تحضير الجسيمات النانوية الفضية (Ag-NPs) بواسطة طريقة كيميائية والطريقة الخضراء عن طريق استخراج أوراق الشاي. تم استخدام نترات الفضة كمقدمة للمعادن. وقد تم التحكم في تكوين جسيمات الفضة النانوية بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية. كان الكربون المنشط (AC) مطليًا بالجسيمات النانوية الفضية عن طريق تشريب الكربون المنشط في محاليل نانوية للفضة. تميزت Ag-NPs / ACs الناتجة ببيود الأشعة السينية (XRD). تمت دراسة تحليل فورييه للتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، المسح المجهر الإلكتروني (SEM) وحساسية مضادات الميكروبات من Ag-NPs / AC المصطنعة ضد *E. coli* و *Pseudomonas aeruginosa*. النتائج الفعالية العالية للأجسام النانوية المحضرة المغلفة على الكربون المنشط الذي بدوره أيضا تم تحضيره مخبريا بواسطة نوى التمر لتطهير المياه من الكائنات الحية الدقيقة في فترة زمنية قصيرة (بعد أقصى 5 دقائق). أثبتت المحفزات المتحصل عليها المطلية بالكربون فعاليتها في تقليل عدد البكتيريا إلى الصفر بتكلفة منخفضة وفعالية حذر نمو *E. coli* و *Pseudomonas aeruginosa*، يجب أن يكون لهذه المواد تطبيقات واسعة لتطهير مياه الشرب.

**الكلمات المفتاحية:** الكربون المنشط – الجزيئات النانوية للفضة- المحفزات – نوى التمر – البكتيريا – المياه –

مضادات البكتيريا

## Liste des abréviations

ND	Noyaux des dattes
CAC	Charbon actif commercial
CAD2	Charbon actif des noyaux de dattes du diamètre 200 $\mu$ m
CAD5	Charbon actif des noyaux de dattes du diamètre 500 $\mu$ m
NP-Ag	Nanoparticule d'argent
NPAg-CA	Le catalyseur nanoparticule d'argent-charbon actif
CCC	Nanoparticule d'argent chargées par charbon actif commercial par la synthèse chimique
CDC2	Nanoparticule d'argent chargées par charbon actif des noyaux de dattes du diamètre 200 $\mu$ m par la synthèse chimique
CDC5	Nanoparticule d'argent chargées par charbon actif des noyaux de dattes du diamètre 500 $\mu$ m par la synthèse chimique
CCV5	Nanoparticule d'argent chargées par charbon actif commercial à 5% par la synthèse verte
C2V5	Nanoparticule d'argent chargées par charbon actif des noyaux de dattes du diamètre 200 $\mu$ m à 5% par la synthèse verte

C5V5	Nanoparticule d'argent chargées par charbon actif des noyaux de dattes du diamètre 500µm à 5% par la synthèse verte
CCV2	Nanoparticule d'argent chargées par charbon actif commercial à 2% par la synthèse verte
C2V2	Nanoparticule d'argent chargées par charbon actif des noyaux de dattes du diamètre 200µm à 2% par la synthèse verte
C5V2	Nanoparticule d'argent chargées par charbon actif des noyaux de dattes du diamètre 500µm à 2% par la synthèse verte
AGN	la solution aqueuse des nanoparticules d'argent
PVP	le polyvinylpyrrolidone
ETH	Ethanol
EX	Extrait du thé
E.Coli	Escherichia coli
Pseudo	Pseudomonas aeruginosaa

## Liste des tableaux

- Tableau I.1 :** l'évolution du patrimoine phoenicole algérien
- Tableau I.2:** Les dix principaux producteurs des dattes (FAO statistiques)
- Tableau IV.1 :** les valeurs moyennes des compositions de datte
- Tableau IV.2 :** Valeurs moyennes des constituants chimiques des noyaux de dattes (Mech-Degla).
- Tableau IV.3 :** Conditions de préparation du charbon actif
- Tableau IV.4 :** Présentation les valeurs du Burn-off pour le charbon active préparé
- Tableau IV.5 :** Présentation les valeurs du point de charge nulle
- Tableau IV.6 :** Caractéristique chimique de la surface des charbons actifs
- Tableau IV.7 :** Propriétés texturales du charbon actif préparé CAD2
- Tableau IV.8 :** Propriétés texturales du charbon actif préparé CAD
- Tableau IV.9 :** Présentation les tailles cristallite du CDC2
- Tableau IV.10 :** Présentation les tailles cristallite du CCC
- Tableau IV.11 :** Présentation les tailles cristallite du C2V5
- Tableau IV.12 :** Présentation les tailles cristallite du CCV2
- Tableau IV.13 :** l'activité antibactérienne contre E. coli et Pseudomonas aeruginosa des charbons actifs
- Tableau IV.14 :** l'activité antibactérienne contre E. coli Pseudodu NPAg-CA par la synthèse chimique 5%
- Tableau IV.15 :** l'activité antibactérienne contre E. coli Pseudodu NPAg-CA par la synthèse chimique et verte
- Tableau IV.16 :** l'activité antibactérienne contre E. coli Pseudodu NPAg-CA des agents stabilisants utilisés lors de la synthèse des nanoparticules d'argent

## Liste des figures

- Figure I.1 :** Représentations d'une feuille (a) et d'une microstructure de charbon actif (b)
- Figure I.2 :** les formes de charbon actif
- Figure II.1 :** Les dix principaux producteurs des dattes
- Figure II.1 :** Répartition du volume d'eau douce sur Terre
- Figure II.2 :** Le diagramme montre les devers usagés de l'eau pour certaines catégories.
- Figure II.3 :** le diagramme montre les dévers étapes pour obtenir la poudre des noyaux de dattes
- Figure III.1 :** Représentation des différents types d'isothermes d'adsorption et de désorption des systèmes gaz-solides
- Figure IV.1 :** les valeurs moyennes des compositions de datte
- Figure IV.2 :** Les noyaux extraits des dattes.
- Figure IV.3 :** la spectrométrie FT-IR des noyaux de dattes
- Figure IV.4 :** charbon actif des noyaux séché et broyé
- Figure IV.5 :** Les résultats de titrage de Boehm
- Figure IV.6 :** Présentation d'isotherme d'adsorption et de désorption du Charbon Actif
- Figure IV.7 :** Transformée de l'équation de BET du charbon actif CAD2
- Figure IV.8 :** la spectrométrie FT-IR de charbon actif préparé (a) et commercial (b)
- Figure V.9 :** la préparation de la solution aqueuse des nanoparticules d'argent
- Figure V.10 :** la spectrométrie FT-IR de la solution aqueuse des nanoparticules d'argent
- Figure V.11 :** la préparation d'extrait des feuilles du thé
- Figure V.12 :** la spectrométrie FT-IR de l'extrait des feuilles du thé
- Figure V.13 :** les nanoparticules d'argent avant (a) l'exposition à la lumière de soleil et après (b).

- Figure v.14 :** l'effet de la lumière de soleil sur la couleur de la solution d'Ag
- Figure V.15 :** (a) UV-vis lors de la formation de nanoparticules d'argent avec différentes molarité de nitrate d'argent. (b) l'intensité d'absorption par rapport à la concentration en AgNO<sub>3</sub>.
- Figure V.16 :** (a) UV-vis lors de la formation de nanoparticules d'argent avec différents rapport des extraits des feuilles du thé.(b) l'intensité d'absorption en fonction du rapport d'extraction des feuille du thé
- Figure V.17 :** (a)UV-vis lors de la formation de nanoparticules d'argent avec différents temps de l'exposition au soleil. (b) l'intensité d'absorption en fonction du temps de réaction.
- Figure V.18 :** la spectrométrie FT-IR du charbon actif commercial (a) et du charbon actif préparé (b) de synthèse verte
- Figure V.19 :** la spectrométrie FT-IR du charbon actif et commercial (a) et du charbon actif préparé (b) de synthèse chimique
- Figure V.20 :** Diffractogramme de charbon actif et nanoparticules-charbon actif. Pour la préparation de catalyseur.
- Figure V.21 :** Photo de microscopie électronique à balayage des charbons actifs commercial (a) et préparé (b)
- Figure V.22 :** Différentes tailles et formes du charbon actif commercial (a,b) et du charbon actif des noyaux de dattes (c)
- Figure V.23 :** Photo de microscopie électronique à balayage sur le catalyseur nanoparticules d'argent chargé par charbon actif des noyaux de dattes du 200  $\mu\text{m}$
- Figure V.24 :** Photo de microscopie électronique à balayage du charbon actif préparé
- Figure V.25 :** Analyse qualitative du charbon actif des noyaux de dattes par le M.E.B
- Figure V.26 :** Photo de microscopie électronique à balayage du charbon actif commercial
- Figure V. 27 :** Analyse qualitative de charbon actif commercial par le M.E.B
- Figure V.28 :** Témoin négatif montrant une croissance normale d'E. Coli (a) et Pseudomonas aeruginosa (b)

- Figure V.29 :** l'activité antibactérienne contre *E. coli* des charbons actifs
- Figure V.30 :** l'activité antibactérienne contre et *Pseudomonas aeruginosa* des charbons actifs
- Figure V.31 :** l'activité antibactérienne contre *E. coli* du NPAg-CA par la synthèse chimique 5%
- Figure V.32 :** l'activité antibactérienne contre *Pseudomonas aeruginosa* du NPAg-CA par la synthèse chimique 5%
- Figure V.33 :** l'activité antibactérienne contre *E. coli* du NPAg-CA par la synthèse verte à 5%
- Figure V.34 :** l'activité antibactérienne contre *Pseudomonas aeruginosa* du NPAg-CA par la synthèse verte à 5%
- Figure IV.35 :** activité antibactérienne des différents matériaux pour *Escherichia coli*
- Figure IV.36 :** activité antibactérienne des différents matériaux pour *Pseudomonas aeruginosa*

# Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

**Introduction générale** 01

## CHAPITRE I : Généralité sur le charbon actif

I.1. Fabrication du charbon actif 03

I.1.1. préambule 03

I.1.2. Historique 03

I.1.3. Le Charbon Actif 04

I.1.3.1. Structure du charbon actif 04

I.1.3.2. Les fonctions de surface 05

I.1.4. Procèdes de fabrication du charbon actif 05

I.1.4.1. Carbonisation 06

I.1.4.2. L'activation 06

I.1.5. Les forme de Charbon Actif disponibles 07

I.1.6. L'origine des charbons actifs 08

I.1.6.1. Charbon actif d'origine minérale 08

I.1.6.2. Charbon actif du noir animal 08

I.1.6.3. Charbon actif d'origine végétale 09

I.2. La biomasse des noyaux de dattes 09

I.2.1. Introduction 09

I.2.2. Evolution du Patrimoine Phoenicicole de la daïra de Tolga 10

I.2.3. La Production des dattes dans la daïra de Tolga 10

I.2.4. Définition de la biomasse 10

I.2.5. Le palmier dattier 11

I.2.5.1. Exigences écologiques du palmier dattier 11

I.2.5.2. Répartition géographique et production du palmier dattier 12

I.2.6. Les dattes 13

I.2.6.1. Introduction 13

I.2.6.2. L'utilisation des noyaux de datte 13

I.3. Applications industrielles du charbon actif 15

I.3.1. Charbon actif utilisé dans l'adsorption	16
I.3.2. Charbon actif utilisé dans l'industrie catalytique	16
I.3.2.1. Support catalytique	16
I.3.2.2. Catalyseur	16

## **CHAPITRE II : Nanoparticules d'argent**

II.1. Introduction	17
II.2. les catalyseurs	17
II.2.1. Introduction	17
II.2.2. La catalyse	17
II.2.3. Le catalyseur	17
II.2.4. Déroulement d'une réaction de catalyse hétérogène	18
II.2.5. Classification des catalyseurs	18
II.3. Nanoparticules d'argent	19
II.3.1. Les nanoparticules d'argent : bénéfiques et risques	19
II.3.2. Prévention des infections dans le domaine biomédical	19
II.3.3. Applications dans le domaine agro-alimentaire et le traitement de l'eau	19
II.3.4. Autres applications, hygiène et désinfection	20
II.3.5. Risques liés à l'utilisation de nanoparticules d'argent	20
II.4. L'activité antibactérienne	21
II.4.1. Les propriétés microbiennes des nanoparticules d'argent	21
II.5. Elaboration et caractérisation de nanoparticules d'argent	22
II.5.1. Introduction	22
II.5.2. Synthèse chimique	22
II.5.3. Synthèse verte	23
II.6. La pollution microbienne	24
II.6.1. Introduction	24
II.6.2. Pollution en eau	25

## **CHAPITRE III : Procédures expérimentales**

III.1. Fabrication et application du charbon actif à partir des noyaux des dattes	28
-----------------------------------------------------------------------------------	----

III.1.1. Introduction	28
III.1.2. Préparation les noyaux de dattes	28
III.1.2.1. Les rendements des dattes MechDegla	28
III.1.2.2. Matière première	28
III.1.2.3. Matériels utilisés	29
II.1.3. Préparation du charbon actif	29
III.1.3.1. Charbon actif élaboré à partir de noyaux de dattes	29
III.1.3.4. Charbon actif commercial	30
III.1.4. Caractérisation de la poudre de noyaux de dattes	30
III.1.4.1. Granulométrie	30
III.1.4.2. Mesure du taux d'humidité	30
III.1.4.3. Détermination de la teneur en matière grasse	31
III.1.4.3.1. Principe de la méthode d'extraction à chaud (Soxhlet)	31
III.1.5. Caractérisation du charbon actif	32
III.1.5.1. La surface spécifique par modèle BET	32
III.1.5.2. Le degré d'activation « burn-off »	35
III.1.5.3. Le point de charge nulle (pHpzc)	36
III.1.5.4. Détermination des fonctions de surface (Méthode de Boehm)	36
III.2. Synthèse chimique de nanoparticules d'argent par la méthode polyol avec chauffage à reflux	38
III.2.1. Matériaux et méthodologie	38
III.2.2. Méthodes d'analyse	39
III.3. Synthèse verte de nanoparticules d'argent en utilisant les feuilles de thé noir	39
III.3.1. Préparation de l'extrait de feuilles de thé noir usagées	39
III.3.2. Synthèse de nanoparticules d'argent	39
III.3.3. Effet de la concentration de nitrate d'argent sur la synthèse des AgNPs	40
III.3.4. Effet du rapport d'extraction des feuilles du thé noir sur la synthèse des AgNPs	40
III.3.5. Effet de l'exposition au soleil sur la synthèse des AgNPs.	40
III.3.6. Effet de la température sur la synthèse des AgNPs	40

III.3.7. Méthodes d'analyse	40
III.3.7.1. Absorption UV-Visible	40
III.3.7.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	41
III.4. Synthèse de nanoparticules d'argent chargées avec charbon active et sa caractérisation	41
III.4.1. Introduction	41
III.4.2. Synthèse de nanoparticules d'argent chargées avec carbone active	41
III.4.3. Caractérisation de charbon actif chargé en nanoparticules d'argent	42
III.4.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	42
III.4.3.2. Mesure de diffraction des rayons X (DRX)	42
III.4.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	42
III.5. L'activité antimicrobienne	43
III.5.1. Étude des propriétés antibactériennes des dispersions de nanoparticules d'argent	43
III.5.1.1. Choix des bactéries	43
III.5.1.2. Protocoles expérimental	43
1. L'étude quantitative antibactérienne de nanoparticules d'argent-charbon actif	44
2. L'étude quantitative antibactérienne de nanoparticules d'argent-charbon actif	44

## **CHAPITRE IV : Résultats et discussion**

IV.1 Introduction	45
IV.2. Noyaux de dattes	45
IV.2.1. Le rendement	45
IV.2.2. La préparation de noyaux de dattes	46
IV.2.3. Caractérisation de la poudre des noyaux de dattes	47
IV.2.3.1. Granulométrie	47
IV.2.3.2. Taux d'humidité et de la teneur en matière grasse	47
IV.2.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	48
IV.3. Charbon actif	50
IV.3.1. La préparation du charbon actif	50
IV.3.2. Caractérisations du charbon actif	51
IV.3.2.1. Le degré d'activation « burn-off »	51

IV.3.2.2. Le point de charge nulle (pHpzc)	51
IV.3.2.3. Détermination des fonctions de surface (Méthode de Boehm)	52
IV.3.2.4. Surface spécifique par le modèle de BET	53
IV.3.2.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	55
IV.4. Synthèse des nanoparticules d'argent	56
IV.4.1. La méthode polyol	56
IV.4.1.1. Méthodes d'analyse	57
IV.4.2. La méthode verte	58
IV.4.2.1. Méthodes d'analyse	59
V.4.2.1. Préparation de la solution de nitrate d'argent	60
V.4.2.2. Synthèse de nanoparticules d'argent	60
IV.4.2.3. Effet de la concentration de nitrate d'argent sur la synthèse des nanoparticules d'argent	61
IV.4.2.5. Effet du rapport des extraits des feuilles du thé sur la synthèse des AgNPs	62
IV.4.2.5. L'effet de l'exposition au soleil sur la synthèse des AgNPs	63
IV.5. Nanoparticules d'argent chargé par charbon actif	64
IV.5.1. Techniques d'étudier les nanoparticules d'argent chargés par charbon actif	65
IV.5.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	65
IV.5.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)	68
IV.5.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	71
1. Analyse qualitative du charbon actif des noyaux de dattes	74
2. Analyse qualitative du charbon actif commercial	75
IV.6. L'activité antibactérienne	76
IV.6.1. L'étude qualitative antibactérienne de l'AgAC	76
IV.6.2. L'étude quantitative antibactérienne de l'AgAC	81
<b>Conclusion générale</b>	<b>83</b>
Bibliographie	
Annexes	

*L'eau parle sans cesse et jamais ne se répète.*

*Octavio Paz*

*L'imagination est plus importante que le savoir.*

*Albert Einstein*

## Introduction générale

Ces dernières années, il y a un intérêt particulier pour la préparation des charbons actifs, utilisant comme matière première des sous-produits agricoles en raison de l'intérêt croissant pour la production de celui-ci à bas prix à partir de sources renouvelables. Les fabricants ont trouvé des applications dans la production de charbons actifs. Ces derniers sont utilisés à leurs tours dans les filières de traitement des eaux, purification de produits, adsorption de gaz

En ce qui concerne le précurseur de biomasse, il est considéré comme une ressource naturelle renouvelable qui peut être convertie en matières premières et en énergie utile.

Et au même temps, Il y'a un intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement des déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines, a suscité l'attention des industriels à trouver les moyens techniques pour réduire sinon valoriser ces déchets.

Dans le but de valoriser les matériaux locaux en charbon actif, nous avons utilisé comme précurseur les noyaux de dattes provenant d'une usine de pâtes à dattes du sud Algérien de la localité de Tolga.

La préparation des charbons actifs à l'aide des noyaux des dattes s'effectue en deux étapes : (i) pyrolyse du précurseur brut pour éliminer les matières volatiles et (ii) activation des matières carbonisées par traitement d'activation physique ou chimique.

Dans le cas de l'étude de la préparation des charbons actifs par activation chimique, la réaction est réalisée en utilisant un agent activant tel que l'acide phosphorique, et la carbonisation et l'activation se font généralement en une seule étape. Enfin, l'activation chimique présente plusieurs avantages par rapport à l'activation physique, tels qu'un rendement plus élevé, un temps d'activation plus court et, en général, une température d'activation plus basse avec un développement plus important de porosité.

Une nanoparticule est une particule microscopique ayant au moins une dimension inférieure à 100 nm. La recherche sur les nanoparticules est actuellement un domaine de recherche scientifique passionné en raison de la grande variété d'applications potentielles dans les domaines biomédical, optique et électronique.

À ce jour, les nanoparticules métalliques sont principalement préparées à partir de métaux Nobel (Ag, Pt, Au et Pd). L'utilisation des nanoparticules métalliques dans le domaine de la catalyse, de l'identification des troubles biologiques et des dispositifs d'exposition a mis au jour de nombreuses découvertes importantes.

Parmi les métaux Nobel, l'argent (Ag) est le métal de préférence dans le domaine des systèmes biologiques, organismes vivants et médecine .Il existe diverses méthodes pour la formation des nanoparticules. Dans quelles méthodes biologiques sont considérées comme sûres et économiquement et aussi la méthode chimique « polyol avec chauffage »

Un charbon actif à activité antibactérienne peut être obtenu par imprégnation avec les nanoparticules d'argent. Il existe plusieurs façons de produire des nanoparticules d'argent.

L'argent est reconnu depuis longtemps comme ayant un effet inhibiteur sur les microbes présents dans l'environnement médical et dans l'environnement aussi dans les procédés industriels, simplement l'argent présente des propriétés physiques, chimiques et biologiques remarquablement inhabituelles.

Ce travail est structuré en quatre chapitres :

- ❖ Dans le chapitre I, est présentée une synthèse bibliographique plus au moins riche et actualisée relative aux charbons actifs et la biomasse, ainsi que leurs applications
- ❖ Le chapitre II présente les nanoparticules d'argent et leur élaboration par les deux méthodes soit verte ou chimique
- ❖ Le chapitre III présente les protocoles de préparation et caractérisations physico-chimiques des matériaux employés.

La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation de la procédure expérimentale utilisée pour prépare les nanoparticules d'argent et leur application dans le domaine de La pollution microbienne

- ❖ Le chapitre IV est consacré à la présentation et la discussion de différentes caractérisations de nos matériaux et les résultats obtenus relatifs à l'application de ces matériaux dans le domaine de pollution microbienne.

Enfin, ce mémoire s'achève par une conclusion générale et des recommandations à entreprendre pour la suite de ce travail.

## I.1. Fabrication du charbon actif

### I.1.1. préambule

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de  $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [1].

La qualité du charbon actif est considérablement influencée par le précurseur de départ et les différents traitements effectués. Les études et revues portant sur la préparation de charbons actifs montrent ainsi une forte disparité des surfaces spécifiques et volumes poreux [2,3]

### I.1.2. Historique

L'adsorption sur des charbons poreux a été décrite pour la première fois en 1550 avant J.C. sur papyrus égyptien puis plus tard par Hippocrate, principalement à des fins médicales.

Mais ce n'est que plus tard que l'on voit apparaître les précurseurs des matériaux carbonés adsorbants. Ainsi, au 18<sup>ème</sup> siècle, ces derniers obtenus à partir de bois et d'os sont utilisés pour purifier des liquides par filtration ou sédimentation.

Au début du 19<sup>ème</sup> siècle, la capacité de décoloration des os calcinés a été découverte et rapidement mise en application dans l'industrie du raffinage du sucre en Angleterre.

Cependant, la calcination des os produit principalement du phosphate de calcium et un petit pourcentage de carbone, ce qui limita son utilisation au raffinage du sucre. Mais le terme « Adsorption » a pour la première fois été utilisé en 1881 par Kayser pour décrire la capacité des cendres de bois à capter des vapeurs d'ammoniac [4].

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle les méthodes de fabrication s'améliorent et certains procédés sont mis au point pour augmenter les performances de ces matériaux. Cette révolution ayant comme point de départ les travaux d'Ostrejko [5], qui a découvert les deux méthodes de base de la production de charbon actif à savoir l'activation chimique et l'activation physique. En Europe les premiers produits commerciaux ont été fabriqués en 1909 à partir de bois sous le nom d'Eponite et en 1911 à partir de tourbe pour le Norit. Aux Etats-

Unis, WestvacoCorp. ont utilisé en 1913 un sous-produit du processus de fabrication du papier pour obtenir un charbon actif sous le nom de Filtchar [6]

### I.1.3. Le Charbon Actif

Le Charbon Actif (CA) peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [7]. Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. On peut également citer comme exemples de précurseurs, encore à l'étude, les résidus de la fabrication du café [8] ou les boues activées [9]. Le CA est donc un matériau peu coûteux.

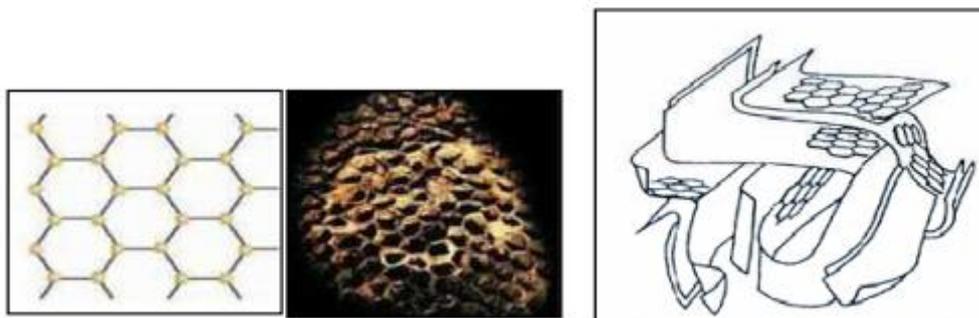
Composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de  $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés [10]

De plus, l'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [11].

Ces matières premières sont transformées en CA au moyen de deux étapes : la carbonisation et l'activation.

#### I.1.3.1. Structure du charbon actif

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuilles de carbone appelées graphène. Ce dernier a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille. Le nuage d'électrons  $\pi$  délocalisés sur ces cycles aromatique se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont de la grande surface des charbons actifs (figures a,b) [12].



**Figure I.1 : Représentations d'une feuille (a) et d'une microstructure de charbon actif (b) [13].**

**I.1.3.2. Les fonctions de surface :**

L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S....) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines.....) situés aux extrémités des unités polyaromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels nommés aussi sites actifs déterminent l'affinité (l'activité) de charbon actif vis-à-vis du solvant et les molécules en solution [14].

Les groupements oxygénés sont formés quand le charbon actif est traité avec des agents oxydants (activation). Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basique ou neutre [15].

**a. Caractère acide d'un charbon actif :**

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), carbonyles (Ar-C=O). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles [16-17]. Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse [18-19].

**b. caractère basique d'un charbon actif :**

Pour certains charbons, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons encore incertaines. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons, des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygènes de type hétérocycles (pyrone ou chromene).

Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de Lewis en acceptant des protons [20]. D'après d'autres auteurs, il semblerait que le caractère basique de certains charbons serait dû à la chimisorption du dioxygène sur la surface formant alors un peroxyde  $O_2^{-2}$ . Les peroxydes en surface constituent ainsi des sites actifs basiques [21].

**I.1.4. Procèdes de fabrication du charbon actif**

Le principe de fabrication des charbons actifs réside dans l'obtention d'une matrice carbonée poreuse à partir de matériaux organiques contenant initialement du carbone.

Selon les conditions opératoires, on prépare industriellement de nombreuses variétés de charbons actifs. Les textures poreuses obtenues sont très différentes et chacun d'elles est adaptée à un type particulier d'utilisation [22]. Ainsi, les charbons destinés à adsorber des liquides doivent avoir une distribution de pores plus larges alors qu'un réseau très développé de microscopes est souhaité pour l'adsorption en phase gazeuse.

Les procédés généralement utilisés pour la préparation de charbons actifs se répartissent en deux groupes après la carbonisation : l'activation physique et l'activation chimique.

Généralement on applique la carbonisation au même temps avec l'activation chimique

### **I.1.4.1. Carbonisation**

La carbonisation transforme le composé de départ en matériau carboné par décomposition thermique (les espèces autres que le carbone sont éliminées) Cette étape s'effectue à haute température sous un courant continu de gaz inerte.

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. Cette étape sert à éliminer, par pyrolyse [23], les espèces autres que le carbone, notamment l'hydrogène, l'oxygène, des traces de sulfure ou d'azote sous forme de produit volatil [24, 25].

Le produit obtenu par pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employée comme adsorbant sans une activation supplémentaire. Les atomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces derniers donnent naissance à une porosité primaire de produit carbonisé [26].

### **I.1.4.2. L'activation**

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume poreux en élargissant le diamètre des pores créés lors de la carbonisation. L'activation sert à accroître de nombre de sites actifs nécessaires à l'adsorption [24], elle supprime les structures carbonées désorganisées,

Les procédés généralement utilisés pour la préparation de charbons actifs se répartissent en deux groupes : l'activation physique et l'activation chimique.

#### **1. Activation physique :**

Elle consiste à carboniser le produit de départ à le gazéifier partiellement en atmosphère oxydante. Les agents activant les plus souvent employés sont la vapeur d'eau, le

dioxyde de carbone et l'oxygène. La température est de l'ordre de 1000 °C. Pendant la gazéification, la porosité du carbone croît et la distribution des pores a tendance à s'élargir [27].

## 2. L'activation chimique :

Elle utilise des réactifs solides ou liquides, cette activation désigne la carbonisation du précurseur en présence de réactifs tels que  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ , KOH, ....etc. par ce procédé d'activation, la structure du carbone est différente de celle obtenue par carbonisation directe mais ce dernier va contenir des impuretés minérales [28], qui vont pouvoir catalyser ou inhiber la réaction de gazéification.

De nombreux travaux ont été réalisés, dans le but de suivre le changement de porosité des carbones, par la seule étape d'activation « chimique » en présence des substances précédemment citées. Un lavage approprié des carbonisats doit toujours se faire en fin de réaction [29],

La synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études [30,31]

L'avantage de l'activation chimique est d'opérer à de faible température de pyrolyse et un coût d'activation moindre. Des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique sont préparés par des biomasses végétales en utilisant comme agent activant chimiques l'acide phosphorique [30,32-35]

A la différence de l'activation chimique, l'activation physique requiert souvent des températures plus élevées. C'est un processus dans lequel le produit carbonisé développe une structure poreuse de dimensions moléculaires et une surface spécifique étendue dans une gamme de températures de 800-1000 °C en présence de gaz oxydants tels que : les vapeurs d' $H_2O$ , le  $CO_2$  et l'air [36].

### I.1.5. Les formes de Charbon Actif disponibles

Les propriétés du charbon actif dépendent de différents facteurs :

Outre les caractéristiques des matières premières, d'autres facteurs propres aux procédés jouent un rôle important. Habituellement, on ajoute de la poudre de charbon actif au cours du processus, et après une certaine durée de contact, il est séparé du support par filtration ou dépôt. Les paramètres importants sont la durée de contact, le dosage, le dosage à un seul ou à plusieurs étages, la séparation du charbon actif ainsi que les mesures de sécurité existantes.

Les granulés de charbon actif sont principalement utilisés dans les lits filtrants a procédé continu. Les principaux paramètres sont la durée de contact, propriétés hydrodynamiques, durée de vie. Les équipements de remplissage et de vidage présents, ainsi que les mesures de sécurité prescrites. Les granulés de charbon actif peuvent être régénérés sur site ou réactivés hors site.



**Figure I.2** : les formes de charbon actif

### **I.1.6. L'origine des charbons actifs**

Les charbons actifs sont les plus anciens adsorbant fabriqués industriellement, ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone. On distingue trois types d'origine.

#### **I.1.6.1. Charbon actif d'origine minérale**

Les charbons minéraux ou charbons fossiles qui se sont formés par décomposition de débris végétaux en milieu anaérobie sous l'action prolongée de divers agents de nature biologique, chimique ou physique. On admet que ce long processus s'est effectué au cours des âges biologiques. [37]

#### **I.1.6.2. Charbon actif du noir animal**

Les charbons actifs du noir animal utilisés depuis plus de 150 ans en France pour la décoloration des vins et le raffinage du sucre. Le noir animal est obtenu par la carbonisation d'os en absence d'air, après avoir extrait la matière grasse par des solvants.

Le produit de la carbonisation, concassé puis tamisé, contient 9 à 10% de carbonate et 75 à 82% de phosphate tricalcique. Dans son usage pour le raffinage du sucre, le noir animal est régénéré périodiquement (jusqu'à 600 à 1000 fois) par lavage à l'eau et l'acide, il est ensuite séché et calciné à l'abri de l'air. [38]

### **I.1.6.3. Charbon actif d'origine végétale**

Pour des raisons économiques, le bois, la houille, la lignine, les résidus pétroliers et le coque de noix de coco, sont principalement les plus utilisés [39], le charbon sera obtenu par pyrolyse de ces derniers, sous atmosphères inertes.

Dans ce travail on a choisi les noyaux de dattes comme une source naturelle pour préparer le charbon actif.

## **I.2. La biomasse des noyaux de dattes**

### **I.2.1. Introduction**

Les activités agricoles et agro-industrielles génèrent des quantités importantes de déchets qui constituent une nuisance certaine pour l'environnement. De nombreuses études ont démontré que ces déchets, riches en matière organique, peuvent, être recyclés et transformés par des procédés spécifiques qui constituent une solution de choix pour remédier aux problèmes de pollution et pour nombreuses industries. La palmeraie algérienne, qui représente le pivot de l'écosystème oasien à travers l'importance de sa production, génère à chaque campagne des quantités importantes de déchets.

Les déchets agricoles lignocellulosiques (substances organiques et inorganiques) contiennent des valeurs élevées en carbone [40] sont considérés comme une bonne source de production du charbon actif [41]. En plus la méthode de traiter les déchets est économique, peu coûteuse.

En effet, selon les statistiques du Ministère de l'agriculture, la production nationale a atteint 387.313 tonnes en 1998 dont 30 à 50 % sont constitués de déchets et des dattes de faible valeur marchande,

Dans les dernières années L'Algérie produit annuellement 450.000 tonnes de dattes qui peuvent présenter au minimum 10 % (45000 tonnes) de noyaux par an. [40,42]

L'Algérie est un pays phoenicicole classée au sixième rang mondial et au premier rang dans le Maghreb pour ses grandes étendues de culture avec 160 000 ha et plus de 2 millions

de jardins [43]. Le palmier dattier est établi en plusieurs oasis réparties dans le Sud du pays où le climat est chaud et sec (zone saharienne).

En Algérie la Phoeniculture couvre une superficie très importante dans le sud du pays, elle s'étend sur l'ensemble des régions du Sud-est du pays : région de Ziban, Oued-Righ, Tolga, Ouargla, Oued-souf et dans le Sud-ouest : région de Touat, Tidikelt, Gourara et Beni Abbasse [44].

### **I.2.2. Evolution du Patrimoine Phoenicole de la Daïra de Tolga**

Les statistiques agricoles disponibles jusqu'au 2008, montrent que le patrimoine phoenicole de la région d'étude est constitué de 681695 palmiers, dont 599490 palmiers, soit 87.94% de l'effectif total de la daïra. Ce patrimoine représente 16.49% du patrimoine de la wilaya estimé à 4133617 pieds et qui représente 4.12% du patrimoine national pour la même année estimé à 16515090 palmiers. Ce patrimoine n'a cessé d'accroître durant la période (1990-2008) Son minimum est enregistré en 1990 avec 331449 palmiers, alors que le maximum est 681695 palmiers en 2008 soit un indice d'évolution de 205.67 [45]. Tandis que l'indice d'évolution pour les palmiers en production est estimé à 203.48 durant la même période. Le nombre des palmiers en rapport est passé de 274514 palmiers en 1990 jusqu'au 599490 Palmiers en 2008 [46]

### **I.2.3. La Production des dattes dans la Daïra de Tolga**

La production des dattes dans daïra de Tolga est passée de 12743.7 tonnes en 1990 à 43147.1 T en 2008. Depuis, elle a légèrement chuté au cours de la période 1991-1993 et a atteint 12000 T en 1993. Son maximum est enregistré donc en 2008 avec 43147.1 T, et le minimum est 8000 T en 1991, alors que sa moyenne durant cette période d'analyse est estimée de 25174T, soit 21.57% de la production totale moyenne de la wilaya ; (Estimée de 116712 T.), et 13.64 % de la production nationale moyenne dans la même période évaluée de 291844T, et la production des dattes dans daïra de Tolga est passée de 489900T en 2017.[46].

### **I.2.4. Définition de la biomasse**

La biomasse est la matière végétale dérivée de la photosynthèse, réaction entre le CO<sub>2</sub> dans l'air, l'eau et la lumière du soleil.[47]

Une quantité importante de noyaux de dattes sont générées chaque année et constituent une source significative de déchets agricoles. De tels sous produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère, ainsi, important de valoriser de tels déchets [48].

### I.2.5. Le palmier dattier

Le palmier dattier *Phoenixdactylifera L.* est un arbre tropical et subtropical qui appartient à la famille Plamae (Arecaceae) [49-50], le palmier dattier (*Phoenixdactylifera*).c'est le Symbole de l'agriculture oasienne, il est créateur de centres de vie et de sources de valeurs inestimables :

Parmi les plantes cultivées les plus anciennes de l'humanité. Pendant 6000 années plusieurs générations ont l'utilisés en raison de sa valeur économique et alimentaire remarquable valeurs économiques [51], religieuses, morales et écologiques [52, 53].

La datte a été depuis des temps immémoriaux un élément très important dans l'alimentation [54], tant pour les humains (les dattes molles) que pour les animaux (les dattes sèches).

Les dattes sont une bonne source d'énergie rapide en raison de leur teneur élevée en hydrates de carbone (70–80%), principalement fructose et glucose qui sont facilement absorbées par le corps humain [55]. Cependant divers travaux ont été menés pour déterminer la composition chimique de la datte en sucres, protéines, lipides, fibres et minéraux, tandis que les études sur les composés phénoliques restent peu nombreuses [56].

Il est produit en grande partie dans les régions désertiques chaudes du sud-ouest d'Asie et en Afrique du nord, et commercialisé dans le monde entier comme un fruit à haute valeur nutritive et occupe une place de premier rang dans l'agriculture saharienne

Le palmier dattier « *Phoenixdactylifera L.* » provient du mot « *Phoenix* » qui signifie dattier chez les phéniciens, et « *PhoenixDactylifera* » dérive du terme grec « *dactulos* » signifiant doigt, allusion faite à la forme du fruit [52, 57].

Il était primitivement cultivé dans les zones arides et semi-arides chaude de l'ancien monde. Il fut propagé, par la suite, en dehors de son aire d'extension et de culture, non seulement comme arbre fruitier, mais aussi comme essence ornementale [58].

Il se multiplie aussi bien par semis de graines (noyau) que par plantation de rejets (djebbarItmoutit) [52, 57]

#### I.2.5.1. Exigences écologiques du palmier dattier

Le palmier dattier offre de larges possibilités d'adaptation. C'est une espèce thermophile qui exige un climat chaud. Le palmier s'adapte à tous les sols, sensible à

humidité pendant la période de pollinisation et au cours de la maturation [52,59]. Le tableau I.1 représente l'évolution du patrimoine phoenicole algérien.

**Tableau I.1** : l'évolution du patrimoine phoenicole algérien

Année	Total palmiers (milliers)	Palmiers productifs (milliers)
1950	7000	5317
1960	6800	4876
1970	7100	5412
1980	7400	5765
1985	7519	5815
1987	7929	5972
1989	8123	6174
1991	8364	6306
1992	8536	6529
1994	9007	6666
2017	39000	27000

La culture phoenicole s'étend depuis la frontière Marocaine à l'Ouest jusqu'à la frontière tuniso-libyenne à l'est et depuis l'Atlas Saharien au nord jusqu'à Reggane (sud-ouest), Tamanrasset (centre) et Djanet (sud-est) [60].

#### **II.2.5.2. Répartition géographique et production du palmier dattier**

La production mondiale pour l'an 2002 est estimée à 6 405 178 tonnes, à travers environ 34 pays, occupant une superficie de 2,7 millions d'hectares. La production globale du monde a doublé en l'an 2002 par rapport à l'an 1980. Les dix principaux pays producteurs estimés en 2002 par la FAO sont figurés dans le tableau I.2. [61]

Le patrimoine phoenicole Algérien, estimé en 1996 à plus de 10 millions de palmiers, se caractérise par une diversité exceptionnelle aussi bien dans les variétés que les techniques utilisées. Ces palmiers, peuplés de cultivars peu intéressants (non commercialisables et à conservation difficile) sont aujourd'hui menacés de disparition. Ainsi les véritables palmeraies commencent sur le versant Sud de l'Atlas saharien, par les palmeraies Deglet -Nour de Biskra (Tolga) à l'Est, par celles du M'Zab au centre de Bni-Ounif

à l'Ouest. A l'extrême Sud du Sahara, l'Oasis de Djanet constitue la limite méridionale de la palmeraie Algérienne. C'est dans le Nord-Est du Sahara qu'on trouve le 3/4 du patrimoine phoenicicole, à la région de Ziban, d'Oued-Righ et la cuvette d'Ouargla dont la production a été estimée de 849 082 [61]

Le tableau I.2 représente l'évolution du patrimoine phoenicicole algérien.

**Tableau I.2:** Les dix principaux producteurs des dattes (FAO statistiques).[61]

	Pays	Pourcentage de la production mondiale (%)
1	Egypte	17
2	Iran	14
3	Arabie Saoudite	13
4	Emirats	12
5	Iraq	10
6	Pakistan	10
7	Algérie	7
8	Oman	4
9	Soudan	4
10	Libye	2

## I.2.6 Les dattes

Les noyaux du palmier dattier ont beaucoup d'utilisation après la transformation technologique des fruits de datte ou leur transformation biologique [62]. En plus de son utilisation diététique, les dattes sont utiles en médecine et sont employées pour traiter une variété de maux dans les divers systèmes traditionnels de médecine [63]. Le séchage est, soit un moyen de conservation, soit une étape dans la transformation de certains produits.[64]

### I.2.6.1. L'utilisation des noyaux de datte

Les noyaux du palmier dattier sont des déchets de beaucoup d'industries de satransformation [65-75].

Dans le palmier dattier tout est utilisable de sa racine aux noyaux. Ces derniers montrent également une large gamme de propriétés intéressantes leurs confèrent une possibilité d'utilisation dans différents domaines.

#### 1. Alimentation humain

En 2006, l'Algérie a produit près de 500 000 tonnes de dattes dont plus de 10% sont des dattes molles destinées surtout à la transformation industrielle en pâte de datte, vinaigre et

jus de dattes [76]. Les noyaux comme sous-produits sont dans la plupart des pays producteurs de dattes jetés ou partiellement incorporés dans l'alimentation animale. Leur valorisation dans l'alimentation humaine reste très faiblement explorée en dehors de quelques applications traditionnelles [77 et 78]. Les noyaux des dattes renferment des composants extractibles à valeur ajoutée élevée. Ils sont aussi riches en protéines, fibres alimentaires, composés phénoliques, antioxydants et peuvent être utilisés pour l'amélioration de la valeur nutritionnelle des produits incorporés [79, 80, 81, 82, 83]. L'absence de gluten dans la farine des noyaux de dattes présente également un intérêt pour les industries alimentaires. Ainsi, ces sous-produits peuvent constituer une source peu coûteuse de fibres et de sucres fermentescibles.

Le noyau de dattes torréfié peut être additionné à une boisson traditionnelle décaféinée qui peut substituer le café quand la caféine est une contrariété [84].

D'autres études révélées par [85, 84], indiquent qu'une telle boisson est aussi utilisée depuis longtemps dans le monde arabe, un mélange de poudre de noyau de dattes grillées de manière semblable avec la poudre de café comme une boisson chaude, cette dernière permet de réduire la caféine.

La richesse des noyaux de dattes en fibres diététiques totales est une caractéristique très recherchée pour la fabrication du pain. Avec un taux de 10%, la poudre de noyau de dattes peut remplacer les autres sources de fibres non céréalières comme le son de blé par exemple. Surtout dans les pays dont les conditions climatiques ne permettent pas de cultiver ce type de céréales et dont la production de dattes est importante [86].

## **2. Alimentation animale**

Pour augmenter le taux de croissance chez les animaux, la poudre de noyau de dattes est additionnée à l'alimentation de bétail, elle a une action qui contribue à une augmentation des oestrogènes et /ou testostérones dans le plasma [87].

## **3. La fabrication industrielle**

Les noyaux sont un sous-produit intéressant de dattes. En effet, de ces derniers, il est possible de fabriquer de l'acide citrique et des protéines à l'aide des microorganismes suivants : *Candida lipolytica*, *Aspergillus oryzae* et *Candida utilis* [87].

## **4. Action pharmacologiques**

Les extraits des noyaux de dattes ont l'aptitude de reconstituer les fonctions normales des foies empoisonnés, ils les protègent également contre l'hépatotoxicité. [87, 88].

L'utilisation du noyau ou des grains de différents fruits et légumes est connue depuis l'antiquité comme un complément alternatif dans la médecine.

Les noyaux et les pépins possèdent des actions bénéfiques contre le stress et les symptômes secondaires.

L'extrait du noyau de datte abaisserait clairement et rapidement les rides du visage [89]

Le charbon actif est utilisé pour traiter certains types de poison dans les situations d'urgence, mais le produit à des limites qui pourraient conduire à l'utilisation d'autres produits ou prendre une route d'un traitement différent

### 5. Utilisation dans l'environnement

Actuellement la poudre des noyaux des dattes est utilisée en environnement comme agent de détoxification et de dépollution des eaux polluées par des substances toxiques [90]

Dans les majorités des applications, le charbon actif offre les propriétés suivantes :

- Adsorption de la majorité des substances organiques.
- Réduction : par exemple, élimination des produits colorés de l'eau.
- Catalyse : le charbon actif peut catalyser toute une série de transformations chimiques (p.ex. métaux précieux)

Le charbon actif est un catalyseur parfait :

- Support de biomasse dans les filtres biologiques.
- Support de produits chimiques, p.ex. pour la libération retardée de colorant : le charbon actif est à l'origine de la couleur noire typique de la réglisse.

### I.3. Applications industrielles du charbon actif

Les charbons actifs sont des adsorbants remarquables. Après avoir détaillé les propriétés physico-chimiques du charbon actif, nous allons à présent nous intéresser à ses utilisations possibles. En effet, les différentes caractéristiques du CA peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements d'eau et d'air. D'abord reconnue pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples molécules, il a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant hydrogénation, oxydation, halogénéation, hydratation, isomérisation et polymérisation [91,92].

D'une autre part les charbons actifs sont aussi utilisés comme support de métaux nobles, cette utilisation revêt une grande importance en catalyse hétérogène.

### I.3.1. Charbon actif utilisé dans l'adsorption

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

Grace à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et Structurale), le CA est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques.

Cependant, comme le précisent Dabrowski et coll. [93], l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat).

### I.3.2. Charbon actif utilisé dans l'industrie catalytique

#### I.3.2.1. Support catalytique

Les charbons actifs sont largement utilisés comme adsorbants, mais aussi comme supports dans la catalyse hétérogène, à cause de leur grande surface spécifique, leur porosité, leur inertie chimique et la structure chimique de leur grande surface. Lorsque les charbons actifs sont utilisés comme des supports pour les catalyseurs métalliques, leur performance est fortement influencée par les groupements fonctionnels présents sur leur surface ; la dispersion métallique initial et leur résistance au frittage métallique [94,95]

Les charbons actifs sont utilisés comme supports de métaux nobles (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Au), d'oxydes métalliques (oxydes de Cu, Fe, Mo, Ni, Ce) ou bimétalliques. Il existe de nombreux exemples de ces catalyseurs supportés sur charbons [96]

#### I.3.2.2. Catalyseur

Les propriétés catalytiques du charbon actif ont été mises en évidence il y a plusieurs dizaines d'années. Dans sa revue, Coughlin [91] indique que le charbon peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, semi-conducteur ou d'isolant. [97]

Les plus importantes applications industrielles du charbon comme catalyseur sont la production de phosgène et l'oxydation de gaz nocifs tels que SO<sub>2</sub>, NO et H<sub>2</sub>S dans la dépollution d'air [98]. Son application à des réactifs liquides est plus récente. [97]

**II.1. Introduction**

L'argent est généralement utilisé sous forme de nitrate pour induire un effet antimicrobien. De nos jours, l'utilisation des nanoparticules d'argent (AgNPs) augmente.

Les AgNPs sont utilisés dans le développement de nouvelles technologies dans les domaines de l'électronique, des sciences des matériaux, de la médecine et en procédés industrielles, en raison de leurs nombreuses applications dans divers domaines. Pour cette raison les scientifiques mènent davantage de recherches sur les AgNPs [99]. Les AgNPs sont uniques dans un système à l'échelle nanométrique en raison de la facilité de leur synthèse et de leurs modifications chimiques.

**II.2. les catalyseurs****II.2.1. Introduction**

Les procédés catalytiques représentent plus de 90% des procédés de fabrication chimique utilisés à travers le monde. Le rôle d'un catalyseur consiste essentiellement à augmenter la vitesse de la réaction impliquée, ainsi que le contrôle de sa sélectivité.

Ainsi, La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels s'impose.

Les articles qui décrivent l'utilisation du charbon actif comme catalyseur sont de plus en plus importants, mais ils sont loin d'être aussi nombreux que ceux de son utilisation comme support catalytique

**II.2.2. La catalyse**

La catalyse occupe une place très importante dans l'industrie chimique. En effet, elle présente des caractéristiques pratiques très intéressantes. Elle est économique car elle permet d'augmenter la vitesse de la réaction ou de la rendre possible sans consommation d'énergie supplémentaire ni de matière. Toutefois, elle ne permet pas de déplacer la position d'un équilibre chimique mais elle permet de l'atteindre plus rapidement à une température donnée. [100]

**II.2.3. Le catalyseur**

Un catalyseur est une espèce chimique capable d'augmenter la vitesse d'une réaction thermodynamiquement permise ; plus précisément, il doit augmenter la vitesse d'une réaction de manière sélective si plusieurs réactions sont possibles. Il n'intervient pas dans le bilan

réactionnel mais se retrouve dans le mécanisme, généralement associé aux réactifs sous forme d'intermédiaire réactionnel. La loi de vitesse tient compte de sa concentration ou du nombre de sites actifs qu'il présente. Suivant la nature du catalyseur,[101]

#### **II.2.4. Déroulement d'une réaction de catalyse hétérogène**

La réaction de catalyse hétérogène a lieu à la surface du catalyseur, par l'intermédiaire de ses atomes de surface. Elle se décompose généralement en cinq étapes :

- la diffusion des réactifs vers la surface ;
- l'adsorption des réactifs ;
- la réaction chimique à la surface du solide ;
- la désorption des produits ;
- la diffusion des produits hors de la surface.

#### **II.2.5. Classification des catalyseurs**

##### **1. Catalyseurs homogènes**

On dit que la catalyse est homogène lorsque l'ensemble catalyseur-mélange réactionnel constitue une seule phase. Elle est appropriée aux réactions dont la phase réactionnelle est liquide ou gazeuse. Pour certaines réactions contrairement à d'autres, le solvant sans être un réactif, participe transitoirement à la formation du complexe activé, il n'est donc pas consommé, mais il joue un rôle nouveau ; il devient un véritable catalyseur.[102]

##### **2. Catalyseurs hétérogènes**

Par définition la catalyse hétérogène met en œuvre un catalyseur qui constitue une phase différente de celle des réactifs.

La transformation chimique se produit au contact du catalyseur solide, c'est donc essentiellement un phénomène de surface ; c'est pourquoi la catalyse hétérogène est plus précisément appelée catalyse de contact ou catalyse de surface ; où le catalyseur solide fixant à sa surface le ou les réactifs en affaiblissant certaines liaisons qui deviendront ainsi réactives.

Pour comprendre le mécanisme d'une réaction catalytique hétérogène, on fait appel au cas d'une catalyse gaz-solide et plus précisément en présence d'un seul réactif gazeux au contact d'un catalyseur solide. [103]

### II.3. Nanoparticules d'argent

Les métaux nobles sont les métaux qui sont résistants à la corrosion et à l'oxydation à l'air humide. La liste contient le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'argent, l'osmium, l'iridium, le platine et l'or, par ordre de numéro atomique. [104]

En matière d'environnement, l'utilisation des nanomatériaux est envisagée pour la réduction des émissions de polluants, L'argent est, un agent inorganique non toxique antibactérien utilisé depuis des siècles il est capable de tuer environ 650 types de maladies causant des micro-organismes.

#### II.3.1. Les nanoparticules d'argent : bénéfiques et risques

Depuis la fin des années 1990, l'utilisation de nanoparticules d'argent colloïdal connaît un essor extrêmement important en raison de leur réactivité élevée et de leur capacité à libérer progressivement, et de manière contrôlée et durable, les ions Ag<sup>+</sup>. Aujourd'hui, on assiste à une véritable explosion du marché économique des produits contenant des nanoparticules d'argent. Le marché européen des produits et équipements contenant de l'argent est passé de 30 tonnes environ en 2004 à 130 tonnes en 2010 [105]. En 2008, Muelleret Nowack [106] estimaient la production mondiale de nanoargent à environ 500 tonnes/an.

#### II.3.2. Prévention des infections dans le domaine biomédical

Les nanoparticules d'argent sont employées dans le domaine médical. Par exemple Des masques chirurgicaux contenant des nanoparticules d'argent ont été fabriqués et testés [107]. Ils présentent une efficacité antibactérienne sur *E. coli* et *S. aureus* et ne provoquent pas d'allergie ni d'irritation chez les sujets les ayant portés pendant 1h.

#### II.3.3. Applications dans le domaine agro-alimentaire et le traitement de l'eau

L'argent est employé dans l'industrie alimentaire pour éviter les contaminations microbiennes et prévenir l'apparition d'un goût métallique. Des équipements en argent sont utilisés pour la manipulation d'huiles essentielles, de sirops et de jus de fruits [108].

Les nanoparticules d'argent sont également utilisées pour empêcher le développement d'agents infectieux, notamment les *Legionella*, dans les circuits de distribution d'eau potable [108]. Différents travaux démontrent l'efficacité antimicrobienne de filtres de polyuréthane, de céramique ou de charbon actif contenant ces nanoparticules [110]. Zodrow et ses collaborateurs [111] ont imprégné des membranes de filtration en polysulfone avec des nanoparticules d'argent. Ces membranes ont provoqué une réduction de la viabilité d'*E. coli*, une inhibition de la croissance de *P. mendocinae* et ont également favorisé l'élimination de virus. De manière similaire, des systèmes de filtration de l'air contiennent des nanoparticules d'argent incorporées dans le charbon actif composant la membrane [112].

#### II.3.4. Autres applications, hygiène et désinfection

On expose un inventaire non exhaustif des domaines pour lesquels sont développés et commercialisés des produits contenant des nanoparticules d'argent et montre la diversité des applications actuelles

- Vêtements et textiles :
    - retarder le développement de bactéries et de champignons ;
    - éviter les mauvaises odeurs ;
    - empêcher l'adhésion des pollens responsables d'allergies.
  - Désinfection des surfaces :
    - Peintures murales
    - Revêtements de sol,
    - Revêtement de murs extérieurs pour la construction
    - Revêtement de surfaces d'acier inoxydable pour équipements médicaux,
    - Industries agro-alimentaires ou pharmaceutiques
- Pour les personnes allergiques aux désinfectants habituels.

#### II.3.5. Risques liés à l'utilisation de nanoparticules d'argent

La plupart des études montre que l'argent ionique n'induit pas de conséquences négatives pour l'être humain, aux concentrations requises pour obtenir une activité antimicrobienne [113]. Toutefois, lorsque l'argent ionique est appliqué sur une lésion corporelle sous forme de crème ou de pansements, il se lie à la sueur, au sébum et aux protéines présentes. Il peut ensuite passer dans la circulation sanguine, ce qui se traduit par une augmentation de la concentration en argent dans le sérum. Selon certains auteurs, il est alors excrété dans les urines en 2 à 5 jours, alors que d'autres chercheurs ont montré une bioaccumulation de granules

métalliques dans différents organes : le foie, les reins, l'intestin, les glandes surrénales et, dans de rares cas, la moelle épinière [114].

#### **II.4. L'activité antibactérienne**

L'activité antibactérienne des NP métalliques envers les bactéries pathogènes a été étudiée et décrite [115]. Comme par exemple, il a été cité dans la littérature [116] que les nanoparticules (Cu, Ag) ont été largement utilisées comme agents antibactériens en biomédecine tels que les onguents guérison des plaies et des vêtements de bandage depuis les temps anciens. Ils sont également utilisés dans les emballages alimentaires, les dispositifs médicaux instrumentaux, revêtements textiles, cosmétiques et un certain nombre d'applications industrielles en raison de leurs propriétés antimicrobiennes inhérentes. Toutes ces propriétés peuvent faire une stratégie puissante pour lutter contre la propagation croissante de la multirésistance résultant de la large utilisation des antibiotiques. Par conséquent, l'efficacité clinique des antibiotiques a été examinée. L'activité antimicrobienne est efficace pour les NP métalliques Ag contre *Escherichia coli* [117]. De même, les nanoparticules Cu [118] sont d'excellents candidats en raison de leur faible toxicité et une plus grande stabilité dans les systèmes biologiques.

##### **II.4.1. Les propriétés anti microbiennes des nanoparticules d'argent**

Les nanoparticules d'argent représentent un « réservoir » d'ions, permettant de conserver une activité antimicrobienne pendant un laps de temps plus long que dans le cas d'une inclusion sous forme de sels [119]. Selon Gibbins et Werner (2005), l'argent ionique est actif pour une courte période, de l'ordre de quelques jours, alors que les nanoparticules d'argent peuvent libérer des ions jusqu'à 100-200 jours en fonction de leur quantité et de la nature de la matrice. Les ions Ag<sup>+</sup> sont progressivement libérés par oxydation de la surface des particules métalliques lors de l'exposition à l'air ou à un milieu humide, puis dissolution de l'oxyde d'argent dans le milieu environnant. En raison de leur aire spécifique élevée, le potentiel de relargage d'ions Ag<sup>+</sup> par les nanoparticules est important [120]. Par conséquent, les nanoparticules d'argent sont plus réactives que l'argent massif. Le relargage d'ions Ag<sup>+</sup> contribue donc à l'activité antimicrobienne des nanoparticules d'argent [121]. Sondi et Salopek-Sondi (2004) ont démontré l'activité bactéricide de nanoparticules d'argent en suspension (diamètre :  $12 \pm 4$  nm) sur *E. coli* en milieu gélosé, pour des concentrations de l'ordre de 10 à 50 mg/L. En utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB), ils ont observé une altération de la paroi cellulaire (formation de « trous » dans la membrane externe).

Ces altérations entraînent une augmentation de la perméabilité, conduisant à la libération des constituants cellulaires, et, par suite, à la mort d'une fraction de la population bactérienne [122]

## **II.5. Elaboration et caractérisation de nanoparticules d'argent**

### **II.5.1. Introduction**

Ces dernières années, les nanoparticules métalliques ont fait l'objet d'études approfondies parce qu'elles jouent aujourd'hui un rôle important dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques, de la biologie à la science des matériaux, de l'électronique à la mécanique [123,124]. Parmi les nanoparticules métalliques, les nanoparticules d'argent ont été largement étudiées [125,126] car elles présentent des propriétés optiques, électroniques et chimiques inhabituelles, selon leur taille et leur forme, ouvrant ainsi de nombreuses possibilités d'applications technologiques telles qu'antibactériennes, antistatiques, cryogéniques matériaux supraconducteurs ou biocapteurs.

### **II.5.2. Synthèse chimique**

Les méthodes de synthèse actuellement mises au point pour les nanoparticules d'argent comprennent la réduction chimique [127,128], le polyol [129,130], la décomposition thermique [131], l'ablation laser [132], l'irradiation par faisceau électronique [133]

Parmi ces méthodes, la synthèse des polyols a été introduite à l'origine par Fievet et al [134] comme une excellente méthode pour la synthèse des nanoparticules métalliques. Aujourd'hui, la méthode polyol est largement répandue utilisée par de nombreux groupes de recherche pour la synthèse de nanostructures métalliques. Dans ce travail, nous avons utilisé la polyvinylpyrrolidone (PVP) comme agent protecteur, l'éthanol agit à la fois comme agent réducteur et solvant des nanoparticules d'argent. Le but de cette étude est de synthétiser des nanoparticules d'Ag de taille contrôlée qui peuvent être dispersées dans un solvant. Nous avons constaté que la quantité de PVP utilisée comme dispersant est un facteur déterminant pour contrôler les nanoparticules d'argent.

Les synthèses sont réalisées à une température généralement entre 150 °C et 250 °C.

### **II.5.3. Synthèse verte**

L'objectif est de synthétiser des nanoparticules d'argent (AgNPs) en utilisant l'extrait de feuilles de thé noir usagées comme matériau peu coûteux et méthode écologique.

Récemment, des méthodes biosynthétiques sont utilisées pour synthétiser des nanoparticules en utilisant des agents de réduction, de coiffage et de stabilisation naturels tels que des polysaccharides et des microorganismes biologiques (bactéries et champignons ou extraits de plantes), c'est-à-dire la chimie verte [135]. La chimie verte est le développement, la mise en œuvre et la conception de produits et de procédés chimiques pour éliminer ou réduire l'utilisation et la production de substances dangereuses pour l'environnement et la santé humaine [136]. Les méthodes biologiques sont une méthode écologique utilisée pour la synthèse de nanoparticules d'argent sans utilisation de substances chimiques toxiques, coûteuses et dures [137]. En fait, le mécanisme d'ajustement pour la synthèse des nanoparticules métalliques à l'aide de substances ou de systèmes biologiques n'est pas encore bien compris [138]

Parmi les utilisations d'organismes vivants pour la synthèse de nanoparticules, les plantes ont trouvé une plus grande surface d'application en particulier dans la synthèse de nanoparticules métalliques. L'utilisation de plantes pour la synthèse de nanoparticules présente de nombreux avantages par rapport à la méthode de synthèse chimique et microbienne car Ils sont sécuritaires à manipuler, facilement accessibles et contiennent une grande variabilité de métabolites, ce qui peut aider à la réduction [139]. Les nanoparticules produites par les plantes sont plus stables, de tailles et de formes variées.

La synthèse de nanoparticules d'argent par des méthodes vertes consiste à ajouter une faible concentration d'or ou de précurseur d'argent à l'extrait végétal en solution pour constituer une solution finale [140]. La réduction des ions  $Ag^+$  par l'extrait végétal est assez rapide. Les parties de plantes comme les extraits de fruits, de feuilles, d'écorces, de graines et de tiges sont utilisées efficacement dans la synthèse verte.

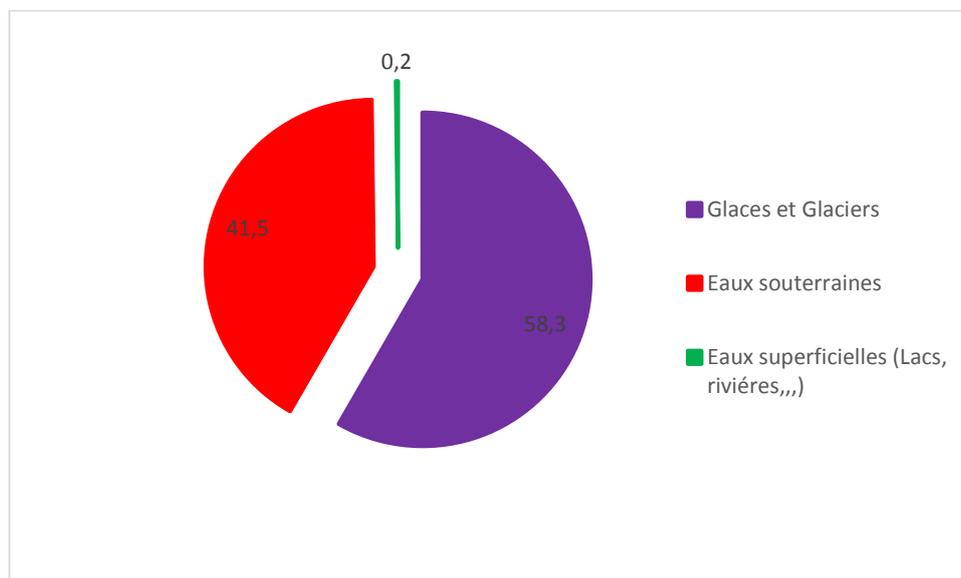
## II.6. La pollution microbienne

### II.6.1. Introduction

L'eau est présente à la surface de la Terre sous ses trois états physiques : solide, liquide et gazeux.

Il s'agit d'une ressource à quantité limitée soit 1400 millions de km<sup>3</sup>). On la retrouve dans différents compartiments environnementaux tels que les océans et mers (363 millions de km<sup>3</sup>), les glaciers, les sols (nappes phréatiques) ou encore l'atmosphère, c'est d'ailleurs l'un des gaz responsables de l'effet de serre. Il existe une circulation de la ressource entre ces différents compartiments, on parle du cycle de l'eau ou cycle hydrologique. Tous ces compartiments sont donc dépendants les uns des autres et leurs problématiques le sont également. L'eau présente à la surface de la Terre est composée à 97,5% d'eau salée, essentiellement les mers et les océans. [141]

L'eau douce ne constitue donc que 2,5% du volume total [142]. La majeure partie de celle-ci est sous forme de glace [142]. Il ne reste donc qu'une infime partie constituée par les eaux souterraines et les eaux superficielles (lacs, rivières, etc.) accessible et disponible à la consommation du vivant.



**Figure II.1:** Répartition du volume d'eau douce sur Terre [142].

Malgré toute l'importance que nous reconnaissons à l'eau pour notre santé et pour celle de l'environnement, de la faune et de la flore, nous contribuons, par toutes les activités de notre société industrielle, à la polluer et à en dégrader la qualité. Aucun aspect de notre vie moderne n'y échappe à la fabrication des produits de consommation, l'agriculture, l'enfouissement des

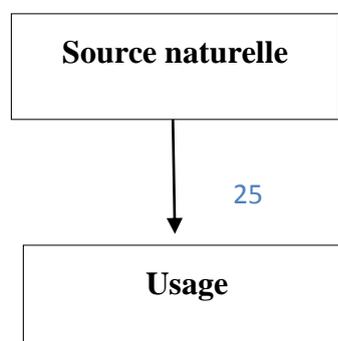
déchets et même les sports de loisir tels que le nautisme et particulièrement les motomarine sont des impacts négatifs importants sur l'eau, l'environnement et notre santé

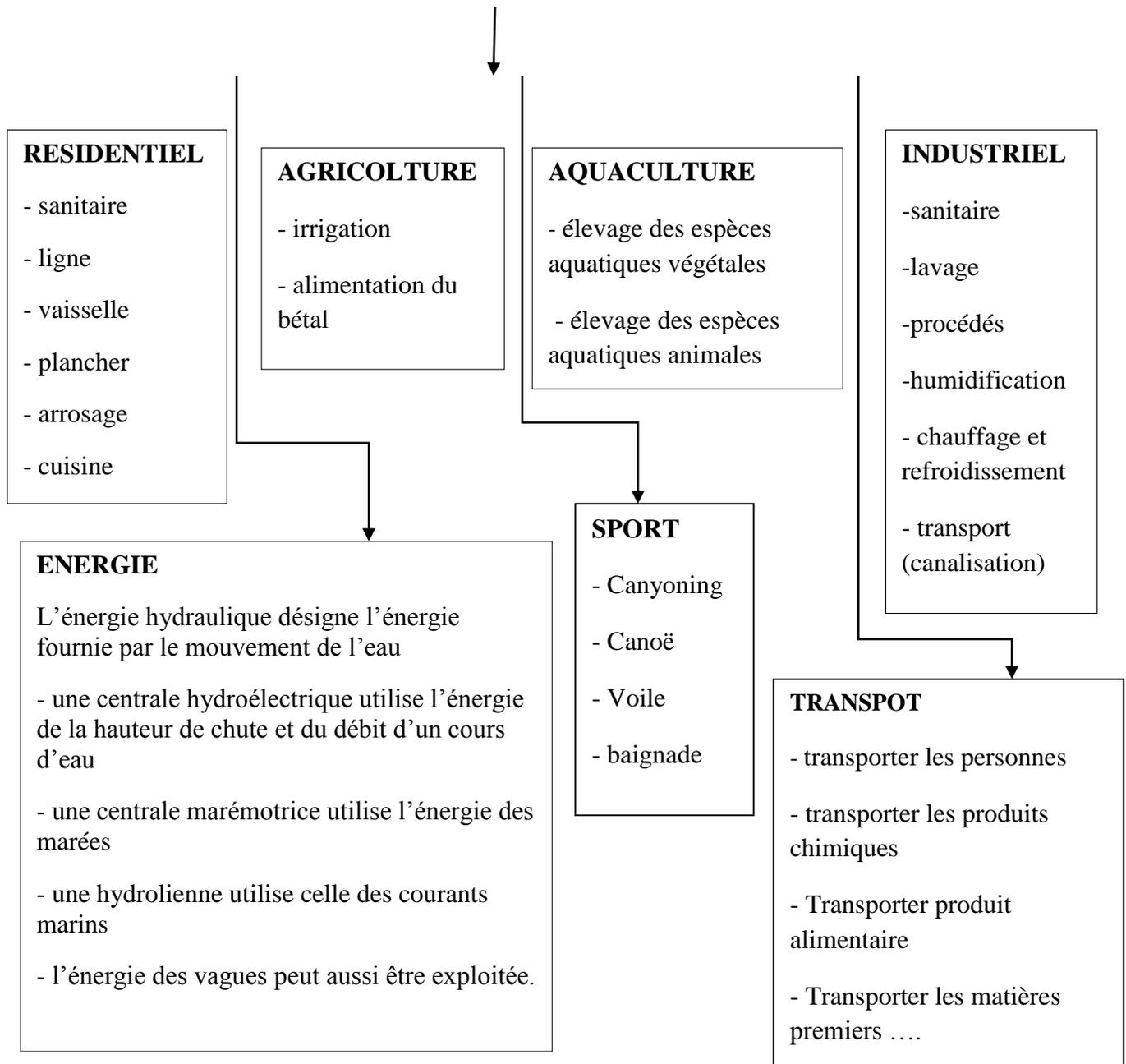
### II.6.2. Pollution en eau

On appelle pollution de l'eau toute modification des caractéristiques de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore. Au cours de son utilisation, l'eau s'appauvrit ou s'enrichit de substances de toutes sortes, ou change de température. Les pollutions qui en résultent se retrouvent dans le milieu naturel (cours d'eau, mer) [143]

Les principaux usages de l'eau peuvent être classés selon les secteurs suivants :

- agriculture
- industrie
- agglomération urbaine





**Figure II.2:** Le diagramme montre les devers usagés de l'eau pour certaines catégories.

Et les principaux usagés de l'eau sont des sources de pollution :

- Les rejets urbains : ils résultent de la collecte et du traitement des eaux usées des ménages, des activités domestiques, artisanales et tertiaires ainsi que du ruissellement des eaux pluviales dans les zones urbaines [143]

- Les rejets agricoles : Une autre source importante de contamination de l'eau est l'agriculture. La problématique de la pollution de l'eau par l'agriculture découle de l'épandage des déjections utilisées comme fertilisants ainsi que de l'utilisation de pesticides dans les champs cultivés.

- Les rejets industriels : Les eaux dans ce secteur servent aux procédés de fabrication et au refroidissement des équipements. La demande est variable selon le type de l'industrie et la capacité de production.

Les eaux de refroidissement peuvent être, soit des eaux douces soit des eaux salines, elles sont généralement retournées aux sources et subissent très peu de pertes et de transformation de qualité.

Quant aux eaux de procédés, on estime que les pertes par évaporation et par inclusion dans les produits fabriqués sont inférieures à 10%, presque 90% des eaux de procédés subissent une détérioration de la qualité et constituent des eaux usées industrielles à caractère polluant.

Le retour de ces eaux usées aux sources sans traitement préalable crée de sérieux problèmes de pollution au milieu récepteur. [143]

## **III.1. Fabrication et application du charbon actif à partir des noyaux des dattes**

### **III.1.1. Introduction**

L'élaboration des charbons actifs à partir des déchets végétaux et d'un biomatériau est intéressante du point de vue économique. En effet, c'est à partir de transformations simples qu'est effectuée une application directe de ces matériaux de base [144]. L'objectif de notre étude est l'exploitation des sous-produits naturels de notre pays en charbon actif. A cet effet, le recyclage des noyaux de dattes et leur valorisation en produits finis industriellement exploitables a été étudiée. Par ailleurs, l'étude de l'efficacité du charbon actif obtenu à partir des noyaux de dattes combiné avec les nanoparticules d'argent [145] qui sont synthétisés par deux méthodes l'un est chimique et l'autre est verte pour l'élimination d'une bactérie dans l'eau a été testée et comparée à un charbon actif commercial.

### **III.1.2. Préparation les noyaux de dattes**

Les noyaux de datte sont des déchets des d'industries de sa transformation. Dans cette étude sont issus des dattes de la variété Mechdegla sont issues de la wilaya de Biskra.

#### **III.1.2.1. Les rendements des dattes Mech Degla**

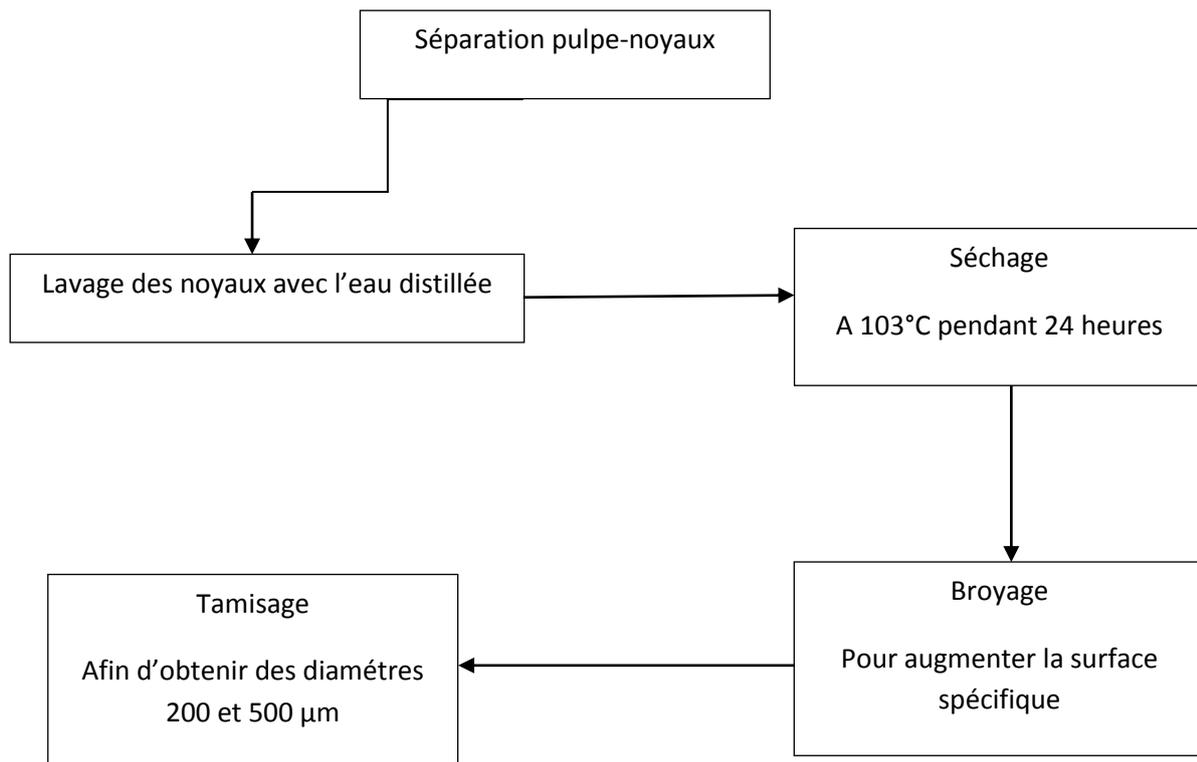
Les rendements en pulpe et en farine trouvés par mechraoui et belkhadem [146] étaient comme suit :

- Rendement en pulpe fraîche : 72,33%. Ce résultat correspond aux rendements trouvés Par Oulamara H [147] et Acourene S., Tama m.,[148], qui sont respectivement, 81%, 79.45% et 82.45%.

- Pourcentage de noyaux : on constate que la partie non comestible (noyaux) représente 15.13% par rapport [146] qui a trouvé 31% en réalité, cette partie n'est pas perdue puisque les noyaux ayant une grande valeur fourragère, sont utilisés en alimentation animale [146]

#### **III.1.2.2. Matière première**

Pendant la première phase de préparation, il sera question de traiter la biomasse de manière à avoir de bonnes conditions de carbonisation.



**Figure II.3 :** le diagramme montre les dévers étapes pour obtenir la poudre des noyaux de dattes

### III.1.2.3. Matériels utilisés

Les équipements utilisés durant l'expérience de la fabrication du charbon et le charbon actif sont les suivants :

- étuve ; broyeur ; tamis ; balance ; nacelles ; béchers, four programmable (four de carbonisation), ce four a été fourni par le laboratoire du département physique.

### III.1.3. Préparation du charbon actif

#### III.1.3.1. Charbon actif élaboré à partir de noyaux de dattes

L'activation chimique est un autre procédé d'obtention des charbons actifs. Elle consiste à imprégner le matériau de départ à partir d'une solution concentrée d'agent très oxydant. Elle est suivie par des étapes thermiques (carbonisation, séchage)

- **protocole expérimentale**

La technique consiste à introduire dans un réacteur un mélange contenant une masse déterminée de la fraction granulométrique choisie avec 2 ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) par gramme [149]. Le mélange a été chauffé au reflux à 85 ° C pendant 2 h, puis carbonisé dans un réacteur tubulaire en quartz d'un diamètre d'environ 3 cm à 500 ° C sous un débit de 20 l / h d'azote. Pour éliminer l'excès de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, le charbon préparé a été lavé à l'eau dans un extracteur Soxhlet jusqu'à atteindre un pH neutre .L'échantillon a été séché à 110 ° C dans un four [150]. Pendant 24 h puis stockés dans des récipients

### III.1.3.2. Charbon actif commercial

Le charbon actif commercial, noté CAC, utilisé dans les essais est de marque UN1362

- **Echantillonnage et lavage** : le charbon actif commercial est lavé avec de l'eau distillé avec un soxhlet, afin d'éliminer les impuretés. Ce dernier est séché dans une étuve à une température comprise entre 80 et 100°C, puis broyé.

### III.1.4. Caractérisation de la poudre de noyaux de dattes

#### III.1.4.1. Granulométrie

L'analyse granulométrique de notre échantillon est déterminée par passage d'une prise d'essai de 12 g de la poudre séchée à travers une série de tamis dont les diamètres des mailles sont : 100µm ; 200µm ; 400µm ; 500 ; 630µm ; 800µm et 1 mm. Le tamisage est réalisé suivant l'ordre décroissant. On pèse à chaque fois la fraction recueillie sur une balance de précision (±0.01g).[77]

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

$$d_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n m_i} \sum_{i=1}^n m_i \times \Phi_m$$

Avec

m<sub>i</sub> : masse de la fraction i recueillie (g),

Φ<sub>m</sub>: Diamètre moyen de maille de deux tamis consécutifs (mm),

n : nombre de fraction.

#### III.1.4.2. Mesure du taux d'humidité

Le taux d'humidité représente la quantité d'eau physiquement liée à des noyaux de dattes. Le taux d'humidité pour tous les échantillons, est déterminé par la norme américaine

ASTM D 3173-03[151]. Une masse connue de l'adsorbant est déposée dans un creuset en porcelaine et placée dans une étuve, dont la température est maintenue entre 104 et 110°C durant 1 heure de temps. Le taux d'humidité est calculé comme suit :

$$\text{Taux d'humidité \%} = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \cdot 100$$

Avec :

$m_0$  : Masse initiale ;

$m_f$  : Masse finale après une heure de chauffe.

La valeur classique de la teneur en eau pour le charbon actif commercial varie entre 1 à 5 % en masse

### III.1.4.3. Détermination de la teneur en matière grasse (NF EN ISO 734-1,2000)

Dans ce travail nous avons effectué l'extraction de l'huile des noyaux de dattes en utilisant l'hexane.

#### III.1.4.3.1. Principe de la méthode d'extraction à chaud (Soxhlet)

Quand le ballon est chauffé, les vapeurs du solvant passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérateur et retombent dans le corps de l'extracteur, faisant ainsi macérer le solide dans le solvant. Le condensat s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube-siphon, ce qui provoque le retour du liquide dans le ballon, accompagné de substances extraites. Le cycle reprend et le solvant contenu dans le ballon s'enrichit progressivement en composés solubles. Comme seul le solvant peut s'évaporer de nouveau, la matière grasse s'accumule dans le ballon jusqu'à ce que l'extraction soit complète.

#### 1. Mode opératoire

La matière grasse contenue dans le noyau de datte est extraite à partir de 30g de poudre en utilisant la méthode de soxhlet, le solvant utilisé est l'hexane. Après la distillation le pourcentage des lipides est exprimé en poids de la matière sèche.

- Sécher le ballon de 500ml à l'étuve à 105°C pendant une heure ;
- Refroidir le ballon au dessiccateur pendant 30mn ;
- Peser 30g environ du noyau et de la tige de dattes broyer ;

- Introduire le broyat dans la cartouche avec la prise d'essai à l'intérieur de l'appareil Soxhlet ;
- Placer la cartouche avec a prise d'essai à l'intérieure de l'appareil Soxhlet ;
- Verser 200ml de solvant d'extraction dans le ballon et 50ml dans l'extracteur ;
- Chauffer le ballon pendant 8heureees (20siphonages par heures) jusqu'à l'épuisement de la matière grasse ;
- Après, éliminer le solvant du ballon par distillation ;
- Sécher le résidu du ballon dans une étuve à 70-80 °C ;
- Refroidir le ballon au dessiccateur pendant 30mn ;
- Peser le ballon avec l'huile à la précision de 0.001g ;
- Répéter l'opération de séchage jusqu'à obtention d'un poids constant du ballon.

## 2. Expression des résultats

Le rendement d'extraction correspondant au taux de matière grasse est calculé selon la formule suivante :

$$MG(\%) = - \frac{(P1 - P2)}{P3} \times 100$$

Soit :

P1 : Poids du ballon vide (g).

P2 : Poids du ballon avec l'huile extraite (g).

P3 : Poids de la prise d'essai (g).

### III.1.5. Caractérisation du charbon actif

#### III.1.5.1. La surface spécifique par modèle BET

##### 1. Théorie de BET

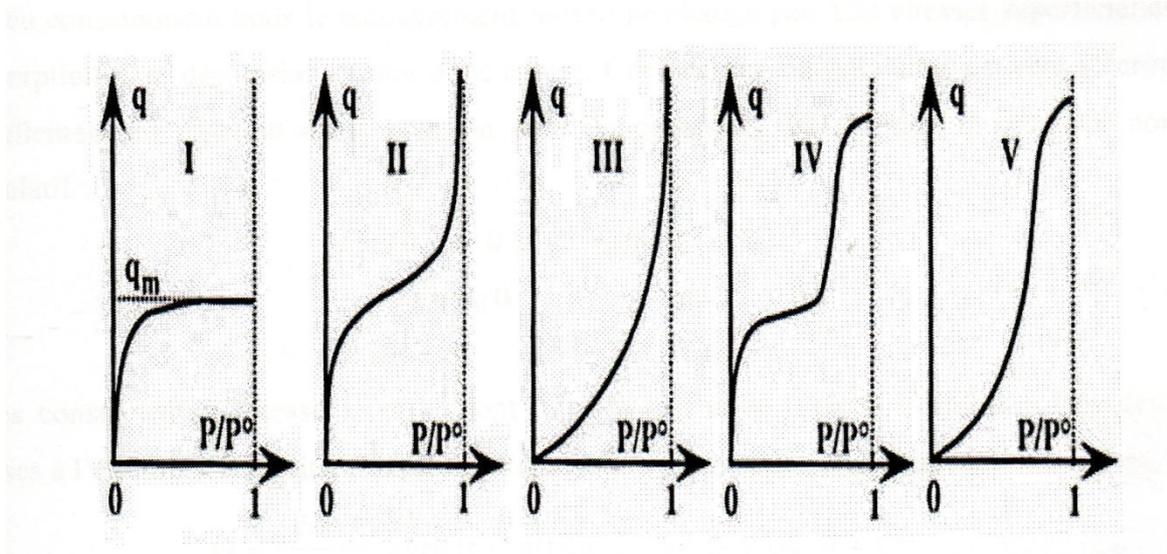
Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante.[152]

## 2. Le principe :

Afin de caractériser un solide dans l'absolu, on définit la quantité spécifique de gaz adsorbée, rapportée à la masse du solide. La surface spécifique (exprimé en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) d'un support catalytique est l'une des caractéristiques essentielles. Elle varie d'un support à un autre. Ainsi pour des solides poreux, tel que le charbon actif, cette grandeur peut atteindre  $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ce qui suggère, que l'essentiel de l'aire développée par le solide est dans ses pores. On parle alors de surface poreuse, par opposition à la surface externe ou géométrique.

Il existe cinq types d'isothermes dont la nature est liée à la porosité des solides. La figure montre ces différences.

- Le type I s'apparente à l'isotherme de langmuir, mais il est attribué à une adsorption sur un solide dont la surface est principalement microporeuse ;
- Le type II correspond à l'adsorption en polycouches sur un solide non poreux ou macroporeux ;
- Le type III correspond à un cas où l'adsorption des molécules est très peu énergétique ;
- Les types IV et V présentent une altération de la forme typique des types II et III à des pressions relatives intermédiaires



**Figure III.1:** Représentation des différents types d'isothermes d'adsorption et de désorption des systèmes gaz-solides

Brunauer, Emmett et Teller se sont attachés à décrire l'isotherme de type II par une théorie qui porte leurs noms (BET). L'isotherme du type II ressemble à l'isotherme de langmuiraux faibles pressions, puis au lieu d'une évolution vers l'adsorption limite, un excès d'adsorption apparaît et se développe jusqu'au moment où l'on atteint la condensation. Ce modèle est appliqué dans un domaine de pression relative du gaz adsorbé comprise entre 0,05 et 0,35.

L'analyse texturale des échantillons, qui basé sur l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à basse température (77k), a été réalisée au centre de recherche scientifique et technique en analyses phisico-chimiques (CRAPC) sur un appareil micrométrics de © 1994-2013 quantachrome instruments version 11.03. La méthode de calcul est la méthode de Boer

La détermination de la surface est calculée par la transformée linéaire de l'équation de Brunner, Emmett et Teller (BET):[153]

$$\frac{P/P_0}{V_a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} \cdot (P/P_0)$$

Où :

$P_0$ : pression de la vapeur saturante.

$P$ : pression d'équilibre.

$V_a$  : Volume adsorbé.

$V_m$  : Volume d'une monocouche.

$C$ : constante B.E.T caractéristique de la chaleur d'adsorption des couples adsorbat-adsorbant.

$$C = \exp\left(\frac{Q_{ads} - Q_L}{RT}\right)$$

Avec :

$Q_{ads}$  : Chaleur d'adsorption.

$Q_L$  : Chaleur de liquéfaction.

Dans le cas des charbons actifs,  $C$  est généralement grand ; La valeur de l'ordonnée à l'origine est donc négligée et  $C$  et  $(C-1)$  sont considérés égaux.

L'équation devient :

$$\frac{P/P_0}{V_a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m} + (P/P_0)$$

Connaissant l'aire  $\delta_m$  occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide, il est possible de calculer la surface spécifique notée SBET (en m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) à l'aide de

$$S_{\text{BET}} = \frac{N}{22400} \cdot \frac{V_m \cdot \delta_m}{m}$$

Où :

$\sigma_m = 16.2 \text{ \AA}^2$  pour  $N_2$  à 77 K.

N : le nombre d'Avogadro (6,023.10<sup>23</sup> molécules / mole).

m : masse de l'échantillon.

La droite obtenue en portant  $(P/P_0) / [V_a \cdot (1 - P/P_0)]$  en fonction de  $(P/P_0)$  donne accès à  $V_m$  et donc à la surface spécifique.

Le dégazage est effectué sous vide dynamique primaire à la température de 100°C pendant une heure. Les quantités adsorbées sont ramenées à la masse de solide mesurée après dégazage.

### III.1.5.2. Le degré d'activation « burn-off »

Le degré d'activation (ou taux d'activation) est un facteur important. Il est généralement appelé « burn-off » et caractérise la qualité de la porosité. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale. La perte en masse durant la phase d'activation sous atmosphère contrôlée indique le taux d'activation « burn-off » défini par [154]:

$$\text{burn-off} (\%) = \frac{\text{masse initiale} - \text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \times 100$$

Avec :

$m_0$  : masse initiale ;

$m_f$ : masse finale.

Le burn-off augmente avec la durée de l'activation.

### III.1.5.3. Le point de charge nulle (pHpzc)

Le pHpzc ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [155].

Une façon simple et rapide pour déterminer le pHpzc est de placer 50 ml de l'eau distillée en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). On ajoute ensuite à chaque flacon 50 mg d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe  $\Delta\text{pH} = f(\text{pHi})$  où  $\Delta\text{pH} = (\text{pHf} - \text{pHi})$ , l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique [156].

### III.1.5.4. Détermination des fonctions de surface (Méthode de Boehm)

#### 1. Procédure expérimentale

La détermination des groupements de surface acides et basiques pour les adsorbants préparés est basée sur la méthode de Boehm [157]. La procédure expérimentale suivie dans notre travail, pour le dosage des groupements de surface est décrite par Goertzen et al. [158] :

- Des solutions de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH et HCl (0,05 M) ont été préparées en utilisant de l'eau distillée (l'eau distillée est préalablement bouillie pour éliminer le  $\text{CO}_2$  dissout) ;
- 900 mg de l'adsorbant ont été mélangés à 30 mL de chaque solution ;
- Les flacons sont ensuite placés sur un appareil d'agitation mécanique, à température ambiante pendant 24 heures ;
- A la fin de cette période, les solutions ont été filtrées à l'aide d'un filtre nylon à 0.2  $\mu\text{m}$  et 10 mL de chacun des filtrats ont été prises par une pipette et placés dans un bécher.
- Les filtrats de NaOH et  $\text{NaHCO}_3$  ont été acidifiées par l'ajout de 20 mL de HCl (0.05M), pour assurer la neutralisation complète des deux bases ;
- Le filtrat de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a été acidifié par l'ajout de 30 mL de HCl (0.05M), pour assurer la neutralisation complète de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  qui nécessite deux protons contrairement aux NaOH et  $\text{NaHCO}_3$  qui ne nécessitent qu'un seul proton ;
- Les trois filtrats acidifiées ont été ensuite titrés (titrage inverse) par une solution de NaOH (0.05M) et le volume de NaOH à l'équilibre est noté. Le titrage a été suivi par un pH mètre et le volume de NaOH à l'équilibre a été déterminé à  $\text{pH}=7.0$  ;
- Le filtrat de HCl a été directement titré (titrage directe) par une solution de NaOH (0.05M), notant le volume de NaOH à l'équilibre.

## 2. Méthode de calcul

Les méthodes de calcul utilisées, pour la détermination de la quantité des fonctions (groupements) à la surface d'un adsorbant, varient en fonction de la méthode de titrage utilisée c'est-à-dire titrage inverse ou titrage direct [158] :

Pour le titrage inverse la quantité des groupements acides à la surface de l'adsorbant est déterminée comme suit :

$$[HCl] V_{HCl} = [NaOH] V_{NaOH} + \left( \frac{n_{HCl}}{n_B} [B] V_B - n_{CSF} \right) \frac{V_f}{V_B}$$

$$n_{CSF} = \frac{n_{HCl}}{n_B} [B] V_B - ([HCl] V_{HCl} - [NaOH] V_{NaOH}) \frac{V_B}{V_f}$$

Avec :

$n_{CSF}$ : Nombre de moles des fonctions de surface de l'adsorbant qui réagissent avec la base durant l'étape d'agitation ;

[B] : Concentration de la base mélangée avec l'adsorbant (0.05M) ;

$V_B$  : Volume de la base mélangée avec l'adsorbant (30 mL) ;

$V_f$ : Volume du filtrat pris du volume de la base  $V_B$  (10 mL) ;

[HCl] : Concentration de la solution de HCl utilisée pour acidifier les trois bases (0.05M) ;

$V_{HCl}$  : Volume de la solution d'HCl utilisée pour acidifier les trois bases (20 mL dans le cas de NaOH et NaHCO<sub>3</sub> et 30 mL dans le cas de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ;

$\frac{n_{HCl}}{n_B}$ : Rapport molaire de l'acide et de la base ;

[NaOH] : Concentration de la solution de HCl utilisée pour le titrage inverse (0.05M) ;

$V_{NaOH}$  : Volume de la solution de NaOH à l'équilibre (le seul inconnu dans l'équation) ;

Pour la quantification des groupements acides à la surface de l'adsorbant, on considère que :

NaOH réagit avec tous les groupements acides de l'adsorbant (carboxyliques, lactoniques et phénoliques), donc :

$$\text{Groupements acides totales (mol)} = n_{CSF} (\text{NaOH})$$

- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> réagit avec les groupements carboxyliques et lactoniques, donc la différence entre le  $n_{CSF}$  déterminé par NaOH et le  $n_{CSF}$  déterminé par Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> représente la quantité des groupements phénoliques de surface :

$$\text{Groupements phénoliques (mol)} = n_{CSF} (\text{NaOH}) - n_{CSF} (\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

-  $\text{NaHCO}_3$  réagit seulement avec les groupes carboxyliques, donc :

$$\text{Groupements carboxyliques (mol)} = n_{CSF} (\text{NaHCO}_3)$$

$$\text{Groupements lactoniques (mol)} = n_{CSF} (\text{Na}_2\text{CO}_3) - n_{CSF} (\text{NaHCO}_3)$$

Pour le titrage direct la quantité des groupements basiques à la surface de l'adsorbant est déterminée comme suit :

$$n_{CSF} = [A]V_A - [\text{NaOH}]V_{\text{NaOH}} \frac{V_A}{V_f}$$

Avec :

$n_{CSF}$ : Nombre de moles des fonctions basiques de surface de l'adsorbant qui réagissent avec l'acide durant l'étape d'agitation ;

[A] : Concentration de l'acide (HCl) mélangée avec l'adsorbant (0.05M) ;

$V_A$  : Volume de l'acide (HCl) mélangée avec l'adsorbant (30 mL) ;

$V_f$ : Volume du filtrat pris du volume de l'acide VA (10 mL) ;

[NaOH] : Concentration de la solution de NaOH utilisée pour le titrage direct (0.05M) ;

$V_{\text{NaOH}}$  : Volume de la solution de NaOH à l'équilibre (le seul inconnu dans l'équation) ;

Considérant que le HCl réagit avec l'ensemble des groupements basiques de surface, donc :

$$\text{Groupements basiques totales (mol)} = n_{CSF} (\text{HCl})$$

## III.2. Synthèse chimique de nanoparticules d'argent par la méthode polyol avec chauffage à reflux

Combiner la méthode polyol au chauffage à reflux permet de chauffer un mélange réactionnel, à pression atmosphérique, sans que les vapeurs des composés chimiques contenus s'évaporent. Dans le cas du montage à reflux, le ballon est surmonté d'un réfrigérant à boules. Les vapeurs s'élèvent puis se recondensent. On garde le mélange réactionnel sous forme liquide dans le ballon.

### III.2.1. Matériaux et méthodologie

Pour la synthèse de nanoparticules d'argent par la méthode polyol avec chauffage à reflux nous avons choisi comme précurseur le nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ), largement utilisé dans de nombreux travaux de recherche similaires, qui donne de résultats satisfaisants et qui est relativement peu coûteux. Comme réducteur, nous avons adopté l'éthanol [159] et comme stabilisateur le polyvinylpyrrolidone (PVP) [160] conventionnellement utilisé. Initialement, un ballon contenant une solution de 0,1 g de  $\text{AgNO}_3$ , 1 g de PVP et 20 ml d'éthanol 96% a été

immergé dans un bain d'huile. La solution a été ensuite chauffée à reflux à 160 ° C avec une agitation constante pendant 30 min. L'agitation a été réalisée à l'aide d'un mélangeur magnétique jusqu'à ce que la totalité du nitrate soit dissoute dans les solvants. Au cours du processus, la couleur de la solution devient rougeâtre après qu'elle a été transparente. Après refroidissement, la solution obtenue reste stable sans précipitation pendant plusieurs mois.

### **III.2.2. Méthodes d'analyse**

Des échantillons synthétisés ont été étudiés par spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis) dans la gamme de longueurs d'onde allant de 300 à 500 nm.

Le spectre FTIR montre les groupements fonctionnels à la surface des AgNp. ce sont ces molécules qui seraient responsable de la réduction et de la stabilisation des AgNp.

Le spectre DRX montre la nature nanocristalline des nanoparticules d'argent de taille moyenne

## **III.3. Synthèse verte de nanoparticules d'argent en utilisant les feuilles de thé noir**

### **III.3.1. Préparation de l'extrait de feuilles de thé noir usagées**

Les feuilles de thé noir usagées utilisées dans ce travail ont été collectées à partir de déchets de thé usagé à la maison. Les feuilles de thé ont été lavées à l'eau distillée pour enlever les piquets indésirables, séchées à température ambiante et ensuite stockées pour être utilisées dans la préparation des extraits de thé. On a fait bouillir 10 g de feuilles de thé séchées avec 100 mL d'eau distillée à 80 C° pendant 5 minutes [161] dans une fiole de 250 mL pour obtenir un extrait de feuilles de thé épuisées. La solution aqueuse obtenue a été filtrée à l'aide de papiers-filtres pour obtenir un extrait de thé, de couleur jaune-brun, destiné à être utilisé dans la synthèse des AgNPs.

### **III.3.2. Synthèse de nanoparticules d'argent**

Un certain volume d'extrait de feuilles de thé a été ajouté à la solution aqueuse d'AgNO<sub>3</sub> à des molarités spécifiques et mélangé à l'aide d'un mélangeur manuel. La solution de mélange a réagi à la lumière du soleil pendant un certain temps. Des échantillons ont ensuite été observés pour la formation d'AgNPs en observant le changement de couleur de la solution de mélange.

### **III.3.3. Effet de la concentration de nitrate d'argent sur la synthèse des AgNPs**

Mélanger 10 ml d'extrait de feuilles de thé noir dépensées avec 90 ml de solution aqueuse d'AgNO<sub>3</sub> de concentration différente (1, 3, 5, 7 et 9) mM dans un ballon de 250 ml. On a laissé la solution réagir à température ambiante sous la lumière du soleil pendant 10 minutes. [162]

La couleur du mélange en solution de nitrate d'argent et d'extrait de feuilles de thé noir dépensées est passée en 10 minutes de brun jaune à brun foncé sous la lumière du soleil. Il s'agit de la réduction des ions Ag<sup>+</sup> en nanoparticules AgO[163]. Le mélange de solution a été analysé par absorption UV. Les meilleurs résultats ont ensuite été sélectionnés à la meilleure concentration de la solution d'AgNO<sub>3</sub>.

#### **III.3.4. Effet du rapport d'extraction des feuilles du thé noir sur la synthèse des AgNPs**

L'effet du rapport de l'extrait de plante sur la synthèse des AgNPs a été examiné à temps d'exposition fixe à la lumière du soleil. Différents rapports de volume (5, 7, 10, 12 et 15 %) des extraits de feuilles de thé ont été mélangés avec la meilleure molarité de la solution aqueuse AgNO<sub>3</sub>. A ce stade, 5, 7, 10, 12 et 15 mL d'extrait de feuilles de thé noir usagées ont été ajoutés à 95, 93, 90, 88 et 85 mL de solution AgNO<sub>3</sub> respectivement et attendre 10 min pour le changement de couleur à la lumière du soleil à température ambiante. L'extrait et le mélange de solution AgNO<sub>3</sub> ont ensuite été analysés par UV. Les meilleurs résultats ont ensuite été prélevés au mieux sur un extrait végétal. [162]

#### **III.3.5. Effet de l'exposition au soleil sur la synthèse des AgNPs.**

L'effet de l'exposition au soleil sur la synthèse des AgNPs pour l'extrait de feuilles de thé dépensées a été étudié à différentes périodes d'exposition. Le meilleur volume d'extrait de plante a été ajouté à la meilleure molarité de la solution d'AgNO<sub>3</sub> à température ambiante et attendre que la couleur change à la lumière du soleil à différents moments (5, 7, 10, 12 et 15) min pour chaque échantillon. Le mélange de solution a ensuite été analysé par absorption UV. Les meilleurs résultats ont ensuite été obtenus au meilleur moment d'exposition.[162]

#### **III.3.7. Méthodes d'analyse**

##### **III.3.7.1. Absorption UV-Visible**

La formation de nanoparticules d'argent par réduction de la solution d'ions métalliques d'argent avec l'extrait de feuilles de thé noir dépensées a été initialement analysée à l'aide de

spectrophotomètres UV-Visible .Le spectromètre UV-Vis a été observé à une longueur d'onde de 320-800 nm avec une résolution de 1 nm.[162]

### **III.3.7.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)**

Pour analyser les groupes fonctionnels de notre solution. Une goutte d'échantillon a été placé sur 1 g de poudre de KBr qui est broyé dans un mortier d'abord et enfin pressé dans une pastille pour la mesure.

## **III.4. Synthèse de nanoparticules d'argent chargées avec charbonactieveet sa caractérisation**

### **III.4.1. Introduction**

Un matériau de charbon actif à activité antibactérienne peut être obtenu par imprégnation d'oxydes d'argent ou d'oxydes métalliques. Il existe plusieurs façons de produire des nanoparticules d'argent (AgNP) supportées sur une matrice de charbon actif. La technique que nous avons appliquée ici dans laquelle les AgNP sont du charbon inactivé chargé directement. Les nanoparticules d'argent sont des nanomatériaux couramment utilisés en raison de leurs propriétés antibactériennes, de leur conductivité électrique élevée et de leurs propriétés optiques uniques pouvant être utilisées dans diverses applications.

### **III.4.2. Synthèse de nanoparticules d'argent chargées avec carbone active**

Pour la préparation de NPAg-AC, des aliquotes appropriées de la solution de nanoparticules d'Ag ont été mélangées avec du charbon actif dans un grand érlenmeyer ouvert sous agitation magnétique pendant 12 h maximum, ce qui a entraîné le dépôt des NP d'Ag sur le charbon actif. Les nanoparticules d'Ag supportées par du carbone ont ensuite été filtrées et lavées en profondeur avec de l'eau doublement distillée. Les nanoparticules d'Ag supportées par du carbone ont généralement été séchées à 110 °C sous atmosphère N<sub>2</sub> pendant 10 h. Un mortier a été utilisé pour broyer de manière homogène les poudres de nanoparticules d'Ag supportées par du carbone. Les nanoparticules d'Ag soutenues par du carbone ont été stockées dans l'air à température ambiante et ont une durée de conservation d'au moins un an. [164]

### III.4.3. Caractérisation de charbon actif chargé en nanoparticules d'argent

#### III.4.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Le FTIR est peut-être l'outil le plus puissant pour identifier les types de liaisons chimiques (groupes fonctionnels). La longueur d'onde de la lumière absorbée est caractéristique de la liaison chimique et peut être vue dans ce spectre annoté. Les liaisons chimiques dans une molécule peuvent être déterminées en interprétant le spectre d'absorption infrarouge. Les spectres des échantillons ont été enregistrés entre 400 cm<sup>-1</sup> et 4000 cm<sup>-1</sup> en utilisant (spectromètre IR Affinity-1 Shimadzu FTIR) pour analyser les groupes fonctionnels des charbons activés chargés en nanoparticules d'argent. Environ 0,1 g d'échantillon a été mélangé avec 1 g de poudre de KBr dans un mortier et pressé dans une pastille pour la mesure.

#### III.4.3.2. Mesure de diffraction des rayons X (DRX)

Les techniques de diffusion des rayons X constituent une famille de techniques analytiques non destructives révélant des informations sur la structure cristallographique, la composition chimique et les propriétés physiques des matériaux et des films minces. Ces techniques sont basées sur l'observation de l'intensité diffusée d'un faisceau de rayons X atteignant un échantillon en fonction de l'angle incident et dispersé, de la polarisation et de la longueur d'onde ou de l'énergie. Les charbons activés ont été broyés pour former des poudres fines, puis légèrement pressés sur un support en acier inoxydable à l'aide d'un ruban conducteur en carbone. Et les spectres ont été analysés en utilisant Logiciel Origin.8. La taille de domaine des cristallites a été calculée à partir de la largeur des pics des DRX, en supposant qu'ils sont exempts de souches non uniformes, à l'aide de la formule de Scherrer.

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où D est la taille moyenne du domaine cristallite perpendiculaire aux plans réfléchissants,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $\beta$  est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) et  $\theta$  est l'angle de diffraction. Pour éliminer l'élargissement instrumental supplémentaire, la FWHM a été corrigée en utilisant le FWHM

### III.4.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un type de microscope électronique qui imite un échantillon en le balayant avec un faisceau d'électrons de haute énergie dans un motif à balayage tramé. La morphologie, la taille et les structures de la particule ont été examinées en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB).

## III.5. L'activité antimicrobienne

Cependant, l'activité antimicrobienne des nanoparticules d'argent n'a pas été clairement révélée. Plusieurs études suggèrent que les NP-Ag peuvent causer un changement morphologique mortel dans la membrane bactérienne qui peut conduire à une augmentation de la perméabilité de la membrane et causer la mort bactérienne en conséquence [165]. Le changement morphologique de la membrane peut être dû à l'ancrage direct des nanoparticules [165]. D'autres études ont proposé que l'activité antimicrobienne des nanoparticules d'argent pourrait être due à l'effet antimicrobien direct des ions d'argent qui pourraient être libérées par les nanoparticules [166]

### III.5.1. Étude des propriétés antibactériennes des dispersions de nanoparticules d'argent

#### III.5.1.1 Choix des bactéries

Notre choix s'est porté sur deux micro-organismes, respectivement *Escherichia coli* une bactérie intestinale (Gram négatif) des mammifères, très commune chez l'être humain est une bactérie que l'on trouve couramment dans le tube digestif de l'être humain et des organismes à sang chaud. La plupart des souches sont inoffensives. Certaines en revanche peuvent provoquer une intoxication alimentaire grave. Et *Pseudomonas aeruginosa* est une bactérie gram-négative du genre *Pseudomonas* C'est l'une des bactéries les plus difficiles à traiter cliniquement vivant dans les sols et en milieu humide (nuages, robinets, bouchons) très résistant à de nombreux antiseptiques, fréquent en milieu hospitalier, entraînant l'apparition (du fait de sa résistance aux antibiotiques) de véritables souches d'hôpital. Elle peut survivre dans de l'eau distillée ou salée, voire se développer dans certaines solutions antiseptiques ou antibiotiques. En raison de leur très large implication dans les phénomènes de contamination et d'infections rencontrées.

**III.5.1.2. Protocoles expérimental**

Nous avons effectué un test qualitatif et quantitatif antibactérien. La propriété antibactérienne des nanoparticules chargés par le charbon actif a été examinée par inhibition de la croissance d'*Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa* sur gélose Luria-Bertani (LB) dans un milieu à 1,5 % pour le test qualitatif alors que l'effet antibactérien de NP-Ag a été étudié dans un bouillon LB (récepteur : tryptone 10 g, extrait de levure 5 g, NaCl 10 g, H<sub>2</sub>O à 1l) pour le test quantitatif. [167]

**1. L'étude qualitative antibactérienne de nanoparticules d'argent-charbon actif**

Pour le dosage qualitativement antibactérien de l'AgAC sur milieu gélosé LB, la composition de trois boîtes de Pétri a été préparée comme suit : seulement milieu gélosé LB (plat (a)), milieu gélosé LB mélangé à 0,15 g AC (plat (b)), et 0,15 g AgAC (plat (c)). Après solidification du milieu, d'*Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa* ont été striés uniformément sur les trois plats, puis incubés à 37 °C pendant 24 h. La croissance des bactéries a été observée par des colonies blanches apparues sur le milieu. [167]

**2. L'étude quantitative antibactérienne de nanoparticules d'argent-charbon actif**

Pour le dosage quantitatif antibactérien des nanoparticules d'argent-charbon actif et pour les nanoparticules d'argent seul dans le bouillon LB, la composition du milieu de 2 ml contenu dans plusieurs tubes a été préparée comme suit : seulement le bouillon LB (témoin négatif), le bouillon LB complété avec 120 µl de solution (témoin) et le bouillon LB complété avec NPAg ou NPAg-CA (test antibactérien). La quantité d'NPAg et NPAg-CA a été ajustée pour obtenir une concentration de 2 à 200 g/ml. Une seule colonie d'*Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa* a été prélevée et cultivée pendant la nuit pour croître jusqu'à une concentration de  $1,7 \times 10^9$  cellules/ml. [167]

La densité optique à 595 nm, égale à la concentration de  $1,7 \times 10^9$  cellules/ml. 1 µl de cette culture de nuit a été transféré dans ces tubes de sorte que la concentration finale d'*E. coli* et *pseudomonasa* a été obtenue, était de  $8,5 \times 10^5$  cellules/ml. Les tubes ont ensuite été incubés dans un shaker à 37 °C. [167]

## IV.1 Introduction

La transformation de la biomasse en charbon actif hautement poreux est intéressante, en particulier du point de vue de la réutilisation des produits agricoles. Dans cette étude, les noyaux de dattes ont été utilisés comme précurseurs pour la préparation des charbons actifs par la méthode d'activation chimique utilisant l'acide phosphorique.

Au cours des deux dernière décennies, de nombreuses méthodes de synthèse ont été rapportées pour le la préparation de nanoparticules d'argent.

En général, les nanoparticules d'argent peuvent être produites par diverses méthodes :

La méthode de synthèse utilisée dans la présente étude est la méthode dite polyol, qui est bien adaptée à la mise en œuvre de la préparation de nanoparticules de l'argent et aussi par d'autre méthode « méthode verte »

Ces charbons actifs pourraient être spécialement préparés pour des applications liées au traitement des eaux usées.[168]

## IV.2. Noyaux de dattes

### IV.2.1. Le rendement

La caractérisation est réalisée sur 12 noyaux prélevés au hasard sur lesquels on a déterminé :

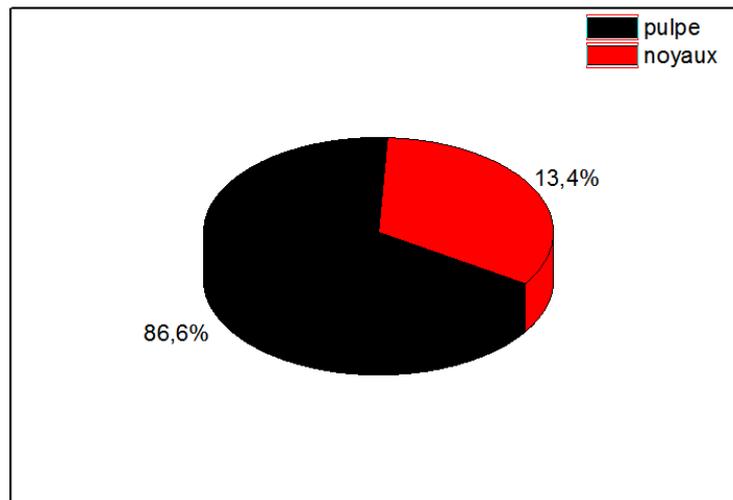
Les poids de la datte entier ; de son noyaux, à l'aide d'une balance analytique de précision de 0,001g.

**Tableau IV.1** : les valeurs moyennes des compositions de datte

Paramètres	Valeur moyenne
Poids de la datte	12.5 g
Poids de la pulpe	10.8 g
Poids de noyau	1.7 g

La pulpe de la datte représente une proportion de 80 à 95% du poids total du fruit, selon la variété et les conditions pédoclimatiques [169]

Le noyau présente 7 à 30 % du poids de la datte. Il est composé d'un albumen blanc, dur et corné protégé par une enveloppe cellulosique [170].



**FigureIV.1** :les valeurs moyennes des compositions de datte

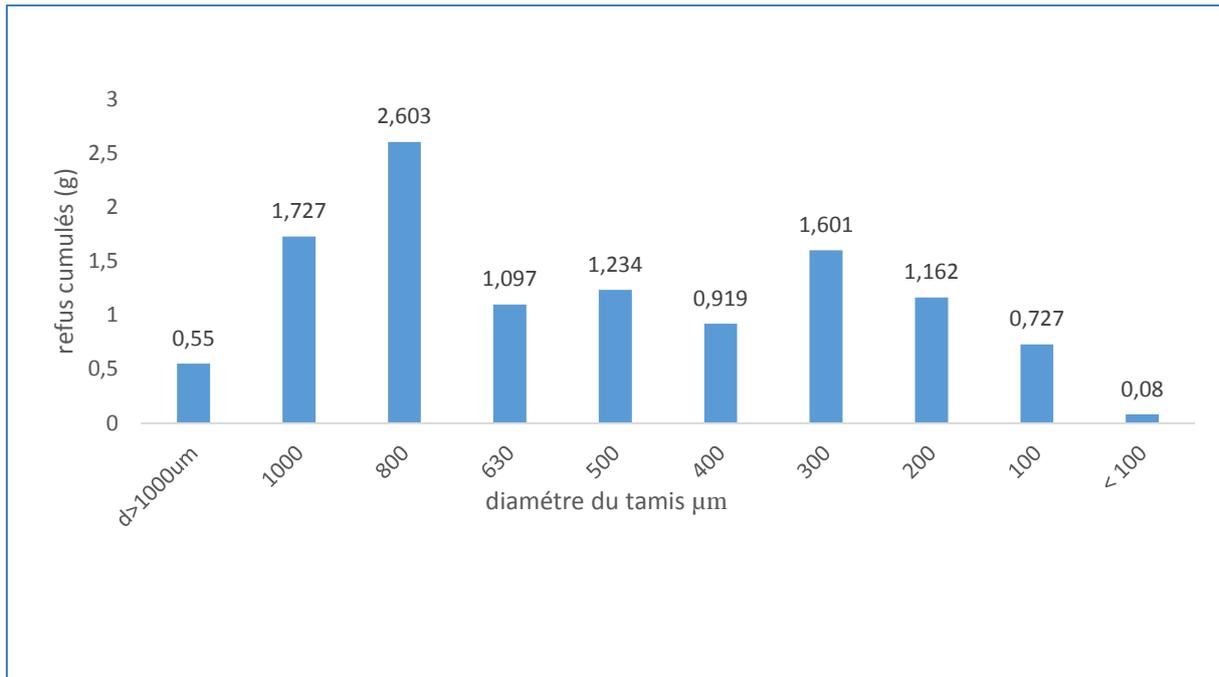
### **IV.2.2. La préparation de noyaux de dattes**

Les noyaux de dattes ont été lavés plusieurs fois à l'eau distillée, puis séchés à 110°C pendant 24 heures et enfin broyés et tamisés, en utilisant la fraction de granulométrie comprise entre 0,1 et 1,0 mm pour la préparation des charbons actifs.

### **IV.2.3. Caractérisation de la poudre des noyaux de dattes**

#### **IV.2.3.1. Granulométrie**

La technique de la granulométrie utilisée est basée sur le principe de la diffraction et de la diffusion des grains. Cette technique permet d'étudier la granulométrie des particules dont la taille est comprise entre 100 et 1200 $\mu$ m. Les appareils récents permettent d'observer une gamme de taille allant de 0,02 à 2mm.



**FigureIV.2** : la granulométrie de poudre des noyaux

$$d_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n m_i} \sum_{i=1}^n m_i \times \Phi_m$$

$$d_m = 753 \mu\text{m}$$

#### IV.2.3.2. Taux d'humidité et de la teneur en matière grasse

Le taux d'humidité des noyaux de dattes est de 7,87 %. Cette valeur est analogue à celle trouvée par Hussein et al [171] qui est de 7 %. Elle est par contre, plus élevée que celles trouvées par Devshony et al. [172] pour d'autres variétés (4,22 – 4,78 %) et [173] (3,14 %)

La variation constatée dans le taux d'humidité des noyaux de dattes peut être due à la différence des variétés étudiées ou simplement à l'intensité du traitement thermique appliqué lors de leur séchage.

**TableauIV.2 :** Valeurs moyennes des constituants chimiques des noyaux de dattes (Mech-Degla).

Composition	Valeur moyenne %
humidité	8.2
MG	6.32

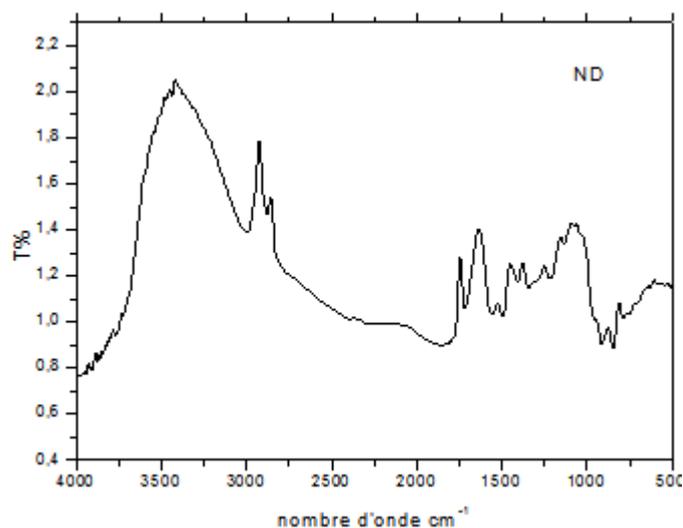
Généralement, le taux de la matière grasse varie dans la gamme de 7 à 10% comme il a été signalé par Barreveld [174]. La bibliographie rapporte de grandes différences dans la teneur en matière grasse, en relation étroite avec le facteur variétal. Ainsi, des teneurs identiques ont été largement rapportées par Lecheb et al. , Devshony et al [175] varie entre 10 et 12%. Et pour Boudechiche et al. [176], ont rapporté que ce taux s'étend de 5,13% et 7,12%

#### IV.2.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Il existe deux zones principales dans un spectre IR :

✓ Une première zone est au milieu correspondant à un nombre d'onde supérieur à  $500\text{cm}^{-1}$  et inférieure à  $3600\text{cm}^{-1}$  où se trouvent les bandes caractéristiques des liaisons de la molécule.

✓ Une seconde zone à droite correspondant à un nombre d'onde inférieur à  $500\text{cm}^{-1}$ , et à gauche correspondant à un nombre d'onde supérieure à  $3600\text{cm}^{-1}$  appelée « empreinte digitale » que nous ne pourrons pas analyser à cause de sa complexité.



**Figure IV.3:** la spectrométrie FT-IR des noyaux de dattes

Nous avons identifié les groupements fonctionnels suivants :

- La bande de  $761\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements C-H, aromatique
- Les bandes d'adsorption située aux  $812,843$  et  $859\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements p-disubstitué
- La bande de  $1152\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements C-N
- La bande de  $1250\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements C-C
- La bande de  $1373\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements O-H.
- La bande de  $1445\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements C-H
- La bande de  $1518\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements C=C aromatique
- La bande de  $1636\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements C=C
- La bande de  $1713\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements C=O acide carboxylique
- La bande de  $1744\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements C=O ester
- Les bandes d'adsorption située aux  $2846$ ,  $1918$ , et  $2980\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements O-H acide carboxylique
- La bande de  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements O-H alcoolisé N-H

### IV.3. Charbon actif

#### IV.3.1. La préparation du charbon actif

Les charbons sont des matériaux bon marché parce qu'ils peuvent être fabriqués à partir de n'importe quelle source carbonée par activation physique ou chimique.

La préparation des charbons actifs à l'aide des noyaux de dattes s'effectue en deux étapes : pyrolyse du précurseur brut pour éliminer les matières volatiles et l'activation des matières carbonisées par traitement activant chimique.

**TableauIV.3** :Conditions de préparation du charbon actif

Le débit d'azote (ml/min)	20 l/h
Type du four	Carbonisation
Température de pyrolyse C°	500 C°
Durée du palier (h)	2 heures
Rampe 1 C°/min	10 C°/min
Rampe 2 C°/min	10 C°/min
Nature d'échantillon	Noyaux des dattes + acide phosphorique
Granulométrie (µm)	200 et 500

La poudre de noyaux de dattes a été imprégnée de 2 mL de  $H_3PO_4$  (85 % en poids) par gramme comme proposé par Bouchenafa-Saib et al[177], et le mélange a été porté à reflux à 85°C pendant 2 h. L'étape de carbonisation a été réalisée dans un réacteur en quartz à 500°C, avec une rampe de  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ , pendant 2 h sous azote 20 l/h. Les échantillons préparés ont été nommés : CAD2, CAD5. Pour éliminer l'excès de  $H_3PO_4$ , les charbons actifs obtenus ont été lavés dans un extracteur Soxhlet jusqu'à ce qu'un pH neutre soit atteint. Les charbons actifs finaux ont été séchés à 110°C dans un four pendant 24 heures.

**FigureIV.4** : charbon actif des noyaux séché et broyé

### IV.3.2. Caractérisations du charbon actif

#### IV.3.2.1. Le degré d'activation « burn-off »

Les charbons actifs synthétisés présentent de bon rendement. Nous pouvons affirmer que les conditions optimales de préparation de charbon actif dépendent de la nature de la biomasse choisie.

La pyrolyse a été réalisée dans le four de carbonisation. Le «Burnoff» représente la perte de masse des noyaux de dattes imprégné, par L'acide phosphorique, due au traitement thermique de l'étape d'activation :

$$\text{burn-off (\%)} = \frac{\text{masse initiale} - \text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \times 100$$

**TableauIV.4 :** présentation les valeurs du Burn-off pour le charbon active préparé

CAD	CAD2	CAD5
Burn-off %	35.63	29.8

D'après les résultats, nous constatons que le rapport d'imprégnation effectuée de burn-off. En effet, il est réduit de 35.63% à 29.8% lorsqu'on a changé le diamètre de 200µm à 500µm

#### IV.3.2.2. Le point de charge nulle (pHpzc)

La caractérisation des charbons actifs par le point de charge nulle a été effectuée. Le pH<sub>PZC</sub> est la valeur du pH par laquelle la surface du matériau est neutre (le point de charge nulle).

- Si pH < pH<sub>pzc</sub> alors la charge nette est positive et la surface est attracteur de charges négatives (espèces portant des charges négatives).
- Si pH > pH<sub>pzc</sub> alors la charge nette est négative et la surface est attracteur de charges positives (espèces portant des charges positives).

Les points d'intersection qui résultent en traçant la courbe  $\Delta pH = f(\text{pH}_{\text{initial}})$  donnent les valeurs du pH<sub>pzc</sub> des différents échantillons du charbon actif

Les points de charge nulle représentant le pH du palier sont reportés sur le tableau suivant :

**TableauIV.5 :** présentation les valeurs du point de charge nulle

Charbon actif	CAD2	CAD5	CAC
pHpzc	7.5	7.02	8.53

Ces valeurs montrent bien que le charbon préparé est de nature neutre et que le rapport influé très peu sur la nature de surface.

#### IV.3.2.3. Détermination des fonctions de surface (Méthode de Boehm)

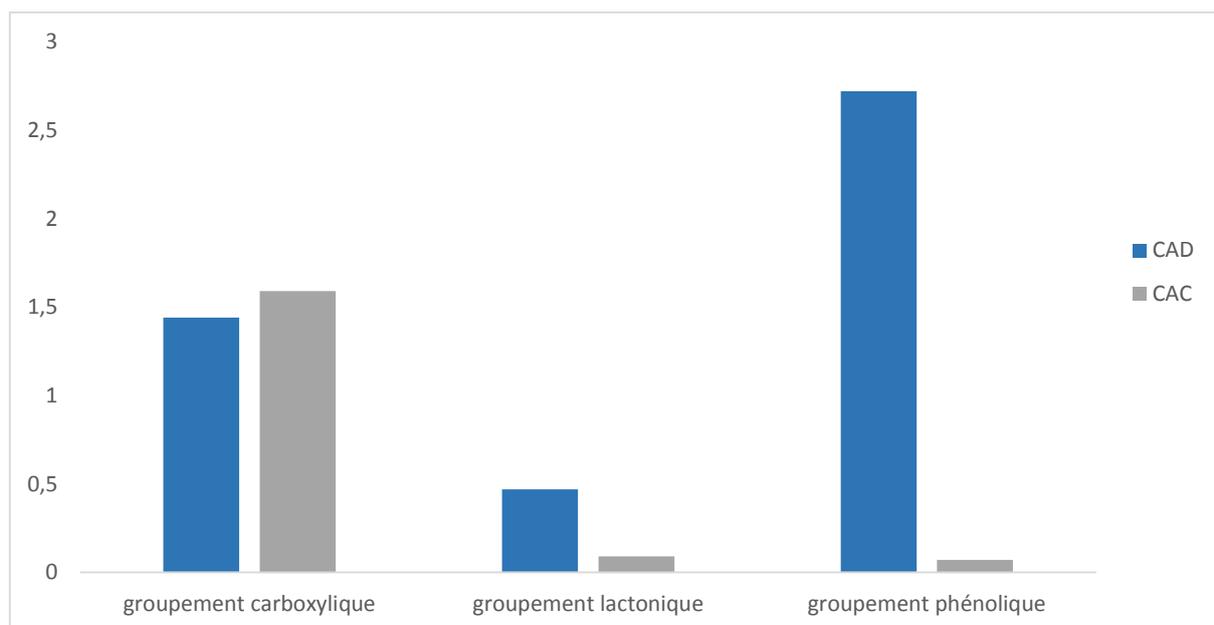
Le dosage des fonctions de surface a été effectué selon la méthode de Boehm qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface.

Cette méthode permet de calculer l'acidité et l'alcalinité totale d'un matériau, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques. Les résultats sont exprimés en  $\text{mmol.g}^{-1}$  de matériau. Le tableau mentionné ci-dessous montre l'ensemble des résultats expérimentaux des fonctions de surface

**Tableau IV.6 :** caractéristique chimique de la surface des charbons actifs

Les groupements	CAD2	CAC
Groupement carboxylique	1.44mmol/g	1.59mmol/g
Groupement lactonique	0.47mmol/g	0.09mmol/g
Groupement phénolique	2.72mmol/g	0.07mmol/g

Les résultats de titrage de Boehm (Tableau V.7) montrent l'acidité totale (phénols, lactones et acides carboxyliques) de CAD2 est supérieure à 4mmol/g et pour le CAC les résultats montrent l'acidité est de 1.75mmol/g et une basicité de 1.3mmol/g.



**FigureIV.5 :**Les résultats de titrage de Boehm

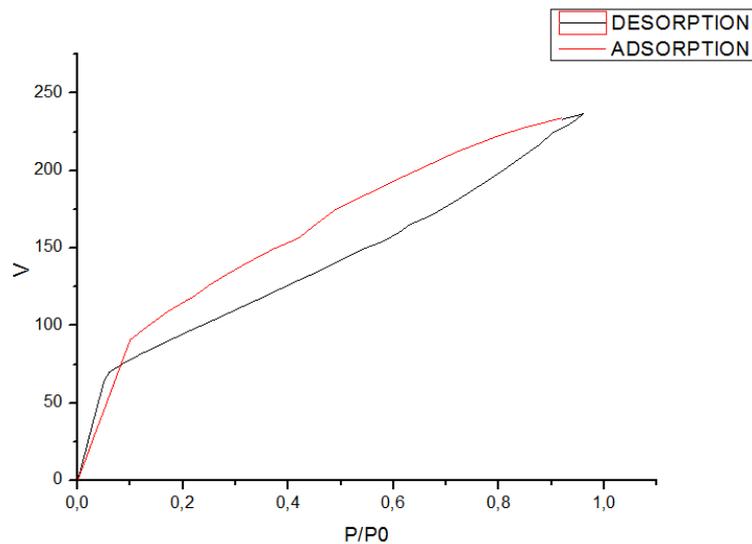
Les résultats portés sur l’histogramme nous permettent de constater que les teneurs des fonctions acides sont beaucoup plus importantes que celles des fonctions basiques. Les teneurs des fonctions acides comparées à celles basiques sont dans des rapports approximatifs de 7 pour CAD2 et 3 pour CAC.

La nature des groupements fonctionnels ainsi que les propriétés qui en découlent (acidité, basicité) sont dépendantes de la composition du précurseur et du processus de fabrication (carbonisation et activation).

#### IV.3.2.4. Surface spécifique par le modèle de BET

La surface spécifique est déterminée par physisorption de l’azote liquide à 77 K selon la méthode classique de Brunauer, Emmet et Teller appelée méthode BET

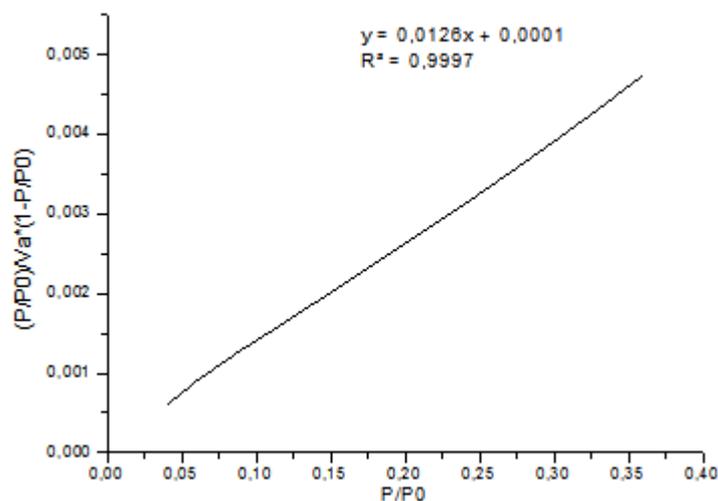
La figure IV.8 représente l’isotherme d’adsorption et de désorption du charbon actif :



**Figure IV.6 :**Présentation d'isotherme d'adsorption et de désorption du Charbon Actif

L'isotherme d'adsorption et de désorption est de type IV et correspond à l'adsorption en polycouches sur un solide poreux.

La courbe d'adsorption / désorption obtenue présente une boucle hystérèse pour laquelle la branche de désorption a rejoint la branche d'adsorption pour une pression relative supérieure 0,25. Cette hystérèse est significative de la présence de mésopores constitutifs d'une structure stable : il semble que l'on ait bien saturation des pores à la plus forte pression relative.



**Figure IV.7 :**Transformée de l'équation de BET du charbon actif CAD2

La figure présente le tracé de la transformée de l'équation de BET. Les droites obtenues de pente  $\alpha$  et d'ordonnée à l'origine  $\beta$  permettent de déterminer  $V_m$ . La connaissance de  $V_m$  permet de déterminer la surface spécifique.

Le tableau V.8 englobe les valeurs de surface spécifique calculé par la méthode de BET, pour le charbon actif préparé à base des noyaux de dattes à 500°C

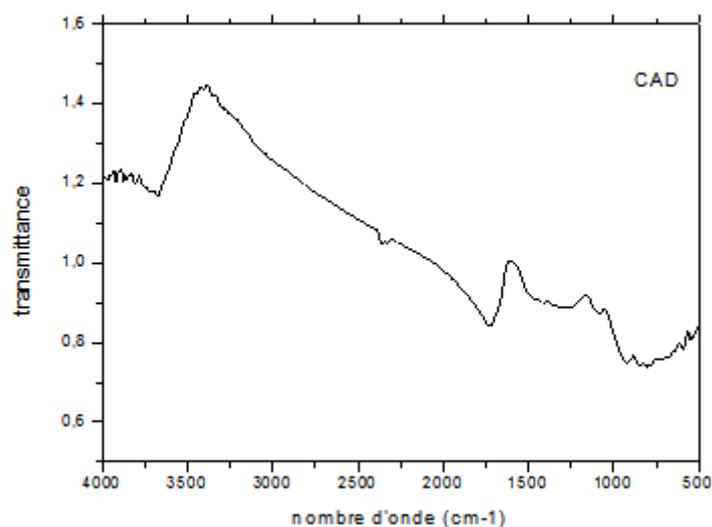
**Tableau IV.7 :** Propriétés texturales du charbon actif préparé CAD2

caractéristique	Surface BET $m^2/g$	$V_{\text{misoroporeux}}$ $cm^3/g$	Taille des grains ( $\mu m$ )	La masse mg	$V_{\text{poreux}}$ $cm^3/g$	Diametre moyen des pores ( $\text{Å}$ )	Densite apparente ( $g/cm^3$ )
CAD	1700	0.24	100	20	0.26	15.35	0.81

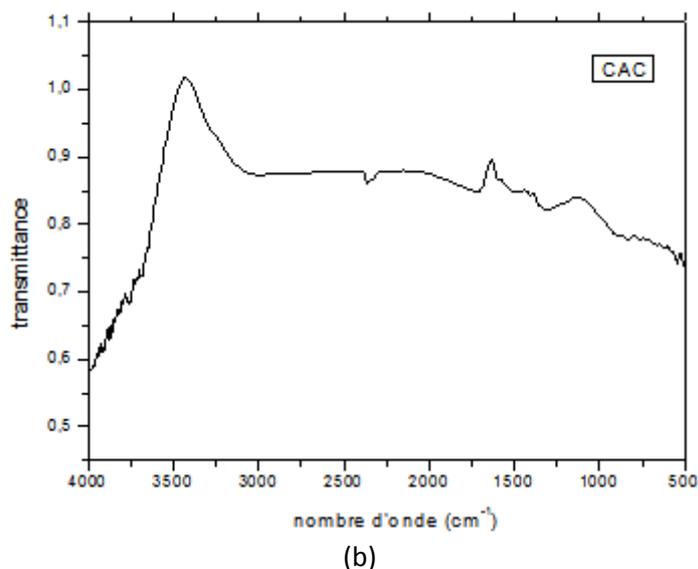
#### IV.3.2.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Les spectres FTIR sont réalisés pour une longueur d'onde comprise entre 500 et  $4000\text{cm}^{-1}$ .

La figure IV.8 présente les différents spectres relatifs au charbon actif préparé et commercial



(a)



**Figure IV.8** : la spectrométrie FT-IR de charbon actif préparé (a) et commercial (b)

L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'adsorption sur les deux charbons actifs CAD et CAC.

Pour le CAD on remarque l'apparition des groupements :

- Les bandes de 1049 et 1136  $\text{cm}^{-1}$  sont aux vibrations d'élongation des liaisons C-C.
- Les bandes de 1600 et 3433  $\text{cm}^{-1}$  est assignée aux vibrations de liaison C=C aromatique.

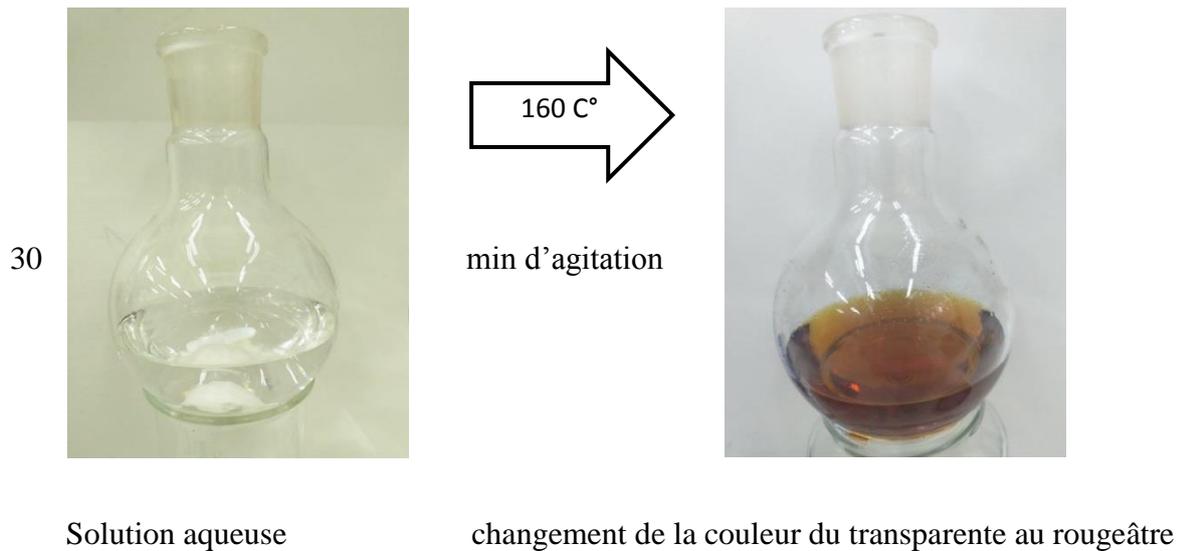
Tandis que pour le CAC, on remarque :

- La bande de 3433 est à la vibration d'élongation de liaison C=C aromatique.
- La bande de 1384 est à la vibration d'élongation de liaison O-H.
- La bande de 1663 est à la vibration d'élongation de liaison C=C.

## IV.4. Synthèse des nanoparticules d'argent

### IV.4.1. La méthode polyol

Dans cette étude, une quantité appropriée de PVPa a été dissoute dans 20 ml d'éthanol à 96%. Ensuite,  $\text{AgNO}_3$  a été ajouté à la solution dans un ballon sous agitation magnétique pendant 30 min à 160°C. On remarque le changement de couleur comme indiqué ci-dessous.



$AgNO_3$  + PVP + éthanol 96% transparente

**Figure IV.9** : la préparation de la solution aqueuse des nanoparticules d'argent

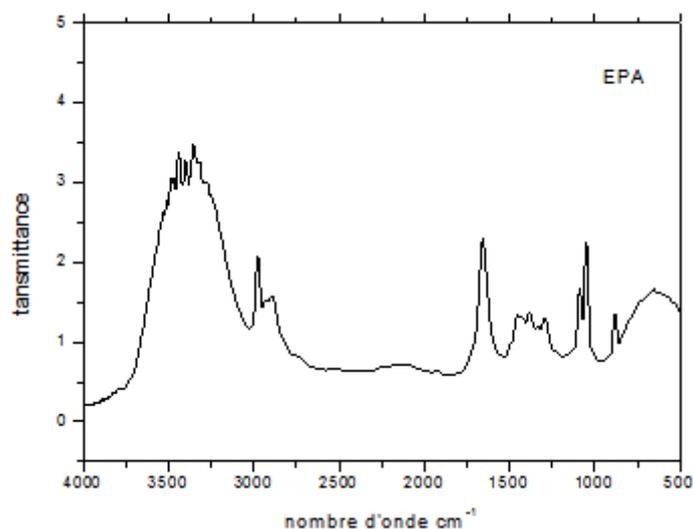
La solution transparente est devenue rougeâtre, ce qui indique la formation de particules d'argent. La solution est diluée et soumise à différentes analyses.

#### IV.4.1.1. Méthodes d'analyse

##### 1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

L'étude de ce spectre montre qu'il est composé de plusieurs bandes d'absorption correspondante aux liaisons directement liées aux constituants

Le spectre FTIR montre les groupements fonctionnels (C-H, C=C, N-H, N-O) à la surface des AgNp. ce sont ces molécules qui seraient responsable de la réduction et de la stabilisation des AgNp.



**FigureIV.10** : la spectrométrie FT-IR de la solution aqueuse des nanoparticules d'argent

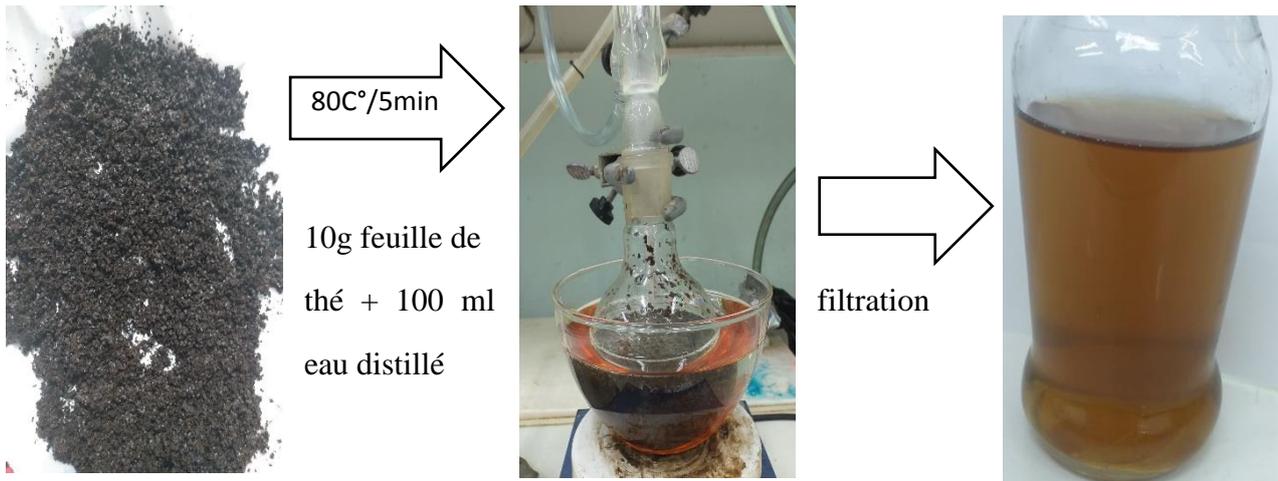
Nous avons identifié les groupements fonctionnels suivants :

- Les bandes de 1044 et 1085  $\text{cm}^{-1}$  sont aux vibrations d'élongation des liaisons C-OH (alcools)
- Les bandes de 1285 et 1379  $\text{cm}^{-1}$  est assignée aux vibrations de liaison O-H
- La bande de 1451 est à la vibration d'élongation de liaison C=C aromatique.
- La bande de 1451 est à la vibration d'élongation de liaison C=N
- Les bandes de 2888, 2924, 2970 sont aux vibrations d'élongation des liaisons C-H
- La bande de 3341 est à la vibration d'élongation de liaison O-H alcool lié N-H

#### IV.4.2. La méthode verte

La marque de thé choisi « TEA GALLERY », thé noir fabriqué au Vietnam.

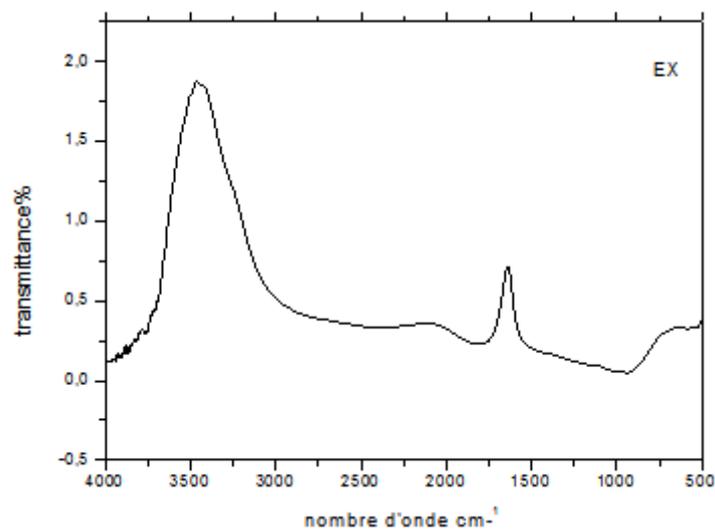
Les feuilles de thé noir usagées ont été soigneusement lavées deux ou 3 fois à l'eau robinet suivi avec l'eau distillé ; les sources propres sont séchées à l'ombre pendant 10 à 15 jours.



FigureIV.11 : la préparation d'extrait des feuilles du thé

#### IV.4.2.1. Méthodes d'analyse

##### 2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)



FigureIV.12 : la spectrométrie FT-IR de l'extrait des feuilles du thé

Nous avons identifié les groupements fonctionnels suivants :

La bande de 1636 $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements C=C.

La bande d'adsorption de 2100  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements (C=C).

La bande d'adsorption située au  $3454\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements N-H amide.

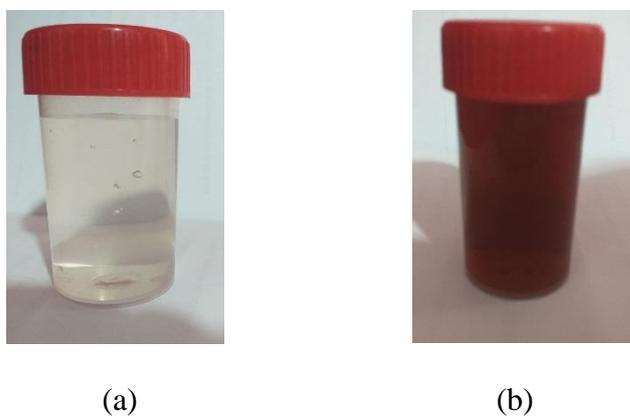
#### V.4.2.1. Préparation de la solution de nitrate d'argent

On a préparé différentes molarités (1, 3, 5, 7 et 9 mM) d'une solution aqueuse de nitrate d'argent. La solution aqueuse de nitrate d'argent a été utilisée comme précurseur de la synthèse des AgNP

#### V.4.2.2. Synthèse de nanoparticules d'argent

Réduction de l'ion argent en particules d'argent pendant l'exposition à l'extrait végétal pourrait être suivie d'un changement de couleur. Les nanoparticules d'argent présentaient une couleur brun foncé en solution aqueuse.

L'apparition de la couleur brun indiquait la formation d'une synthèse de nanoparticules d'argent dans le mélange réactionnel, car il était bien connu que les nanoparticules d'argent présentent de couleur jaune à brun foncé à l'exposition à la lumière de soleil.



**Figure IV.13 :** les nanoparticules d'argent avant (a) l'exposition à la lumière de soleil et après (b).



**Figure IV.14** : l'effet de la lumière de soleil sur la couleur de la solution d'Ag

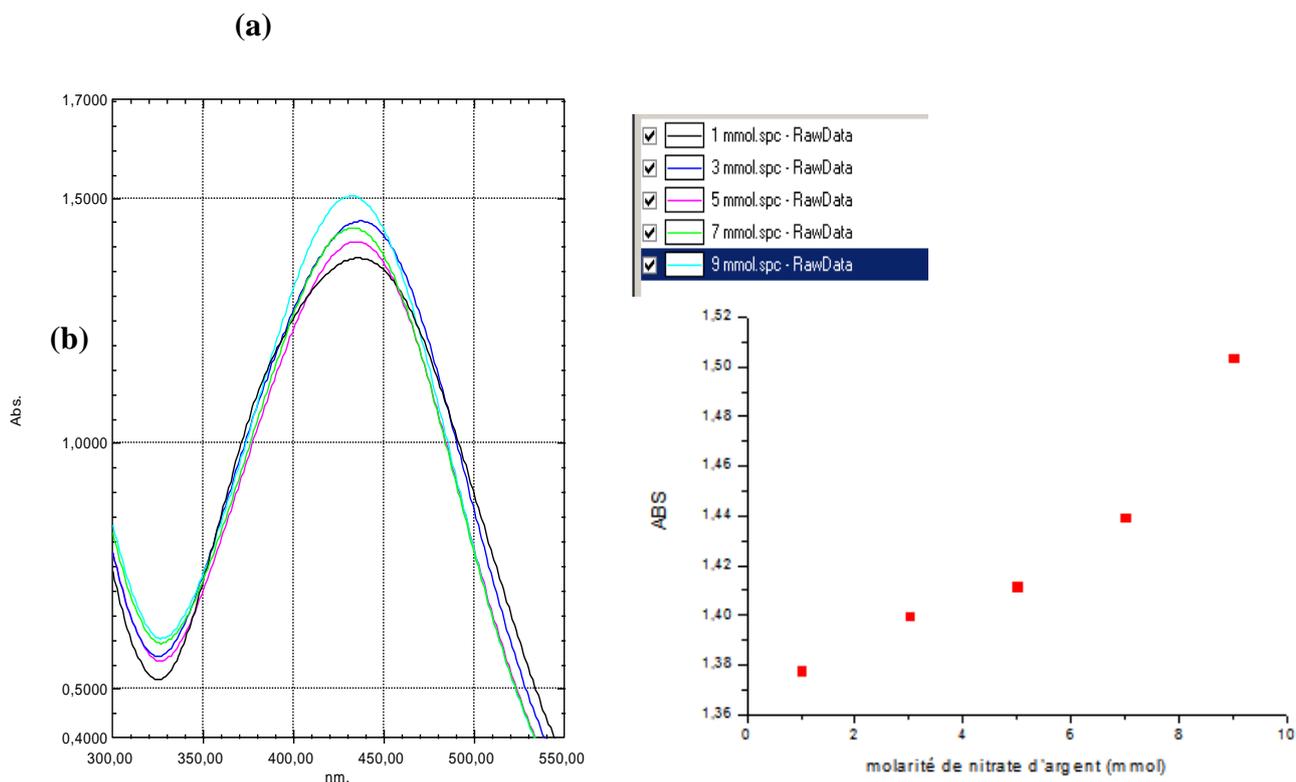
La formation des AgNPs peut être facilement observée en surveillant le changement de couleur en brun et en enregistrant les spectres UV- Vis [178].

La spectrométrie UV-Visible (UV-Vis) est utilisée pour identifier, caractériser et analyser les AgNPs. Il utilise une longueur d'onde comprise entre 300 et 500 nm.

#### **IV.4.2.3. Effet de la concentration de nitrate d'argent sur la synthèse des nanoparticules d'argent**

Les spectres UV-Visibles des milieux réactionnels ont été mesurés à des différents indiquent concentration de nitrate d'argent ont été trouvées entre 326 et 433 nm avec  $\lambda$  max à 433 nm avec absorption de 1.5037, de couleur bleu ciel et de molarité 9mM. Le noir à l'absorbance max à 436 nm avec une absorption de 1.3778 qui correspond à concentration de 1mM, suivie d'une couleur bleu à 438 nm avec absorption de 1.4532 de molarité 3mM ; couleur vert clair avec absorption de 1.4396 de 7mM de nitrate d'argent ; suivie de la couleur rose avec absorption 1.4118 de 5mM.était liée à une augmentation de l'absorption de la quantité de nanoparticules d'argent

La figure IV.15 représente l'observation de formation des nanoparticules d'argent avec différentes molarité de nitrate d'argent par la spectrométrie UV-Visible.



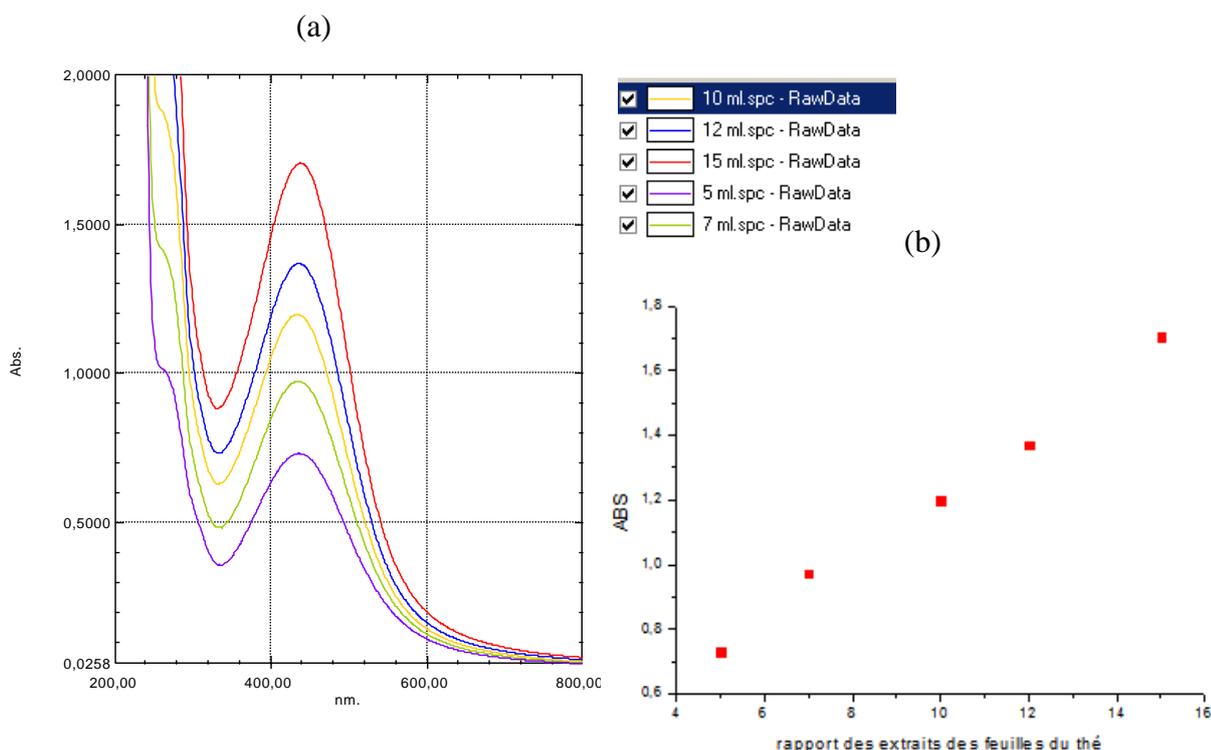
**Figure IV.15 :** (a) UV-vis lors de la formation de nanoparticules d'argent avec différentes molarité de nitrate d'argent. (b) l'intensité d'absorption par rapport à la concentration en  $\text{AgNO}_3$ .

#### IV.4.2.5. Effet du rapport des extraits des feuilles du thé sur la synthèse des AgNPs

la spectroscopie UV-vis révèle que les particules d'argent synthétisées ont une grande pureté, bien que les nanoparticules d'argent soient préparées par la méthode verte à température ambiante.

De plus, nous n'avons pas observé un changement significatif de l'intensité des pics d'absorption entre 0.731 et 1.706 avec  $\lambda$  max à 437nm. Il a été montré que la réaction spécifique dépend des concentrations des précurseurs du nitrate d'argent qui a un optimum à 9mM. Sur la base de ces observations, nous avons choisi un rapport d'extraction de 15ml pour la suite des synthèses pour assurer une réaction complète des ions argent aux nanoparticules d'argent.

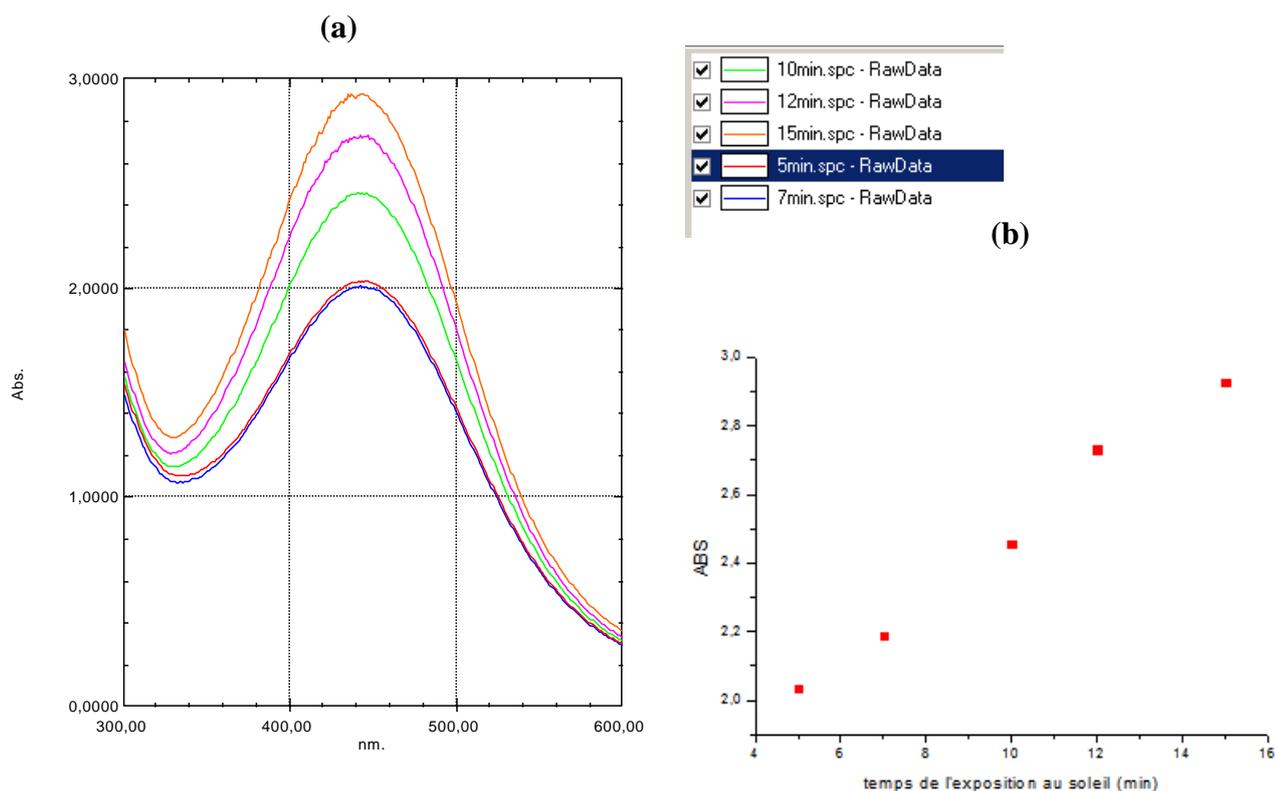
La figure IV.16 représente l'observation de formation des nanoparticules d'argent avec différents rapports d'extrait de thé par la spectrométrie UV-Visible



**Figure IV.16 :** (a) UV-vis lors de la formation de nanoparticules d'argent avec différents rapport des extraits des feuilles du thé. (b) l'intensité d'absorption en fonction du rapport d'extraction des feuille du thé

#### IV.4.2.5. L'effet de l'exposition au soleil sur la synthèse des AgNPs

Les particules d'argent étaient générées progressivement, comme l'indique clairement l'intensité croissante de la bande d'absorbance de surface à 437 nm dans les spectres UV- vis. De plus, nous n'avons observé aucun changement significatif de l'intensité des pics d'absorption dans les 5 à 7 minutes suivant l'injection du précurseur. Cela signifie que les réactions et de croissance s'achèvent dans un laps de temps tel que la cinétique de réaction spécifique dépend des concentrations des précurseurs du nitrate d'argent. Sur la base de ces observations, nous avons choisi un temps de réaction de 15 min pour la suite de l'étude synthèses pour assurer une réaction complète des ions argent à l'argent nanoparticule.



**Figure IV.17 :** (a)UV-vis lors de la formation de nanoparticules d'argent avec différents temps de l'exposition au soleil. (b) l'intensité d'absorption en fonction du temps de réaction.

La chimie verte donne de très bons résultats. Ses principes peuvent se résumer en :

- un minimum de gaspillage ;
- la réduction de la consommation d'énergie ;
- les matériaux renouvelables ;
- méthodes à faible risque.

#### IV.5. Nanoparticules d'argent chargé par charbon actif

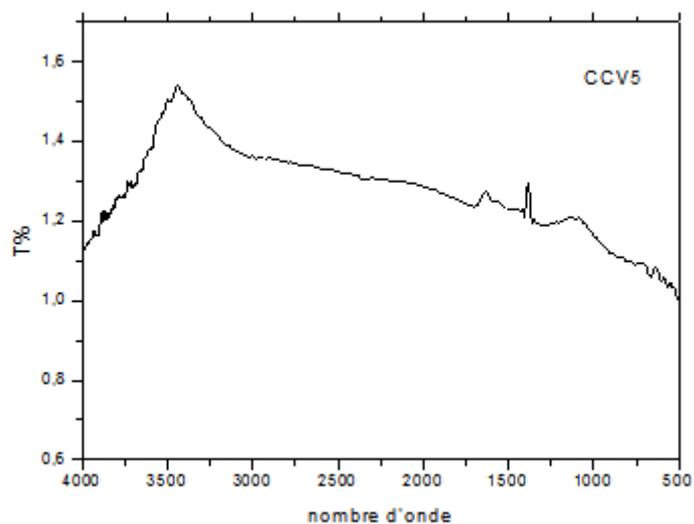
Le filtre à charbon actif a été utilisé comme support pour les nanoparticules d'argent provenant de solutions de nitrate d'argent

Les nanoparticules d'argent déposés sur le charbon actif (NPAg-AC) ont été étudiées. Des informations utiles ont été obtenues par différentes techniques telles que Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), Mesure de diffraction des rayons X (DRX) et Microscopie électronique à balayage (MEB)

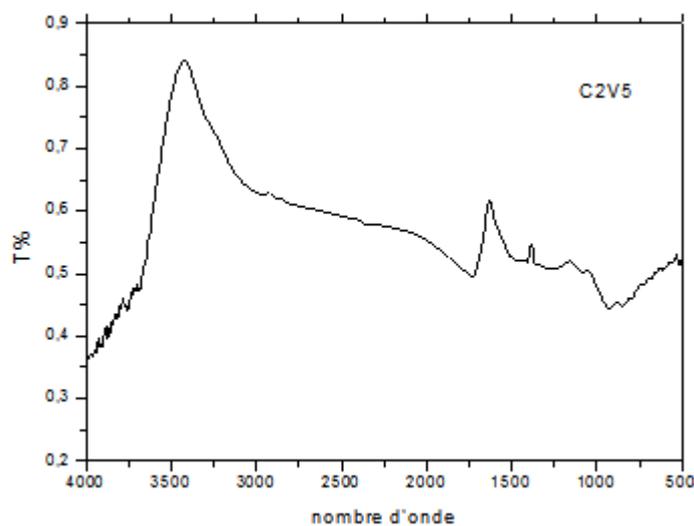
### IV.5.1. Techniques d'étudier les nanoparticules d'argent chargés par charbon actif

#### IV.5.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

L'évaluation complète des fonctions chimiques de surface a été faite par FT-IR. Le spectre obtenu est présenté dans les Figures (IV.20, IV.21).



(a)



(b)

**Figure IV.18 :** la spectrométrie FT-IR du charbon actif commercial (a) et du charbon actif préparé (b) de synthèse verte

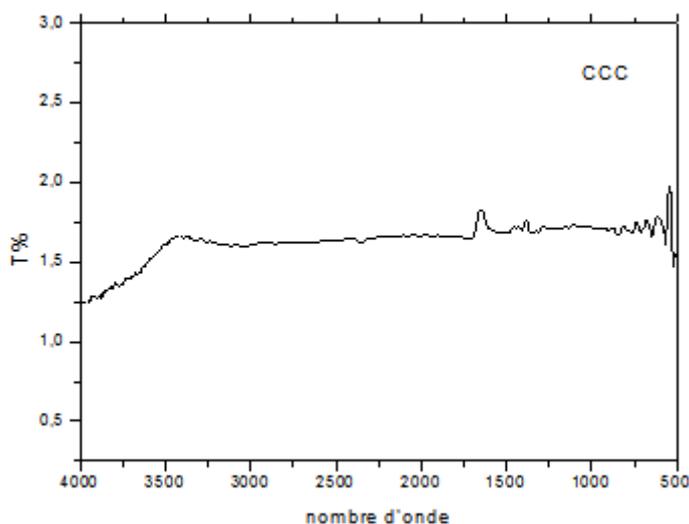
Nous avons identifié les fonctions chimiques suivantes :

Pour CCV5 :

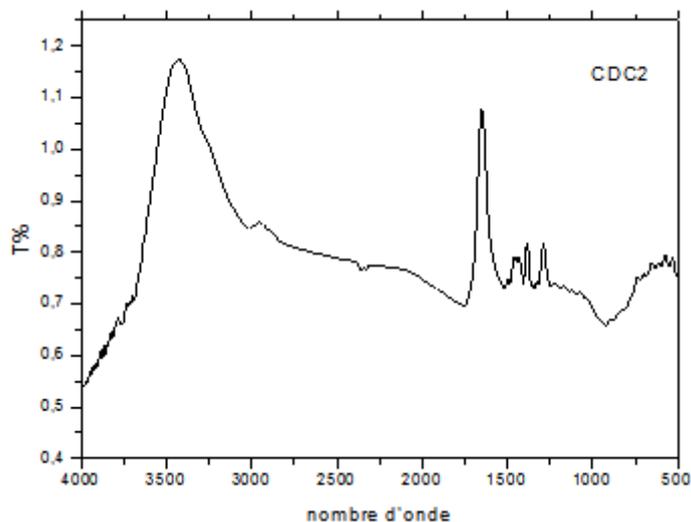
- La bande de  $1379\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements O-H.
- La bande d'adsorption de  $3444\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements O-H alcool lié N-H.

Pour C2V5 :

- Les bandes d'adsorption situées aux  $1054$  et  $1162\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements C-N
- La bande de  $1379\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements O-H.
- La bande de  $1631\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements C=C.
- La bande de  $1724\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements C=O acide carboxylique
- La bande de  $1379\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements O-H.
- La bande de  $3433\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements N-H amide



(a)



(b)

**Figure IV.19 :** la spectrométrie FT-IR du charbon actif et commercial (a) et du charbon actif préparé (b) de synthèse chimique

Les bandes d'absorptions correspondantes à la vibration des groupements fonctionnels sont les suivantes :

Pour CCC :

- La bande de  $1384\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements O-H
- La bande de  $1652\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements C=C

Pour CDC2

- La bande de  $1064\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements Ctet-OH (alcool)
- Les bandes d'adsorption située aux  $1291$  et  $1384\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements O-H
- La bande de  $1646\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements C=N
- La bande de  $2955\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements Ctri - H
- La bande de  $3433\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation aux groupements O-H alcool lié N-H

**IV.5.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)**

L'analyse des échantillons préparés a été réalisée au laboratoire des DRX au niveau de l'université de Blida. Les résultats de notre analyse par DRX sont présentés dans les figures

Pour la caractérisation du charbon actif commercial, charbon actif des noyaux et aussi le catalyseur nanoparticules d'argent-charbon actif on utilise l'un des techniques de caractérisation pour identifier la structure

Le degré de cristallinité à partir des données XRD se calcule à l'aide de l'équation de Scherrer

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où :

D : taille des cristallites (nm)

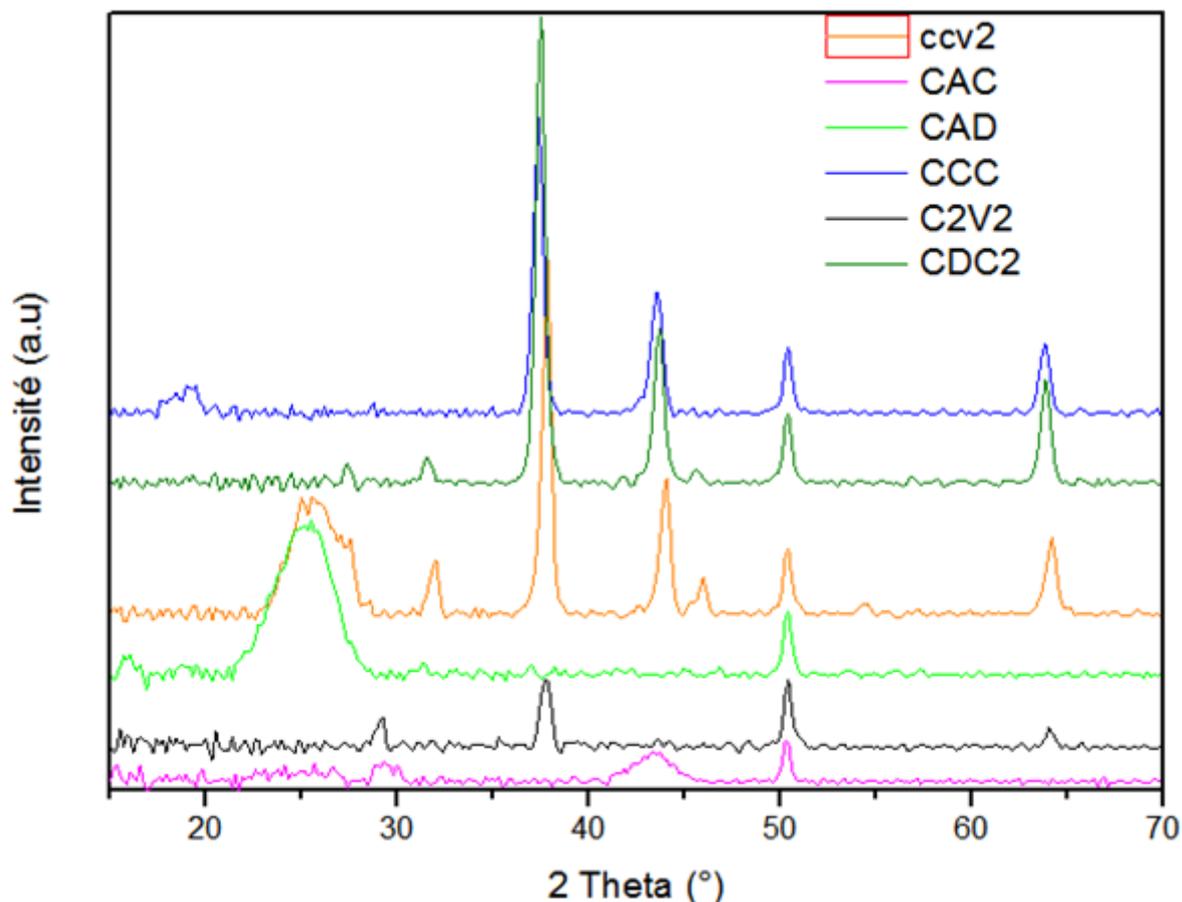
K : 0,94 (constante de scherrer)

$\lambda$  : 0,54060 nm (longueur d'onde de la source de rayons X)

$\beta$  : FWHM (radians)

$\theta$  : position de pic (radians)

Nous devons d'abord déterminer la position du pic et la FWHM à partir des données XRD, puis nous la mettrons dans l'équation de Scherrer pour le calcul de la taille des cristallites.



**Figure IV.20 :** Diffractogramme de charbon actif et nanoparticules-charbon actif. Pour la préparation de catalyseur.

D'après la structure du spectre du charbon actif commercial CAC et le charbon actif des noyaux CAD activé par l'activant (acide phosphorique  $H_3PO_4$ , on peut conclure que la structure charbon actif (CAC et CAD) prend une structure amorphe.

Le profil de DRX présenté dans la figure IV.20 montre que ce matériau a une structure amorphe quel que soit la synthèse de préparation chimique ou verte car les charbons sont de nature désordonnés.

**Tableau IV.9 :** présentation des tailles cristallites du CDC2

$\Theta$	37.42	43.45	50.15	63.14
D	2.4	2.08	1.81	1.45

À partir de la largeur totale des pics de diffraction, la taille moyenne des nanoparticules d'argent-charbon actif basée sur l'équation de Debye-Scherrer a été calculée comme suit La taille de catalyseur nanoparticules d'Ag – charbon actif des noyaux synthétisé par la méthode polyol était d'environ 2nm.

**Tableau IV.10 :** présentation les tailles cristallite du CCC

$\Theta$	37.2	43.22	50.15	63.64
D	2.41	2.09	1.75	1.46

À partir de la largeur totale des pics de diffraction, la taille moyenne des nanoparticules d'argent-charbon actif basée sur l'équation de Debye-Scherrer a été calculée comme suit La taille de catalyseur nanoparticules d'Ag – charbon actif commercial synthétisé par la méthode polyol était d'environ 2nm.

**Tableau IV.11 :**Présentation les tailles cristallite du C2V5

$\Theta$	29.83	37.73	50.04	64.11
D	1.7	2.38	1.82	1.45

À partir de la largeur totale des pics de diffraction, la taille moyenne des nanoparticules d'argent –charbon actif basée sur l'équation de Debye-Scherrer a été calculée comme suit La taille de catalyseur nanoparticules d'Ag – charbon actif des noyaux synthétisé par la méthode verte était d'environ 1,8375 nm.

**Tableau IV.12 :**Présentation les tailles cristallite du CCV2

$\Theta$	25.69	37.73	50.02	63.94
D	3.46	2.38	1.82	1.45

À partir de la largeur totale des pics de diffraction, la taille moyenne des nanoparticules d'argent-charbon actif basée sur l'équation de Debye-Scherrer a été calculée comme suit La taille de catalyseur nanoparticules d'Ag – charbon actif commercial synthétisé par la méthode verte était d'environ 2,2775 nm

La figure V.22 montre spectre de diffraction des rayons x des nanoparticules d'argent synthétisées soit par la méthode verte, soit par la méthode chimique. Le diffractogramme présente les pics à  $2\theta$  correspondant aux plans (111), (200), (100) (220) de la phase cubique à face centrée de l'argent [PCPDF : 04-0783]. L'élargissement des raies des pics de diffraction est essentiellement dû à la petite taille des particules.

#### IV.5.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

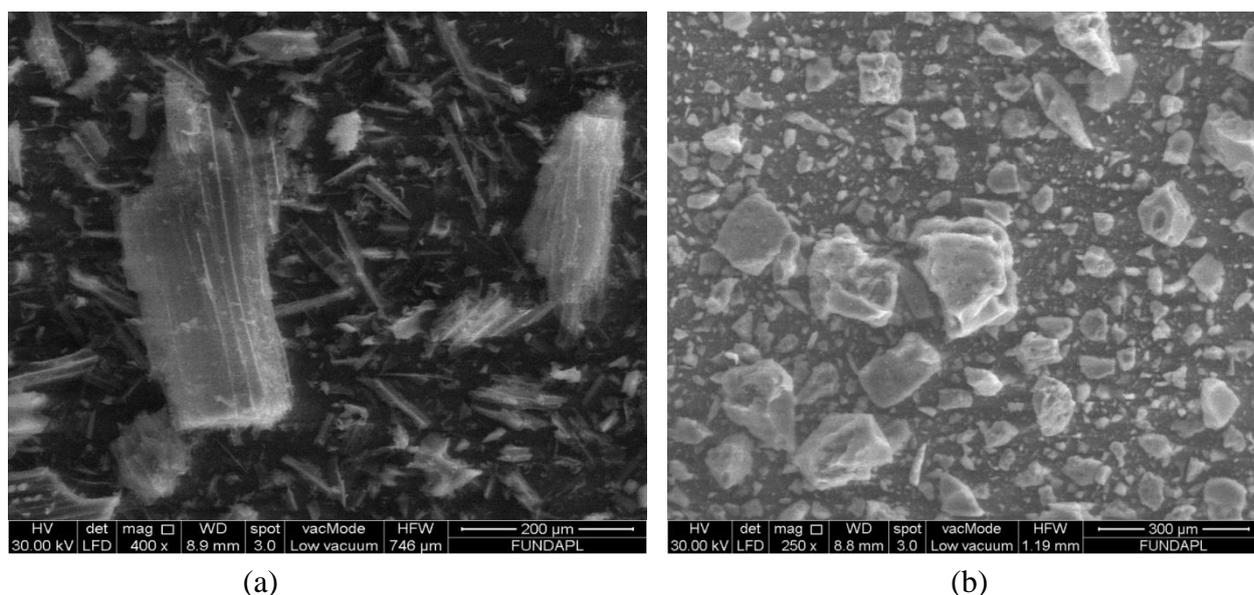
Le balayage microscopique effectué sur les différents charbons actifs est représenté sur les figures suivantes.

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été utilisée pour observer sa morphologie.

Les images MEB du charbon actif commercial et préparé, présentés dans la Figure V.21

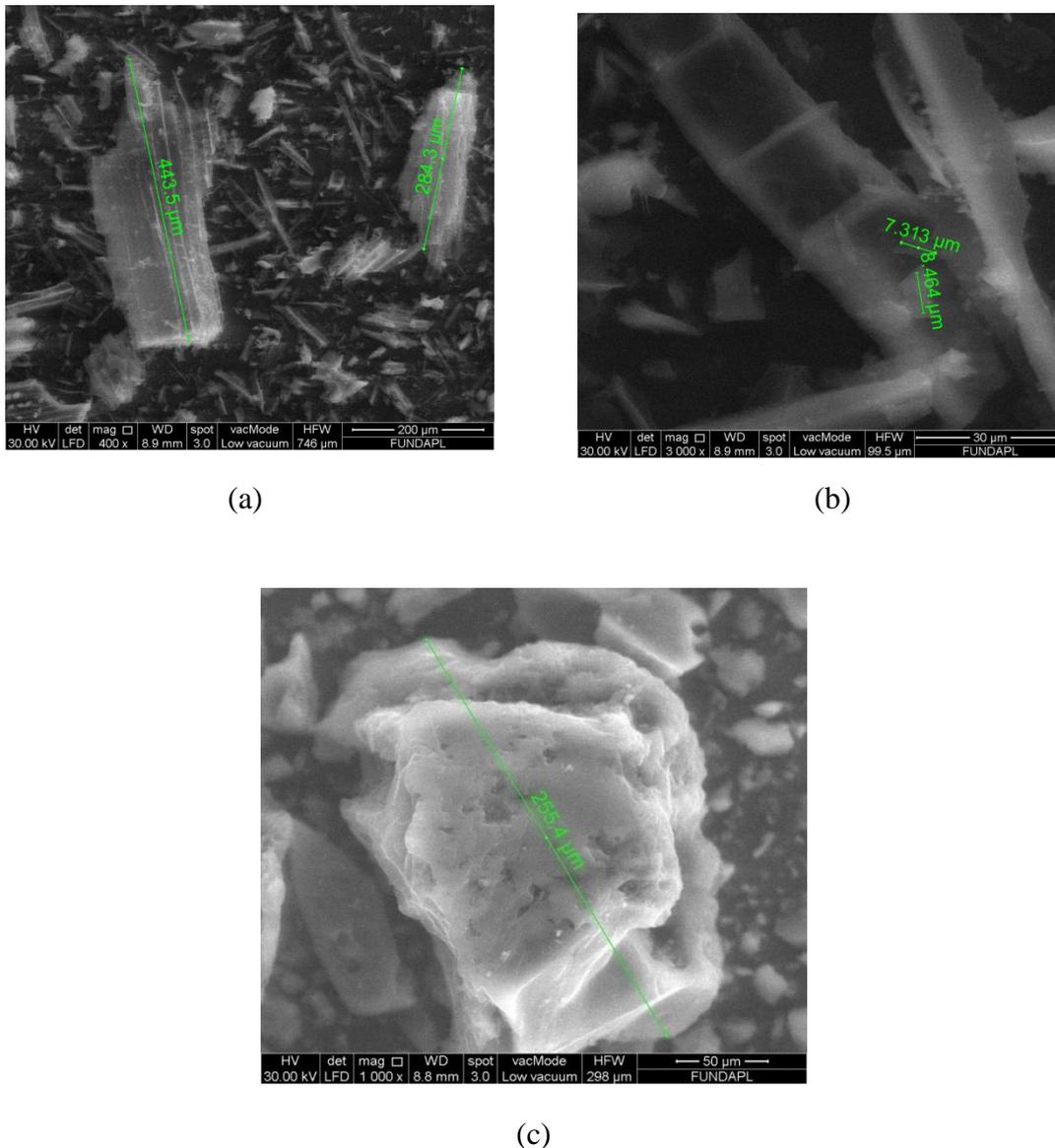
Les images MEB de ce charbon actif indiquent clairement une bonne hétérogénéité de sa structure

Le balayage microscopique effectué sur le charbon actif commercial et préparé



**FigureIV.21** :Photo de microscopie électronique à balayage des charbons actifs commercial (a) et préparé (b)

Les images MEB de ce charbon actif indiquent clairement une bonne hétérogénéité de sa structure



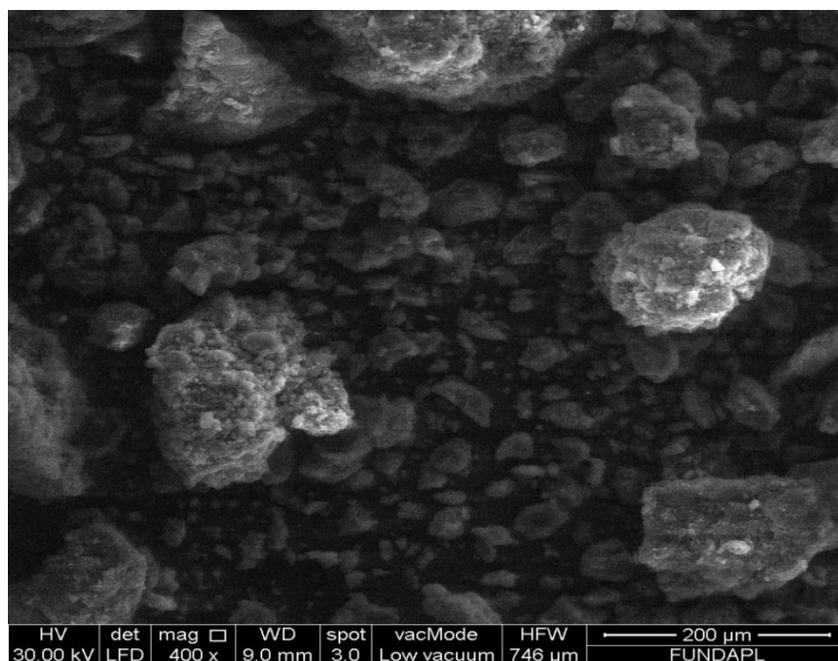
**Figure IV.22 :** Différentes tailles et formes du charbon actif commercial (a.b) et du charbon actif des noyaux de dattes (c)

Les images MEB présentées dans la figure V.30 montrent une morphologie très poreuse, montrant une surface hétérogène avec des pores qui sont plus au moins larges de différentes tailles et formes.

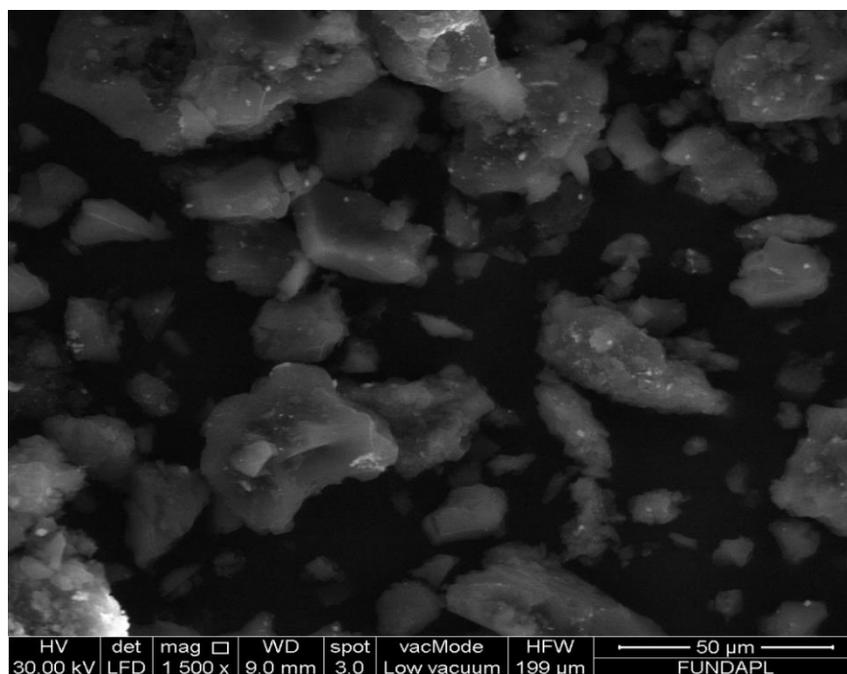
Le balayage microscopique effectué sur le catalyseur nanoparticules d'argent chargé par charbon actif des noyaux de dattes du 200  $\mu\text{m}$  (figure V.23)

Cette photographie montre que la morphologie externe du charbon actif est constituée de cavités plus ou moins homogènes et des grains brillants qui traduisent la présence des

nanoparticules. Celui-ci est réparti sur toute la surface externe du charbon actif mettant en évidence une assez bonne dispersion.



(a)



(b)

**FigureIV.23** :Photo de microscopie électronique à balayage sur le catalyseur nanoparticules d'argent chargé par charbon actif des noyaux de dattes du 200 μm

### 1. Analyse qualitative du charbon actif des noyaux de dattes

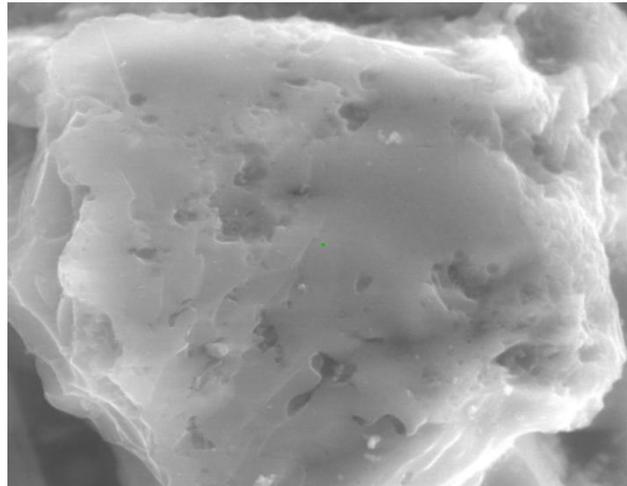


Figure IV.24 :Photo de microscopie électronique à balayage du charbon actif préparé

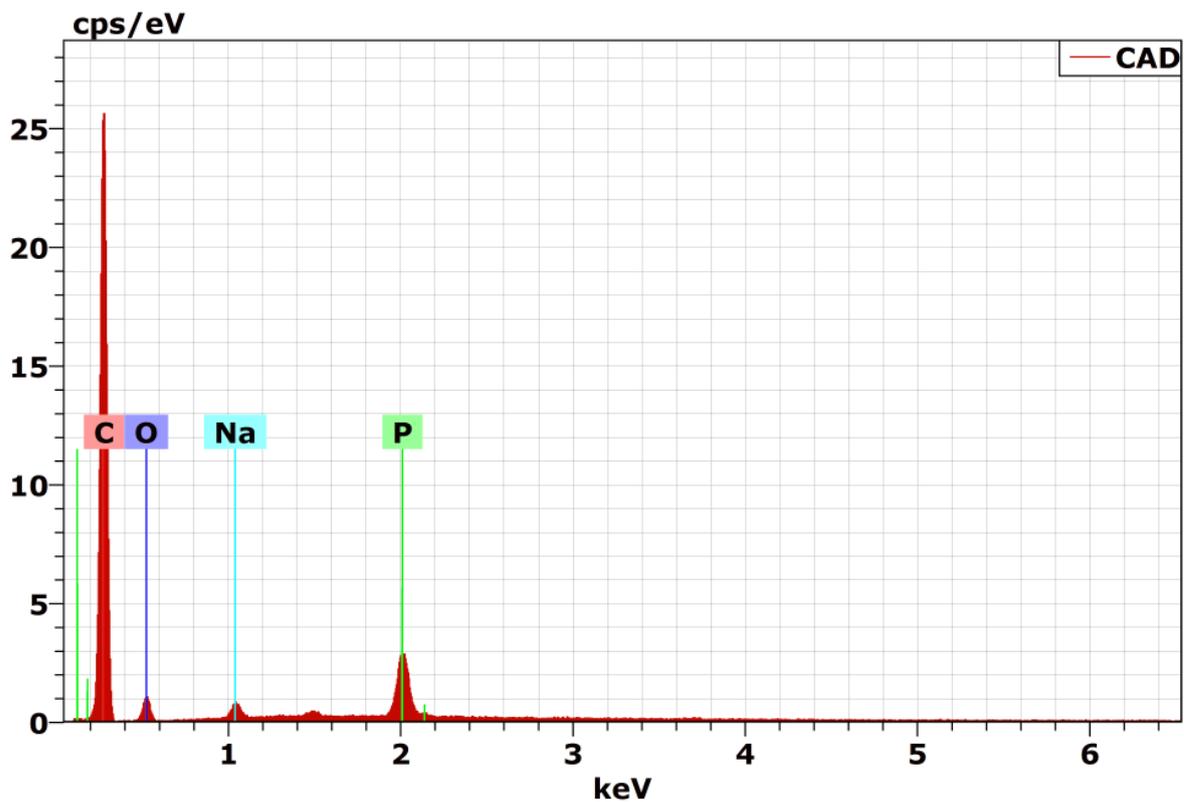


Figure IV.25 :Analyse qualitative du charbon actif des noyaux de dattes par le M.E.B

L'analyse qualitative par le M.E.B (Figures V.25) Pour le charbon actif des noyaux de dattes révèle la présence du carbone avec un pourcentage de 85.68%, d'oxygène avec 11.54% du poids, du phosphore avec 2.01% et 0.78 du sodium sous forme de traces.

## 2. Analyse qualitative du charbon actif commercial

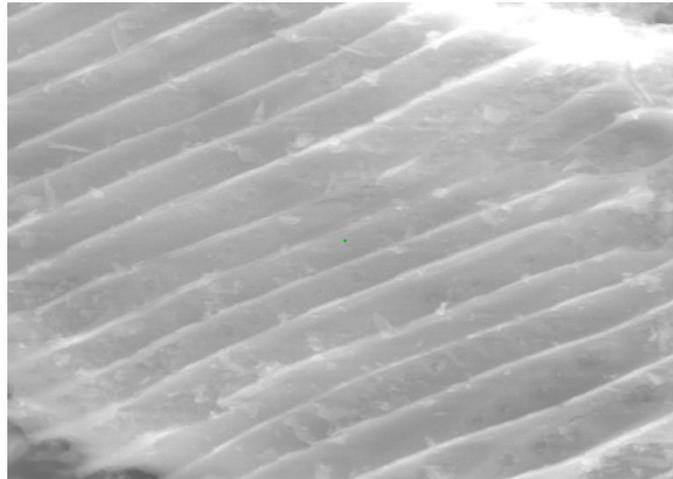


Figure IV.26: Photo de microscopie électronique à balayage du charbon actif commercial

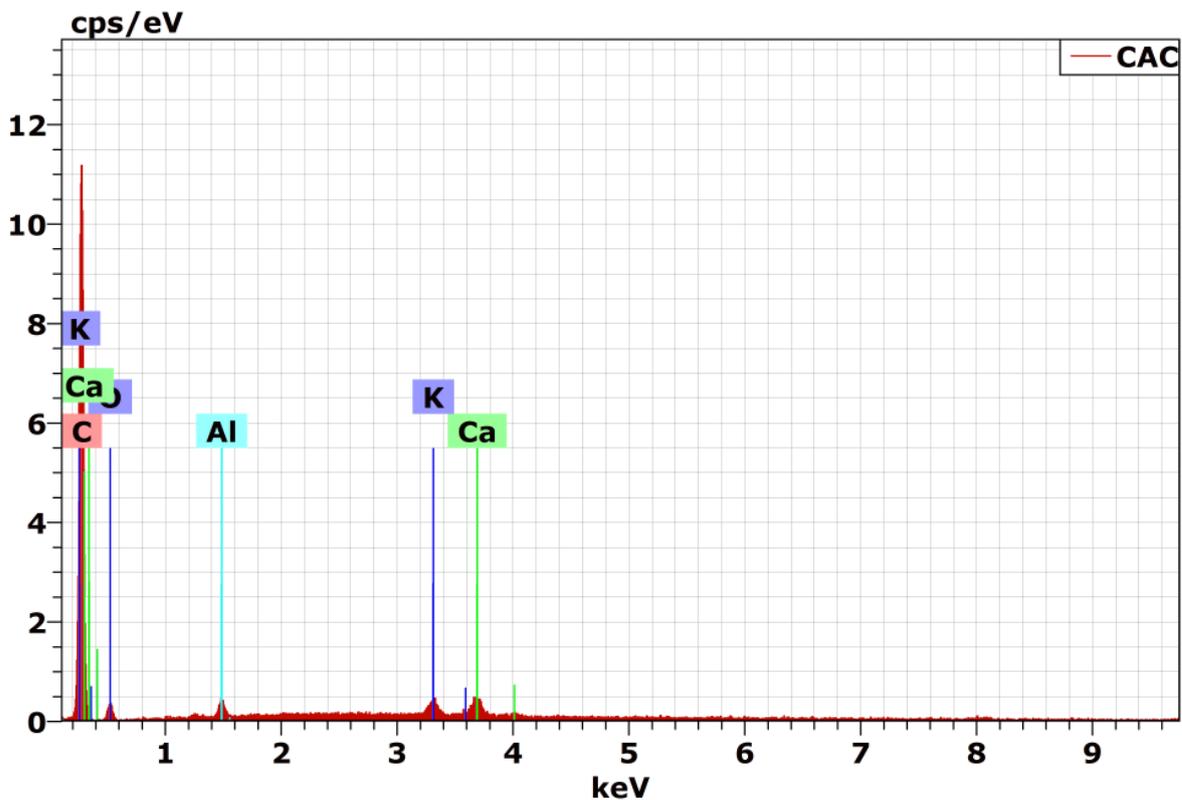


Figure IV.27 :Analyse qualitative de charbon actif commercial par le M.E.B

Le résultat de cette analyse est porté dans la figure V.27 pour le charbon actif commercial et révèle la présence du 85.76 du carbone, 11.93% d'oxygène et du 0.9, 0.61, 0.8% respectivement du calcium, potassium et aluminium sous forme de traces que l'on peut considérer comme impuretés. Cette composition est liée au précurseur de départ.

#### IV.6. L'activité antibactérienne

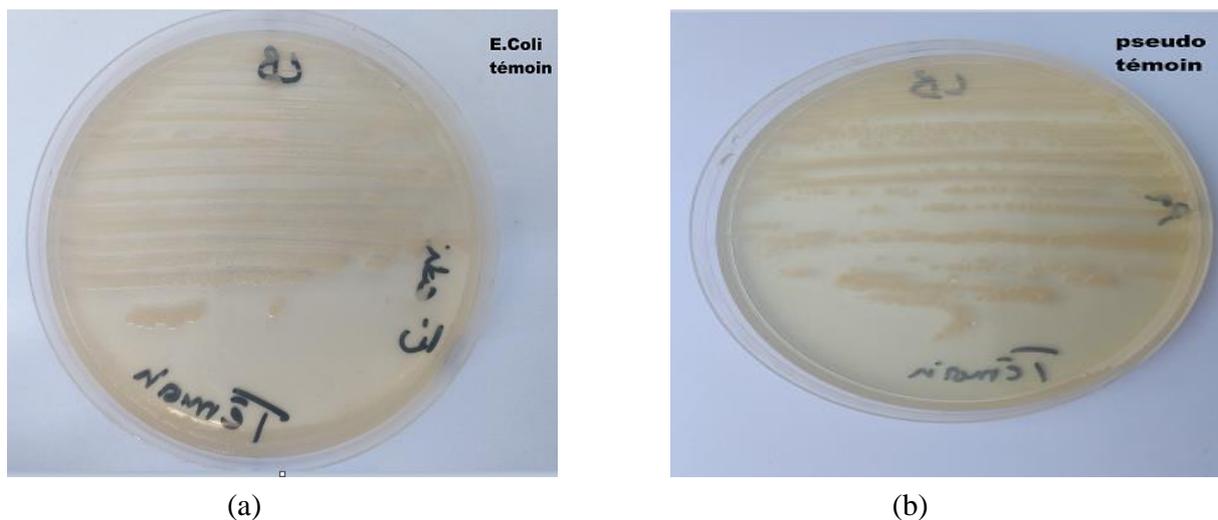
L'action antibactérienne et antimicrobienne des nanoparticules d'argent est similaire à celles des particules de métal d'argent de plus gros volumes. Cependant, les ions  $Ag^+$  qui se dispersent et agissent donc comme antimicrobiens sont ceux qui se trouvent à la surface des particules. La taille nano des particules garantit une plus grande dispersion du métal en contact avec l'extérieur, et donc un meilleur contact avec les bactéries.

L'activité antibactérienne sur des nanoparticules d'argent chargées sur charbon actif (NPAg-AC) a été alors étudiée.

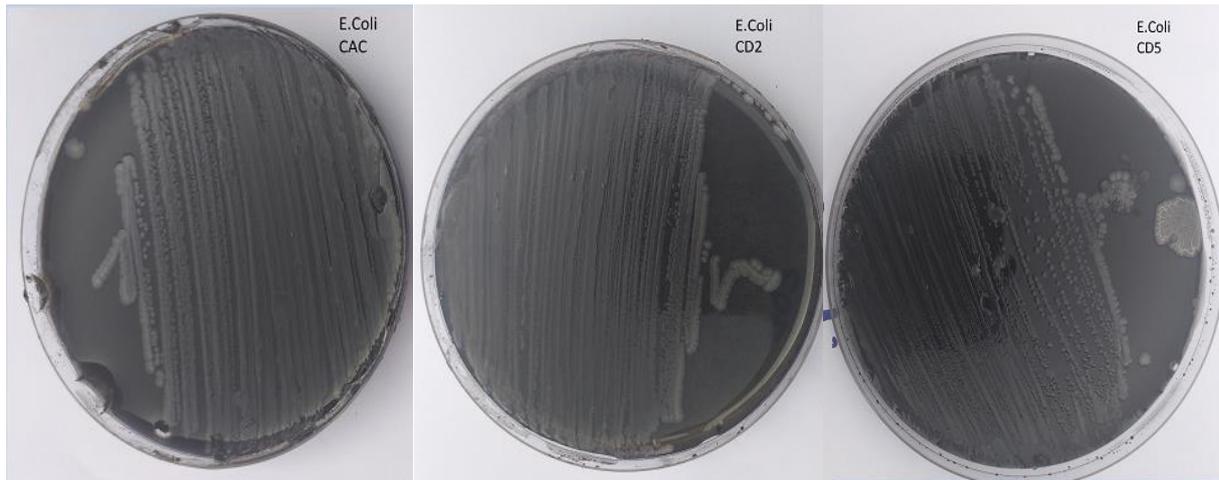
##### IV.6.1. L'étude qualitative antibactérienne de l'AgAC

D'abord les souches conservées à 4 °C, est repiquée sur un milieu sélectif, puis incubée à 37 °C pendant 18 h afin d'obtenir une culture fraîche. Chaque test est réalisé en triple exemplaire

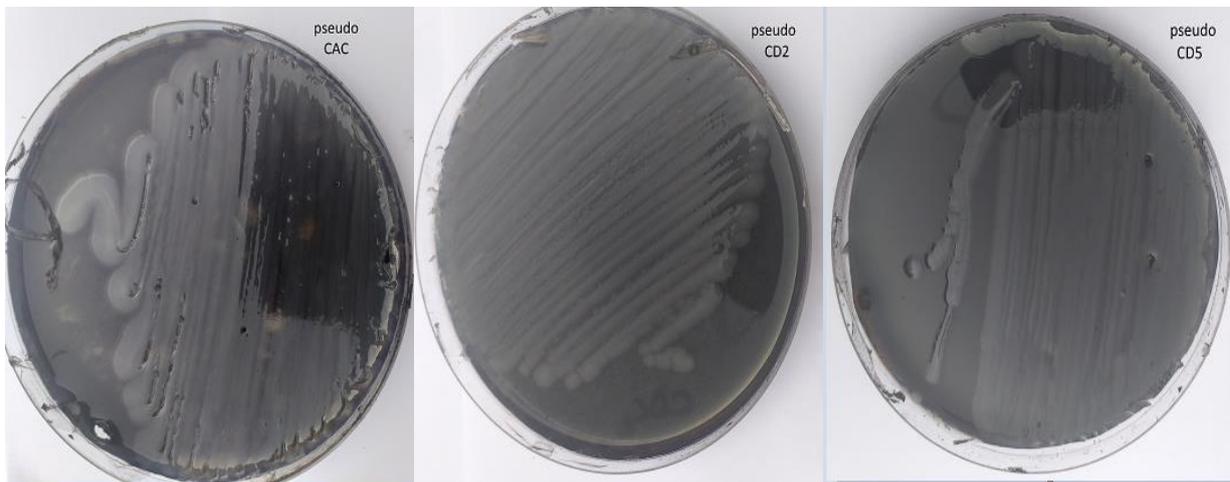
L'étude qualitative antibactérienne de l'AgAC sur milieu gélosé LB est présentée dans les figures suivantes est le résultat de figure V.28 (a et b) du témoin négatif montrant une croissance normale d'E. Coli et Pseudomonas aeruginosapar la présence d'un de colonies blanches sur la plaque de gélose et aussi le résultat pour la figure V.28 présentant également une croissance normale d'E. Coli et Pseudomonas aeruginosapar. Cela révèle que le CA lui-même n'a pas inhibé la croissance de l'E. Coli et Pseudomonas aeruginosapar. Pendant ce temps,



**Figure IV.28 :** Témoin négatif montrant une croissance normale d'E. Coli (a) et Pseudomonas aeruginosa (b)



**Figure IV.29:** l'activité antibactérienne contre E. coli des charbons actifs



**Figure IV.30:** l'activité antibactérienne contre et Pseudomonas aeruginosades charbons actifs

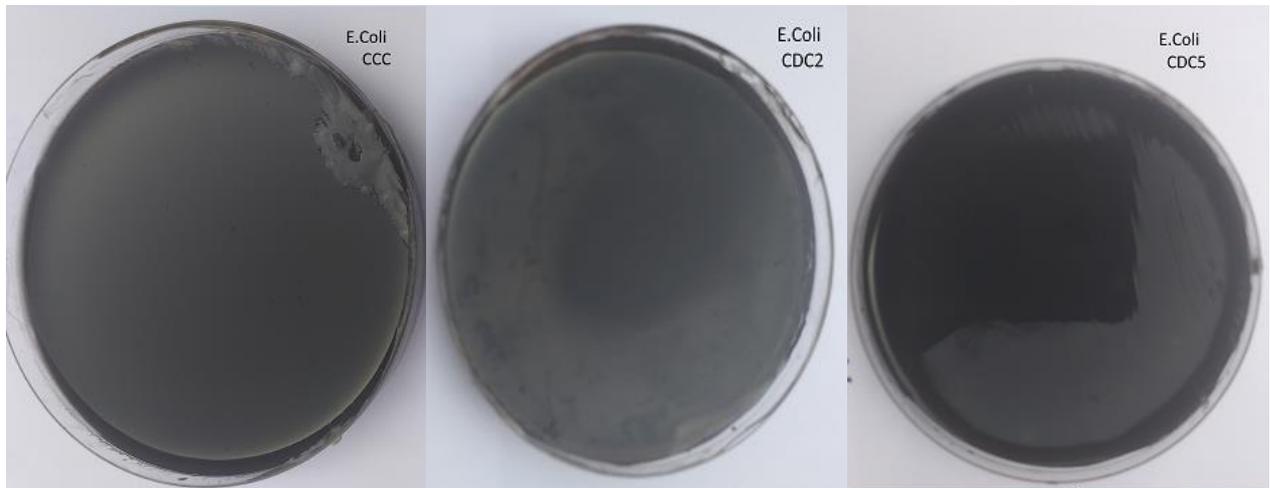
On résume nos résultats dans le tableau IV.13

**Tableau IV.13:** l'activité antibactérienne contre E. coli et Pseudomonas aeruginosa des charbons actifs

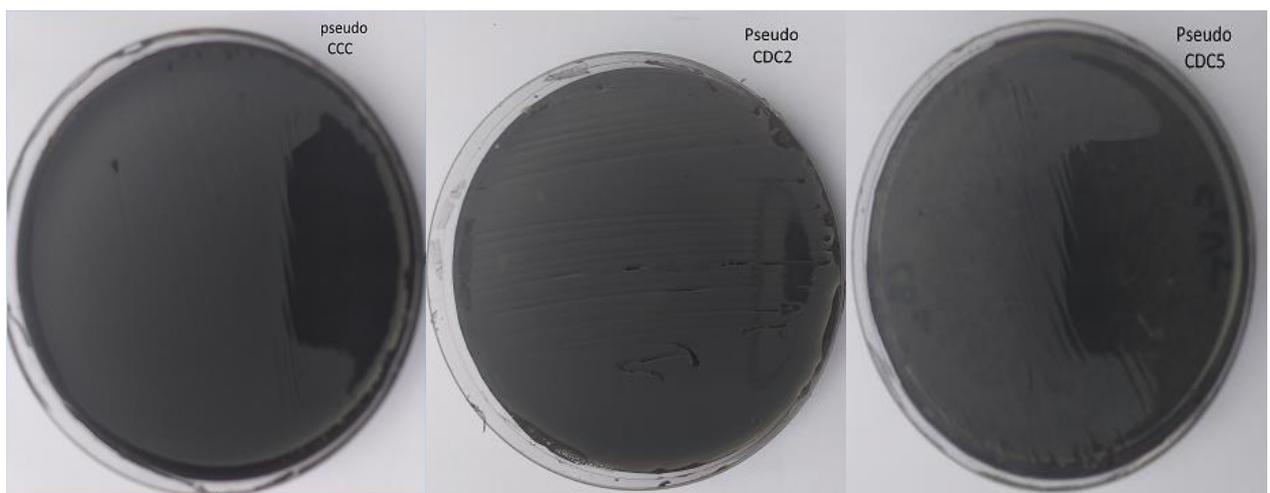
	CAC	CD2	CD5
E.Coli	-	-	-
Pseudo	-	-	-

Lors d'un test parallèle, aucune colonie d'E. Coli et de Pseudo ne peut être observé dans la plaque de gélose de la figure V.33. Ce résultat indique que 0,15 g d'AgAC a fourni

une forte activité antibactérienne contre E. coli. Notre AgAC est un matériau potentiel pour des applications contre infection et contamination microbiennes.



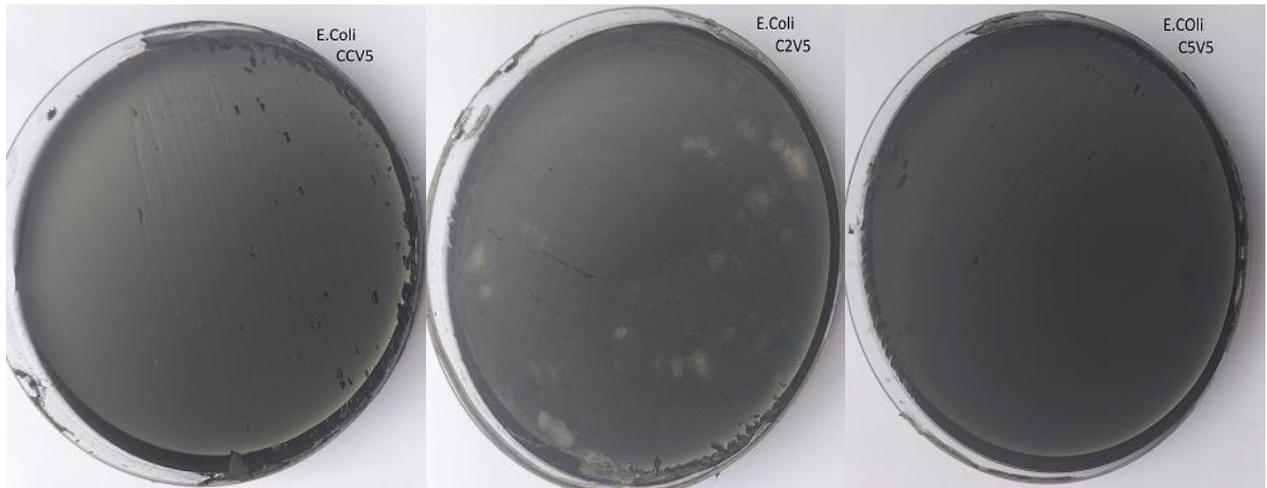
**Figure IV.31 :** l'activité antibactérienne contre E. coli du NPAg-CA par la synthèse chimique 5%



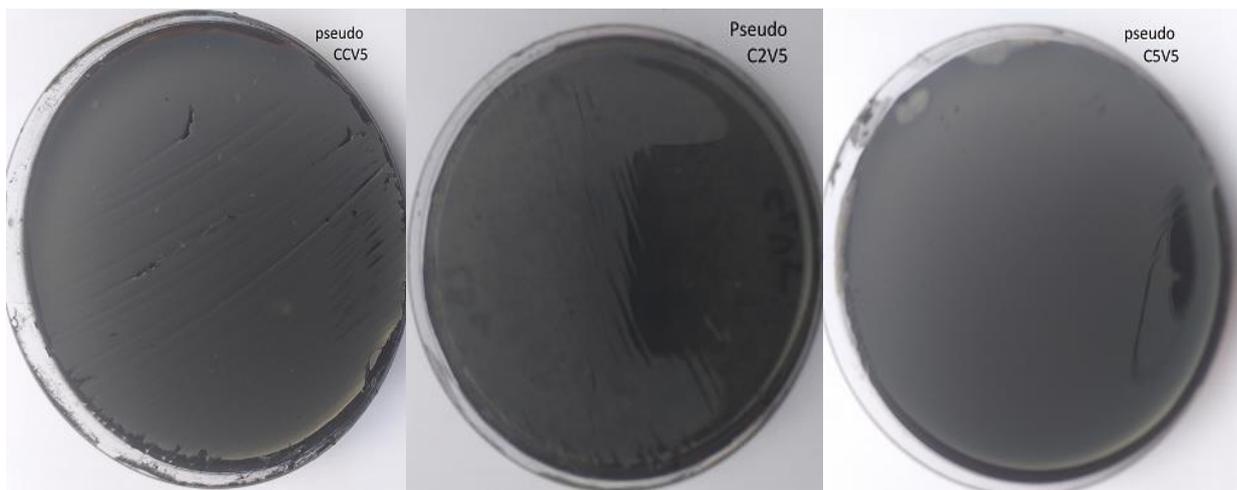
**FigureIV.32 :** l'activité antibactérienne contre Pseudomonas aeruginosadu NPAg-CA par la synthèse chimique 5%

**Tableau IV.14:** l'activité antibactérienne contre E. coli Pseudodu NPAg-CA par la synthèse chimique5%

	CCC	CDC2	CDC5
E.Coli	+	+	+
Pseudo	+	+	+



**Figure IV.33:** l'activité antibactérienne contre E. coli du NPAg-CA par la synthèse verte à 5%



**Figure IV.34 :** l'activité antibactérienne contre Pseudomonas aeruginosadu NPAg-CA par la synthèse verte à 5%

On a obtenu la même efficacité pour les NPAg-CA de 2%, le tableau IV.15 résume les résultats de l'activité antibactérienne contre Pseudomonas aeruginosa et l'E.Colidu NPAg-CA par la synthèse chimique et verte à 5%, 2%

**Tableau IV.15 :** l'activité antibactérienne contre E. coli Pseudodu NPAg-CA par la synthèse chimique et verte

	Synthèse chimique			Synthèse verte 5%			Synthèse verte 2%		
	CAC	CD2	CD5	CAC	CD2	CD5	CAC	CD2	CD5
E.Coli	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Pseudo	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Ce qui suggère que le charbon actif n'était pas toxique pour E. coli et *Pseudomonas aeruginosa* et pourrait même être pour la croissance bactérienne. La situation est différente avec la présence d'AgNP en raison de la propriété antibactérienne bien connue de ce métal

L'effet de la présence des agents stabilisants utilisés lors de la synthèse des nanoparticules d'argent vis-à-vis des deux espèces bactériennes *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa* tout d'abord été étudié. Les observations menées révèlent que les tests sont tous négatifs (Tableau IV.16). Il n'y a aucune activité antibactérienne pour les trois produits, aux concentrations utilisées dans ce travail.

**Tableau IV.16 :** l'activité antibactérienne contre E. coli Pseudodu NPAg-CA des agents stabilisants utilisés lors de la synthèse des nanoparticules d'argent

	AGN	PVP	EX
E.Coli	-	-	-
Pseudo	-	-	-

### IV.6.2. L'étude quantitative antibactérienne de l'AgAC

La concentration minimale inhibitrice (CMI) est définie comme étant la plus faible concentration d'un médicament qui inhibe la croissance visible d'*E.coli* 25922 et *Pseudomonas aeruginosa* 27853 après une période suffisamment longue pour permettre la croissance d'une seule colonie en une culture bactérienne trouble observable par les yeux.

Généralement, il s'agit d'une incubation de nuit. Pour un temps d'incubation plus long (24h)

Par conséquent, la CMI de AgNP-CA contre l'*E. coli* est de 14.3  $\mu\text{g/ml}$

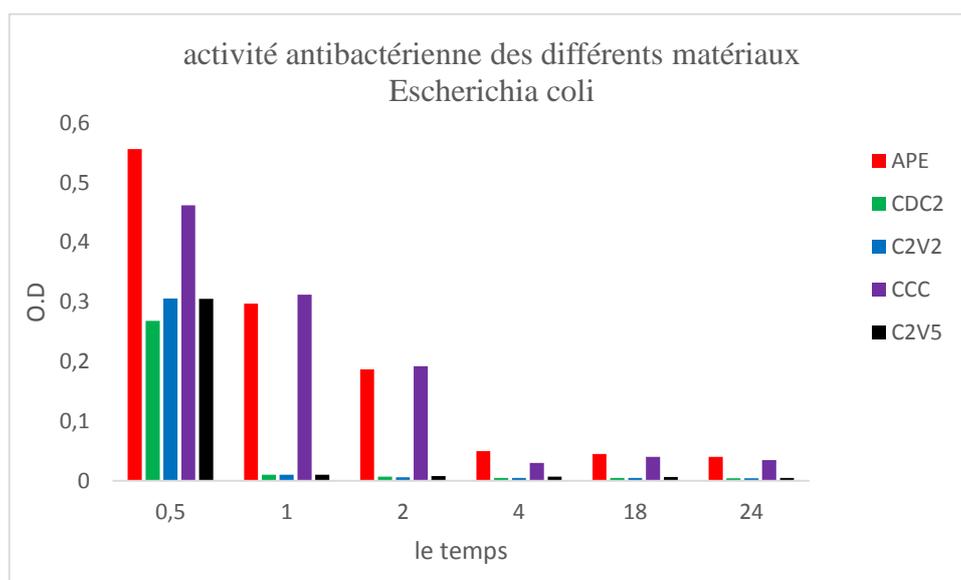


Figure IV.35 : activité antibactérienne des différents matériaux pour *Escherichia coli*

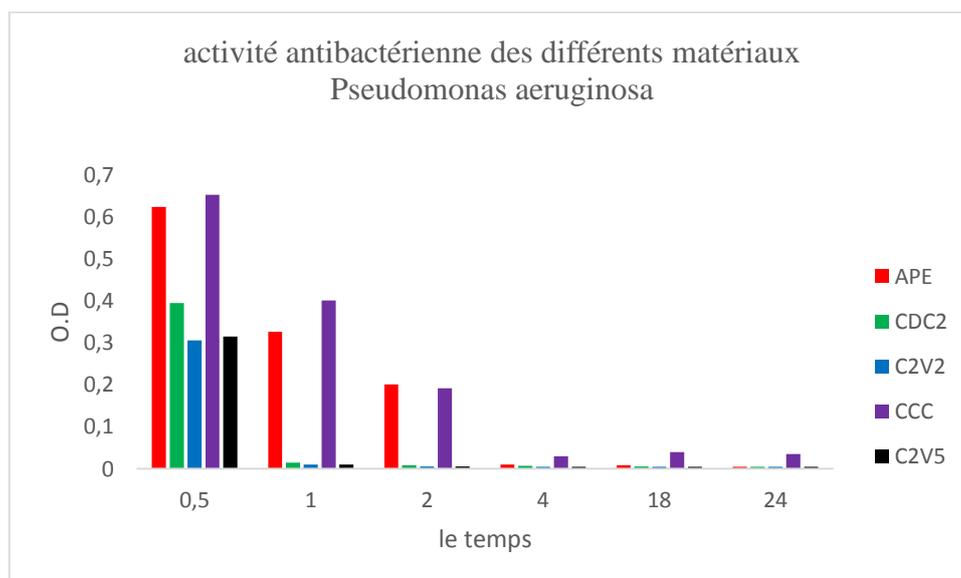


Figure IV.36 : activité antibactérienne des différents matériaux pour *Pseudomonas aeruginosa*

On peut dire qu'aucune colonie de *Pseudomonas aeruginosa* n'a été observée à CMI du 14.3µg/ml pour la synthèse chimique et du 10µg/ml pour la synthèse verte

Après 24 heures de contact, toutes les nanoparticules ont tué toutes les cellules bactériennes, prouvant leur effet bactéricide contre *E. coli* et *Pseudomonasaeruginosa*

L'activité antimicrobienne de l'AgNP supporté sur des charbons actifs a base des noyaux de dattes de 200 µm contre *E. coli* et *Pseudomonas aeruginosa* a été obtenue à très faible concentration avec une valeur CMI de 14.3 µg/ml pour la synthèse chimique et de 10µg/ml pour la synthèse verte.

Aussi on remarque que l'effet du catalyseur NPAg-CA commercial a commencé à partir d'une heure mais lentement et il au même effet avec les nanoparticules d'argent par la méthode chimique après une heure.

## Conclusion générale

L'objectif principal du présent travail était d'élaborer des biomatériaux à taille ultrafine et les fonctionnaliser dans les domaines biomédicaux et environnementaux. En raison de leurs effets bactéricides fatals, les nanoparticules d'argent sont préparées et chargées par le charbon actif pour obtenir un catalyseur avec des propriétés intéressantes à moindre coût pour une application antibactérienne.

A cet effet, nous avons fabriqué charbon actif à partir d'un déchet naturel qui est noyaux de dattes, suivi par la caractérisation les charbons activés obtenus. La bonne préparation des échantillons à la carbonisation à 500 °C et au traitement chimique aux acides phosphorique a permis d'obtenir des charbons avec des propriétés physico-chimiques et structurales comparables avec celles trouvés dans la littérature.

Au cours des dernières années, les nanoparticules d'argent (Ag-NPs) ont attiré beaucoup d'attention dans le domaine de la médecine et de la chimie en raison de leurs propriétés exceptionnelles, notamment action antibactérienne.

La demande de plus en plus croissante en nanoparticules a poussé les chercheurs à développer des méthodes de synthèses moins coûteuse et plus rentable.

Deux différentes méthodes de synthèse pour la production des nanoparticules d'argent ont été comparées en termes l'efficacité sur l'activité antibactérienne.

La préparation des nanoparticules d'argent par la méthode verte utilisant l'extrait des feuilles de thé noir usagé, Cette synthèse verte de nanoparticules d'argent a été établie pour être une méthode écologique et économique.

Aujourd'hui, la méthode polyol est largement utilisée par de nombreux groupes de recherche pour la synthèse de nanostructures métalliques Dans ce travail, nous avons utilisé la polyvinylpyrrolidone (PVP) comme agent stabiliseur.

Les techniques systématiques telles que la spectroscopie UV-visible, FTIR, XRD, MEB sont appliquées pour caractériser les nanoparticules synthétisées. La formation de phase de l'Ag a été confirmée par un diagramme de diffraction des rayons X.

Les nanoparticules d'argent synthétisées à partir d'extrait de feuilles de thé noir ont montré l'activité antibactérienne contre *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*.

Nanoparticules d'argent ont été chargées dans des charbon actif de taille 200µm et 500µm à base de noyaux de dattes préparés et été comparé avec des nanoparticules d'argent chargées par du charbon actif commercial. La présence de charbon actif a amélioré l'activité antibactérienne des nanoparticules d'argent. L'effet inhibiteur important du matériau contre les bactéries devrait procurer à l'utilisateur final un certain avantage dans la prévention des maladies d'origine d'eau, ce qui constitue un problème alarmant dans les pays développés et en développement.

Le principe de cette technique est la fabrication nanoparticules d'argent non toxiques et chargée par le charbon actif à base des noyaux de dattes .L'activité antimicrobienne de nanoparticules d'argent-charbon actif contre *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosaa* été obtenue à très faible concentration avec une valeur CMI de 14.3µg/ml pour la synthèse chimique et de 10µg/ml pour la synthèse verte.

Enfin, je propose pour la suite de ce travail, d'étudier les points suivants :

✓ L'évaluation des risques liés aux nanotechnologies a du retard. Pour ce qui concerne les nanoparticules d'argent, elles sont utilisées pour leurs propriétés antibactériennes et fongicides dans de nombreux produits (vêtements de sports, chaussettes, contenants alimentaires, brosses à dents, nettoyeurs de surfaces, jouets, pansements, matériaux de stérilisation) ; ce qui entraîne leur rejet dans les eaux usées et par conséquent, un transfert vers les écosystèmes du sol via des biosolides utilisés comme engrais. Alors c'est le temps de commencer les travaux pour trouver des solutions écologiques en utilisant des plantes vertes.

✓ Essayer de contrôler la taille des nanoparticules d'argent synthétisés par les concentrations de PVP et la découverte de son effet sur la taille des nanoparticules d'argent

## Bibliographie

- [1] F. Rodriguez-Reinoso, Carbon, 1998, 36, 159.
- [2] Suhas, P.J.M. Carrott, M. Carrott ,Bioresour. Technol., 2007, 98, 2301.
- [3] 20 J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, J. Environ. Manage., 2007, 85, 833.
- [4] H. Kayser, Wied. Ann. Der Phys., 1881, p14.
- [5] R. Von Ostrejko, Patents 1900-1902.
- [6] A. Colin, Encyclopedia of 20th century technology vol. 1, 2005, Routledge, New York.
- [7] Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. 1998. Textural and chemical characterization of microporous carbons. Advances in Colloid and Interface Science 76-77: 271-294.
- [8] Boonamnuayvitaya V, Chaiya C, Tanthapanichakoon W, Jarudilokkul S. 2004. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. Separation and Purification Technology 35: 11-22.
- [9] Rio S, Faur-Brasquet C, Coq LL, Courcoux P, Cloirec PL. 2005. Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation application to air and water treatments. Chemosphere 58: 423-437.
- [10] D. Tadjia. Étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels, Thèse de magister (2011), pp 3-10

- [11] Colin-Cruz, A., Barrera-Diaz, C., Jimenez Maleon, M.C.M., Cheick Fall. 2003. Activated Carbon from Sewage Suldges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4; Grenade (Espagne) ; 21-25 Septembre.
- [12] Elena Fernandez, « Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs » : Université de Granada 2002, p3.
- [13] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. Active Carbon, New York, (1988).
- [14] S.Moumenine «Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant », diplôme d'ingénieur d'état, université de Tlemcen, Juillet 2011.
- [15] N.Lamri « Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voix photochimique et par adsorption », thèse de magister, université de Mentouri-Constantine, décembre 2010.
- [16] R.C.Bansal; «active carbon» MacelDekker;Inc(1988) ;New York, P:9.
- [17] C.A.Leon; J.M.solar;V.Calemma; L.R.Radovic; «Evidence for the protonation of basal plane site on carbon»; carbon;30;(5);(1992);PP:797-811.
- [18] F.Villacanas;M.F.R.Ppereina ; J.J.M.Orfao; J.L.Figueiredo; «Adsorption of simple aromatic compounds on acyvated carbon»;J.Colloid interface Sci; 293;(2006, p128-136.
- [19] I.I.Salame; T.J.Bandosz; « Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons; » J.Colloid interface Sci; 264 ;( 2003), p 307-312.
- [20] C. Moreno-Castilla; A« dsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials »; carbon; 42; (2004), p 83-94.
- [21] T.Nimali; « Role des charbons actifs dans les réactions d'oxydation par le dioxygène : application à l'oxydation de divers acides carboxyliques » ; Thèse de l'université pierre et marie ; ParisVI(France) ; (1996).

- [22] J.M. Pilcher , P.L. Walker, Jr. et C.C. Wright, Ind. Engr. Chem,1955.
- [23] N.M.Osmond (2000), Activated carbon fiber adsorbent materials, Adsorption Science & Technology 18(6), 529-539.
- [24] K. Willeke; S.A. Grinshpun; V. Ulevicius; S. Terzieva; J. Donnelly; S. Stewart, A. Juozaitis (1995), Microbial stress, bounce and re-aerosolization in bioaerosol samplers, Journal of Aerosol Sciences 26(1), S883-S884
- [25] F. Rodriguez-Reinoso (1998), The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, Carbon 36(3), 159-175.
- [26] M.ABD. Slasli (2002), Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approche théorique et expérimentale, Thèse de Docteur ès Sciences chimie-Physique de l'Université de Namur (NEUCHÂTELL).
- [27] F.Krahenbult, H.F. Stoeckli,A.Addoun, P. Ehrburger et J.B. Donnet, Carbon, 24, (1986)
- [28] P. Ehrburger, F. Addoun et J.B. Donnet, Fuel, 67, (1988)
- [29] Z. Merzougui, thèse de magister, U.S.T.H.B, Alger
- [30] DevarlyPrahas, et al., Activated carbon from jackfruit peel waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. Chemical Engineering Journal, 2007.
- [31] Badie, G., S; and K. Laila, B., Activated Carbon from Sugar Cane Bagasse by Carbonisation in the presence of Inorganic Acids;. J. Chem. Tech. Biotechnol, 1994. 61: p. 87-92.
- [23] Hu, Z. and M.P. Srinivasan, Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. 27(1): p. 11-18.
- [33] Laine, J., C. A., and M. Labady, Preparation and Characterization of Activated

## Carbons from Coconut Shell Impregnated with Phosphoric Acid.

- [34] Dimitrios Kalderis, et al., Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology*, 2008.
- [35] Yulu Diao, W.P. Walawender, and L.T. Fan, Activated carbons prepared from phosphoric acid of grain sorghum *Bioresource Technology* 2000. 81 (2002): p. 45.
- [36] ACS, «Active carbon symposium on production and use of carbon based materials for environmental clean up», *Fuel ChemDiv*, 41, 1996.
- [37] CECA, Carbonisation des charbons actifs, 24, rue Murille. Paris 582, France
- [38] *Technique d'ingénieur ; Charbon actif*, Vol.J.2.1, (1993)
- [39] F.Z. Mededjel, S. Messaoudi ; *Mémoire d'ingénieur ENPA*, Jan (1983)
- [40] F. Banat, S. Al-Asheh, L. Al-Makhadmeh, Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters, Department of Chemical Engineering, Jordan University of Science and Technology. Jordan. *Process Biochemistry*. (2003), p 193
- [41] N. M. Haimour, S. Emaish, Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, *Waste Management*. (2006)
- [42] El Nemr A., Khaled A., Abdelwahab O., El-Sikaily A., 2007. Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed. *J. Hazard. Mater* .doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.091 (in press).
- [43] [FERRY.M et GREINER.D. (1996). *Le palmier dattier dans l'agriculture des pays méditerranés*. Instituto agronomico mediterraneo de zaragoza, p28.
- [44] ACOURENE S, TAMA M. (1997). *Caractérisation physico-chimique des principaux cultivars de dattes de la région de Zibans*. Recherche agronomique (INRAA),

- [45] DPAT, 2008 directions de la planification et de l'aménagement du territoire de la wilaya de Biskra, annuaire statistiques 2008.
- [46] DSA, 2008 Direction des services agricoles de Biskra, rapport d'activité 2008. pp 2-14
- [47] Malika, G., Modélisation de l'activité photosynthétique de la feuille au couvert : cas d'une jachère post-culturale. Université Toulouse iii- Paul Sabatier U.F.R sciences de la vie e t d e la terre, 2006.
- [48] Bouchemal, z. et al. Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs à base de noyaux de datte n. j.soc.alger.chim, 2011, 1-14.
- [49] B. Abdelkader, D. Alain, K. Hamid and H. Youssef, Isolation and structural characterization of hemicelluloses from palm of Phoenix dactylifera L., Carbohydrate Polymers, Volume 68, p 601–608, 2007.
- [50] M. A. Faqir, I.B. Sardar, A.H. El-Ghorab, M. Issa Khan, M. Nadeem, SH. Hussain and M. Sajid Arshad, Phytochemical characteristics of Date Palm (Phoenix dactylifera) fruit extracts, PAK. J. FOOD SCI., Volume 22, Pages 117-127, 2012.
- [51] W. Al-Shahib and R.J. Marshall, The fruit of the date palm: it is possible use as the best food for the future International Journal of Food Sciences and Nutrition, Volume 54.2003, p 247.
- [52] Munier P. (1973). Le palmier dattier. Ed. Maison Neuve et La rose, Paris. pp : 145-149.
- [53] Toutain G. (1996). Rapport de synthèse de l'atelier "Techniques culturales du palmier dattier". In : Options méditerranéennes, série, N° 28. Le palmier dattier dans l'agriculture d'oasis des pays méditerranéens. Ed. IAM, Zaragoza, Spain. pp 201-205.
- [54] Abdesslem Mrabet et al. (2014). Valorization of Tunisian secondary date varieties

(*Phoenix dactylifera* L.) by hydrothermal treatments: New fiber concentrates with antioxidant properties. *LWT Food Science and Technology*. 60 :518-524.

- [55] L.Trigueros, E. Sayas-Barberá, J.A. Pérez-Álvarez and E. Sendra, Use of date (*Phoenix dactylifera* L.) blanching water for reconstituting milk powder: Yogurt manufacture, food and bioproducts processing, Volume 9, 2012, p506.
- [56] BOUKHIAR Aissa. (2009). Analyse du processus traditionnel d'obtention du vinaigre de dattes tel qu'appliqué au sud Algérien : Essai d'optimisation. Thèse Magister.
- [57] Belguedj M. (2001). Caractéristiques des cultivars de dattes dans les palmeraies du Sud-est Algérien, N° 11, INRAA. El-Harrach, Alger. P : 289.
- [58] FERRY.M et GREINER.D. (1996). Le palmier dattier dans l'agriculture des pays méditerranés. Institutoagronomicomediterraneo de zaragoza .pp28.
- [59] Ozenda P. (2004). Flore et végétation du Sahara. Troisième édition. CNRS édition.750005 Paris, 92, 438,662.
- [60] Frédérique Aberlenc-Bertossi. (2010). Biotechnologies du palmier dattier. Ed scientifique. Paris p : 16
- [61] BEN CHEIKH Ahmed, Les Champignons Accompagnés DeL'embryon Du Palmier Dattier ; 2010/2011 page 8
- [62] S. Besbes, C. Blecker, C. Deroanne, G. Lognay, N.-E. Drira and H. Attia, Quality Characteristics and Oxidative Stability of Date Seed Oil During Storage, *Food Sri. Tech. Int.*, Volume 10, Pages 333-338, 2004.
- [63] M. SH. Baliga, B.R. VittaldasBaliga, CH.M. Kandathil, H.P. Bhat and P.K. Vayalil, A review of the chemistry and pharmacology of the date fruits (*Phoenix dactylifera* L.), *Food Research International*, Volume 44, Pages 1812–1822, 2011.

- [64] S. El Mokretar, R. Miri et M. Belhamel, Etude du Bilan d'Energie et de Masse d'un Séchoir de Type Serre, Rev. Energ. Ren., Volume 7, Pages 109, 2004.
- [65] Al-Obaidi, Z. S., et Berry, D. R. 1976. Saling up of citric acidfermentation using fermenters. Date Palm Journal. 2, 19–33.
- [66] Khatchadourian, H. A., Sawaya, W. N., Khalil, J., et Mashadi, A. S., 1983. Processing of five major Saudi Arabian date varieties into Dates butter and dates in syrup. Date Palm Journal, 1, 103–119.
- [67] AbouZied A.A., Baghlef A.O., 1983. Utilization of date seeds and cheese whey in production of citric acid by *Candida lipolytica*. Agricultural Wastes, 8, 131–142.
- [68] AbouZied A. A., Abderrahman N., Baghlef A. O., 1991. The formation of oxytetracycline in date-coat medium. Bioresource Technology, 37, 179–184.
- [69] AbouZied A. A., Khoja, S.M., 1993. Utilization of dates in the fermentative formation of citric acid by *Candida lipolytica*. Zentral Microbiology, p148
- [70] Youssif A. K., Abou Ali M., Bou Idreese A., 1990. Processing, evaluation and storability of date Jelly. Journal of Food Science and Technology, p 264–267.
- [71] Youssif O.M., Osman M.F., Alhadrami G.A., 1996. Evaluation of dates and date pits as dietary ingredients in tilapia (*Oreochromis aureus*) diets differing in protein sources. BioresourceTechnology. 57: 81-85.
- [72] Nacib N., Nacib A., Bourdant J., 1997. Use of waste products in the fermentative formation of Baker's yeast biomass by *Saccharomyces Cervisiae*. Bioresource Technology, p 60, 67–71.
- [73] Al-Hooti S., Sidhu J.S., Qabazard H., 1997. Physiochemical characteristics of five date fruit cultivars grown in the United Arab Emirates. Plant Food for Human Nutrition. 50, p 101-113.

- [74] Hobani, A. I., 1998. Rheological behaviour of date–water concentrates. *Journal of Food Engineering*, 36, p349.
- [75] Nacib, N., Nacib, A., Mostefa, G., Larbi, L., Adimi, L., Remmal, M., et Bourdant, J., 1999. Use of date products in production of thermophilic dairy starters strain *Streptococcus thermophilus*. *Bioresource Technology*, 67, p 291–295.
- [76] L. Boudechiche, A. Araba, A. Tahar A, R. Ouzrout, Etude de la composition chimique des noyaux de dattes en vue d'une incorporation en alimentation animale, *Live Stock Research for Rural Development*, vol 21, N° 5 (2009), p 1-11.
- [77] F. Lecheb, S. Benamara, H. Gougam, Valorisation de l'huile du noyau de dattes, Editions universitaires européennes EUE, (2011), p192.
- [78] D. Genin, A. Kadri, T. Khorchani, K. Sakkal, F. Belgacem, M. Hamadi, Valorisation of date-palm by-products (DPBP) for livestock feeding in Southern Tunisia. I- Potentialities and traditional utilisation, in Ben Salem H. (ed.), Nefzaoui A. (ed.), Morand-Fehr P. (ed.), *Nutrition and feeding strategies of sheep and goats under harsh climates, CIHEAM Options Méditerranéennes : Série A. Séminaires Méditerranéens*, n.59 (2004), p221
- [79] S. Devshony, A. Eteshola, A. Shani, Characterization and some potential application of date palm (*Phoenix dactylifera* L.) seeds and seeds oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69, (1992), p595- 597
- [80] S. Salim, A. Ahmed, Protein and amino acid contents of some Saudi Arabian date palm seeds (*Phoenix dactylifera* L.), *Arab Gulf J. Scient. Res.*, 10, (1992), p1-9.
- [81] J.S. Hamada, I.B. Hashim, A.F. Sharif, Preliminary analysis and potential uses of date pits in foods. *Food Chem.*, 76, (2002), pp: 135- 137.
- [82] A. AlDhaheri, G. Al Hadrami, N. Abo Alnaga, I. Wasfi, M. El Ridi Chemical composition of date pits and reproductive hormonal status of rats fed date pits. *Food*

Chem., 86, (2004), p 93- 97.

- [83] M.S. Baliga, B.V. Baliga, S.M. Kandathil, H.P. Bhat, P.K Vayalil, A review of the chemistry and pharmacology of the date fruis (Phoenix dactylifera L.). Food Chemistry International, FRIN - 03245, (6 July, 2010),p11
- [84] Rahman M.S, Kasapis S, Al-Kharusi N.S.Z, Al-Marhubi I.M, Khan A.J., 2007. Composition characterisation and thermal transition of date pits powders. Journal of Food Engineering, vol.80, p 1-10
- [85] Al-Turki S.M., 2008. Antioxidant proprieties of Date Palm (Phoenix dactylifera L.) CultivarsDépartement of Horticulture and landscape architecture.
- [86] Almana H.A., Mahmoud R.M., 1994. Palme date seeds as an alternative source of dietary fibre in Saudi bread.Ecology of food and nutrition, vol.32, p 261.
- [87] Jassim S.A. A., Naji M.A, 2007. In vitro Evaluation of the Antiviral Activity of an Extract of Date Palm (Phoenix dactylifera L.) Pits on a Pseudomonas Phage. General Authority for Health Services for the Emirate of Abu Dhabi
- [88] Al-QarawiA.A.,Abdel-Rahman H., Ali B.H., Mousa., H.M., El-Mougy S.A., 2005. The ameliorative effect of dates (phoenix dactylifera L.) on ethanol-induced gastriculcerinrats.journal of Ethanopharmacologie, vol.98, p 313.
- [89] Chaira N., Ferchichi A, Mrabet A., Sghairoun M., 2007. Chemical Composition of the Chan A.C., 1998. Vitamin E and Atherosclerosis. RecentAdvences in Nutritional Science, p 1593
- [90] Alhamed Y.A., 2009. Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates stones.J.Hazar.Mater.10.1016/j.05.002.
- [91] Coughlin RW. 1969. Carbon as Adsorbent and Catalyst. 8: p12–23

- [92] Rodriguez-reinoso F. 1998. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. Carbon 36: 159-175.
- [93] Dabrowski A, Podkoscielny P, Hubicki Z, Barczak M. 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review. Chemosphere 58: p 1049.
- [94] P. Ehrburger , O .P . Mahajan, P .L. Walker Jr, J. Catal. 43 (1976)
- [95] M.C. Roman-Martinez, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martinez De Lecea, H. Yamashita, M. Aupo, Carbon, 33 (1995)
- [96] JanuszTrawczyński, Noble metals supported on carbon black composites as catalysts for the wet-air oxidation of phenol, 2003
- [97] Catherine AYRAL, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, avril 2009, p.17
- [98] Stuber F, Font J, Fortuny A, Bengoa C, Eftaxias A, Fabregat A. 2005 Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater. Topics in Catalysis 33: p3
- [99] Safaepour M., Shahverdi A.R., Khorramizadeh M.R. and Gohari A.R. (2009). Green synthesis of small silver nanoparticles using geraniol and its cytotoxicity against Fibrosarcoma-Wehi 164. AvicennaJ Med Biotechnol, 1: 111–115.
- [100] B. Fermaux, « Eléments de cinétique et de catalyse », 2eme édition, Lavoisier , TEC & DOC, France, 1998
- [101] Fiches de la Division Catalyse de la Société Française de Chimie disponibles sur le site de la SFC : <http://www.sfc.fr/FichCataSFC>
- [102] B. Fremaux. « Eléments de cinétique et de catalyse », 2eme édition, Lavoisier , TEC & DOC, France, 1998

- [103] C. Chitour, « Chimie des surfaces – introduction à la catalyse », OPU, 2eme édition, Alger , 1981
- [104] R. Vajtai, Springer Handbook of Nanomaterials. 2013.
- [105] Blaser S.A., M. Scheringer, M. MacLeod, K. Hungerbuhler. Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: contribution of nano-functionalized plastics and textiles, *Sci. Total Environ.*, 390(2008), 396.
- [106] Mueller N.C. and B. Nowack. Exposure modelling of engineered nanoparticles in the environment, *Environ. Sci. Technol.*, 42(2008), 4447.
- [107] Li Y., P. Leung, L. Yao, Q.W. Song, E. Newton. Antimicrobial effect of surgical masks coated with nanoparticles, *J. Hospital Inf.*, 62 (2006), 58.
- [108] Smith G.D. and E. Zysk. Corrosion of the noble metals. In: “Metals Handbook”, 9th ed., 13 (1987), 793.
- [109] Silver S. Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver  
Compounds, *FEMS Microbiol. Rev.*, 27 (2003), 341.
- [110] Sharma V.K., R.A. Yngard, Y. Lin. Silver nanoparticles: green synthesis and their Antimicrobial activities, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 145 (2009), 83.
- [111] Zodrow K., L. Brunet, S. Mahendra, D. Li, A. Zhang, Q. Li, P.J.J. Alvarez. Polysulfone Ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling Resistance and virus removal, *Water Res.*, 43 (2009), 715.
- [112] Claire SAULOU. Evaluation des propriétés anti-adhésives et biocides de films nanocomposites avec inclusions d'argent, déposés sur acier inoxydable par procédé plasma.  
Thèse doctorat de l'université de Toulouse (2009).

- [113] Rai M., A. Yadav, A. Gade. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnol. Adv.*, 27 (2009), 76.
- [114] Drake P.L. and K.J. Hazelwood. Exposure-related health effects of silver and silver Compounds: a review, *Ann. Occup. Hyg.*, 49(7), 575.
- [115] J. Amblard, J. Belloni, O. Platzter, *J. Phys. Chem.* 88 (1991) 835.
- [116] M. Horisberger, M. T. Volanthen, *Histochemistry.* 77 (1983) 37.
- [117] A. I. Ekimov, A. L. Efrös, A. A. Onushchenko. *Solid. State. Comm.* 56 (1985) 921.
- [118] S. Kim, Y. T. Lim, E. G. Soltesz, A. M. De Grand, J. Lee, A. Nakayama, J. A. Parker, T. Mihaljevic, R. G. Laurence, D. M. Dor, L. H. Cohn, M. G. Bawendi, J. V. Frangioni, *Nature Biotechnology.* 22 (2004) 93.
- [119] E.P.Sardella, R.Favia, M.Gristina, M. Nardulli, *Plasma Process. Polym.*, 3(2006) 456- 469.
- [120] B.Gibbins, L. Warner, *Med. Dev. Diagnos. Ind.*, (2005) 112-116.
- [121] S.Pal, Y.K. Tak, J.M. Song . *Appl. Environ. Microbiol.*, 73 (2006) 1712-1720.
- [122] I.Sondi, B. Salopek-Sondi, *J. Colloid Interf. Sci.*, 275 (2004) 177-182.].
- [123] Torreggiani A, Jurasekova A, D'Angelantonio M, Tamba M, Garcia-Ramos J V and Sanchez-Cortes S 2009 *Colloids Surf. A* 339 60
- [124] Singh A, Jain D, Upadhyay M K, Khandelwal N and Verma H N 2010 *Nanomater. Biostruct.* 5 483
- [125] Kim D, Jeong S and Moon J 2006 *Nanotechnology* 17 4019
- [126] Jiang J P, Wang N A, Zhao Y, Zhang J R and Zhu J J 2004 *Inorg. Chem. Commun.* 7 506
- [127] Sileikaite A, Prosyćevas I, Puišso J, Juraitis A and Guobienė A 2006 *Mater. Sci. (medziagotyra)* 12 4

- [128] Szczepanowicz K, Stefanska J, Socha R P and Warszyński P 2010 Physicochem. Probl. Miner. Process. 45 85
- [129] Gautam A, Singh G P and Ram S 2007 Synth. Met. 157 5
- [130] Luo X, Chen Y, Yang D, Li Z and Han Y 2011 Solid State Sci. 13 1719
- [131] Lee D K and Kang Y S 2004 ETRI J. 26 252
- [132] Pyatenko A, Shimokawa K, Yamaguchi M, Nishimura O and Suzuki M 2004 Appl. Phys. A 79 803
- [133] Li K and Zhang F S 2010 Nanopart. Res. 12 1423
- [134] Fievet F, Lagier J P, Blin B, Beaudoin B and Figlarz M 1989 Solid State Ion. 32 198
- [135] Abou El-Nour, K.M.M. et al. (2010), Synthesis and applications of silver nanoparticles, Arabian Journal of Chemistry, 3(3), pp 135–140.
- [136] Nadagouda, M.N. &Varma, R.S. (2008), Green synthesis of silver and palladium nanoparticles at room temperature using coffee and tea extract, Green Chemistry, 10(8), p.859
- [137] Korbekandi, H. &Iravani, S., 2010. Silver Nanoparticles. Intech Open, (1), pp.3–36. Available at: [http://www.intechopen.com/books/silver nanoparticles](http://www.intechopen.com/books/silver_nanoparticles).
- [138] Rai, M. et al., (2013), Potential Role of Biological Systems in Formation of Nanoparticles: Mechanism of Synthesis and Biomedical Applications. Current Nanoscience, 9(5), pp 576–582.
- [139] Prathna, T.C. et al. (2010), Biomimetic Synthesis of nanoparticles: Science, Technologie & applicability Intech Open, pp 1–21.

- [140] Thakkar, K.N., Mhatre, S.S. & Parikh, R.Y., (2010), Biological synthesis of metallic nanoparticles, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 6(2), pp 257–262. Available at : [http : // dx.doi.org/ 10.1016/j.nano. 2009.07.002](http://dx.doi.org/10.1016/j.nano.2009.07.002).
- [141] Christian Barraque, Jean Bebin: technique d'épuration des eaux usées.
- [142] I. Shiklomanov, A world of salt, in: UNEP, 1999.
- [143] Guergour, S. 07 décembre 2014, Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton. Thèse de magister, université Ferhat Abbas-Stif-1 UFAS (algerie)
- [144] I. Elena Fernandez, Thèse pour l'obtention du grade de Docteur en Science ; Université de Granda ; Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, (2002), p3.
- [145] Afsset (2010). Les nanomatériaux. Evaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement. pp. 223
- [146] MECHRAOUI N et BELKHADEM S., 2009-Essai d'incorporation de la farine de dattes Variétés « Mech-Degla » en biscuiterie. Mémoire d'Ingénieur d'Etat en Biologie.98p.
- [147] OULAMARA H., 2001- Essai d'incorporation de la farine de date en panification. Mémoire magister. IN.T.A.A .Constantine, P90.
- [148] ACOURENE S., TAMA M., 1997- Caractérisation physicochimique des principaux cultivars de datte de la région de Ziban. Revue recherché Agronomique, Ed. INRAA, N° 1, 59-66 pp.
- [149] L.Y. Hsu and H.S. Teng, 'Influence of Different Reagent on the Preparation of Activated Carbons form Bituminous Coal', *Fuel Process Technology*, Vol. 64, N°1-3, pp. 155 – 166, 2000.

- [150] N. Bouchenafa-Saïb, P. Grange, P. Verhasselt, F. Addoun and V. Dubois, 'Effet of Oxydant Treatment of Date Pit Active Carbons used as Pd Supports in Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzen', *Applied Catalysis A: General*, Vol. 286, N°2, pp. 167 – 174, 2005.
- [151] ASTM D3173-03. Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and coke. Annual book of ASTM standard, Vol 05,05 ; 1973, approved April 10, 2003
- [152] N. Sedira. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister (2013), p 30.
- [153] Mohamed Zarrouki, Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif , Saint-Etienne, novembre 1990 ,p19-21
- [154] Krou, N. J. (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. (Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France).
- [155] CHAOUCH. N. « Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées »2014.
- [156] Benamraoui, F., « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture ».2014
- [157] Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-769.
- [158] Goertzen, S. L., Thériault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C., & Andreas, H. A. (2010). Standardization of the Boehm titration. Part I. CO<sub>2</sub> expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48(4), 1252-1261

- [159] A. Pal, S. Shah, S. Devi, *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 530–532.
- [160] S.P. Zhu, S.C. Tang, X.K. Meng, *Chinese Physics Letters*, 26(7) (2009) 078101-078104.
- [161] Salisu, I.B., Abubakar, A.S. & Abdullahi, M. (2014), A Novel Biosynthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles using Leaves Extract of Aloe vera Plant. *International Journal of Scientific and Research*, 3(6), pp 2012–2015.
- [162] Ahmed A. Moosa, Ali Mousa Ridha and Mustafa Hameed Allawi;  
Green Synthesis of Silver Nanoparticles using Spent Tea Leaves Extract with Atomic Force Microscopy, Department of Materials Engineering Technology, Engineering Technical College, Baghdad, Middle Technical University Baghdad, Iraq
- [163] Awwad, A.M., Salem, N.M. & Abdeen, A.O. (2013), Biosynthesis of Silver Nanoparticles using *Olea europaea* Leaves Extract and its Antibacterial Activity, *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(6), pp 164–170. Available at: <http://article.sapub.org/10.5923.j.nn.20120206.03.html>.
- [164] M. Ghaedi, B. Sadeghian, A. Amiri Pebdani, R. Sahraei, A. Daneshfar, C. Duran, Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon. *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 133–141
- [165] I. Sondi and B. Salopek-Sondi, *J. Colloid Interface Sci.*, 275, 177 (2004);
- [166] Q.L. Feng, J. Wu, G.Q. Chen, F.Z. Cui, T.N. Kim and J.O. Kim, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 52, 662 (2000);
- [167] T. Quoc Tuan, N. Van Son, H. Thi Kim Dung, N. Hoang Luong, B. Thuy, N. Thi Van Anh, N. Dinh Hoa, N. Hoang Hai. Préparation et propriétés de nanoparticules d'argent chargées dans du charbon actif pour applications biologiques et

- [168] M. Hussein, A.A. Amer, A. El-Maghraby, N.A. Taha, Utilization of barley straw as a source of a activated carbon for removal of methylene blue from aqueous solution, J. Appl. Sci. Res., 3 (2007) 1352–1358.
- [169] YAHIAOUI K., 1998- Caractérisation physico-chimique et l'évolution du brunissement de la datte Deglet-Nour au cours de la maturation. Thèse de Magister. INA. El-Harrach. Alger.103
- [170] ESPIARD E., 2002- Introduction à la transformation industrielle des fruits.Ed. Tech et Doc-Lavoisier. 360
- [171] Hussein A.S., Alhadrami G.A., 2003.Effect of Enzyme Supplementation and Diets Containing Date Pits on Growth and Feed Utilization of Broiler Chicks. Agricultural and Marine Sciences, 8(2):67-71.
- [172] Devshony S., Eteshola E., Shani A., 1992. Characteristics and Some Potential applications of Date Palm ((*Phoenix dactylifera*.L) Seeds and Seed Oil. JAOCS, Vol, 69, N°6.595-597.
- [173] Al-Farsi M., Alasalvar C., Al-Abid C.M., Al-Shoaily K., Mansorah Al-Amry ., Al-Rawahy F., 2007. Compositional and functional characteristics of dates, syrups, and their by-products. Food Chemistry. 104 943–947.
- [174]. W.H. Barreveld, Date palm products, FAO, Agricultural Services, Bulletin, Food and Agriculture Organization of the United Nations – Rome, N° 101, (1993), 211
- [175] S. Devshony, A. Eteshola, A. Shani, Characterization and some potential application of date palm (*Phoenix dactylifera* L.) seeds and seeds oil, J. Am. Oil Chem. Soc. 69, (1992), pp: 595- 597.
- [176] L. Boudechiche, A. Araba, A. Tahar A, R. Ouzrout, Etude de la composition

chimique des noyaux de dattes en vue d'une incorporation en alimentation animale, *Live Stock Research for Rural Development*, vol 21, N° 5 (2009), pp : 1-11.

- [177] N. Bouchenafa-Saib, P. Grange, P. Verhasselt, F. Addoun, V. Dubois, Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene, *Appl. Catal., A*, 286 (2005) 167–174.
- [178] I. - M. Chung, I. Park, K. Seung-Hyun, M. Thiruvengadam, G. Rajakumar, “Plant-mediated synthesis of silver nanoparticles: Their characteristic properties and therapeutic applications”, *Nanoscale Research Letters*, no. 11, pp. 40-54, 2016.

## Annexes (A)



### A.1 Broyeur



### A.2 les noyaux après et avant le broyage



A.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)



A.4 Four de carbonisation

## Annexes B



B.1 le développement d'E.Coli en présence le PVP



B.2 le développement de pseudomonas en présence le PVP