



UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA
Faculté des Sciences de la matière
Département de Chimie



MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Chimie des produits naturels

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE ET SPECTROSCOPIE
INFRAROUGE D'HUILE DE NOYAUX DE DATTES

Par

Farida OULD SAÏDI

Khadidja CHOUHA

Devant le jury composé de :

N. BOUZIDI	Professeur, U.S.D.B	Présidente
S. OUKIL	M.A.A U.S.D.B	Examinatrice
R. ZIANE	M.A.A U.S.D.B	Promotrice
K. BOUNAAS	M.A.B U.S.D.B	Co promotrice

Blida, juillet 2021

RÉSUMÉ

Le but de cette étude était d'analyser l'huile de noyaux de dattes et de développer une méthodologie d'analyse des tocophérols dans cette huile.

L'intérêt pour ces composants est leur importance dans la prévention des anomalies de carence en vitamine E [64], et la défense du corps des radicaux libres, leur activité anti-oxydante est d'autant plus efficace que les antioxydants synthétiques.

L'huile extraite par soxhlet avec l'éther de pétrole à une température d'ébullition de 40°C à 60°C. son rendement était faible d'où l'alternative de le faire augmenter était de macérer en parallèle 60g de poudre de noyaux de dattes dans 300ml d'hexane pendant 48 heures sous agitation à 60 tours/min afin de procéder à l'analyse physicochimique, les résultats obtenus : l'indice de réfraction était de 1,4446 pour l'huile de noyaux de datte naturelle, 1,4457 pour l'huile de poudre de noyaux commerciale(NDG), indice de peroxyde était de 1,21meq/Kg d'O₂ dans l'huile de noyaux de datte naturelle), 0,69meq/Kg d'O₂ dans l'huile de noyaux de dattes commerciale(NDG), indice de saponification était de 210 pour l'huile de noyaux de datte commerciale et 198 pour l'huile de noyaux de datte naturelle, la teneur en eau :était de 5,66 pour la poudre de noyaux de datte commerciale 9,66 pour la poudre de noyaux de datte naturelle, le taux de cendre était de 1,33% pour la poudre de noyaux de datte commerciale, 1,88% pour la poudre de noyaux de datte naturelle, extrait sec était de 94,34% pour la poudre de noyaux de dattes commerciale et 90,34% pour la poudre de noyaux de datte naturelle, le meilleur module de calibration correspond à la bande 1420 cm⁻¹ avec assez bons résultats, dont les concentrations du tocophérol étaient 8,78, 5,63 et 0,0 mg.ml⁻¹ pour la vitamine E la crème avec tocophérol, la crème sans tocophérol et la vaseline, respectivement.

L'ATR IRTF l'alternative la plus performante dans l'analyse quantitative des huiles végétales pures et des solutions concentrées, grâce au Logiciel omnic et TQ Analyst, les modèles de calibrations réalisés automatiquement.

Mots clés : dattes, noyaux, huile, tocophérols.

Abstract : The aim of This study was to analyze the oil kernel data and develop a methodology for the analysis of tocopherols in this oil.

The interest in these components is their importance in the prevention of vitamin E deficiency anomalies (swiglo and sikorska, 2004), and the body's defense against free radicals, their antioxidant activity is all the more effective than antioxidant synthetic.

The oil extracted by soxhlet with petroleum ether at a temperature of 40°C to 60°C, its yield was low, hence the alternative to increase it was to macerate in parallel 60g of date stone powder in 300ml of hexane for 48 hours with stirring at 60 revolutions / min in order to carry out the physicochemical analysis, the results were:: the refractive index is 1.4446 for natural date stone oil, 1.4457 for commercial kernel oil (NDG), peroxide index is 1.21meq / Kg of O₂ commercial date kernel oil (NG), 0.69meq / Kg of O₂, saponification index was 210 for the commercial oil and 198 for the natural oil, the water content: was 5.66 for the commercial powder 9.66 for the natural stone powder, the ash content was 1.33% for the The commercial kernel powder oil, 1.88% for natural powdered oil, dry extract was 94.34% for commercial date kernel oil and 90.34%

The ATR IRTF the most efficient alternative in the quantitative analysis of pure vegetable oils and concentrated solutions, thanks to the omnic software and TQ Analyst, the calibration models carried out automatically

In addition, the potential use of date stone oil should be considered in the food industry, cosmetics and pharmaceuticals

Keywords: dates, stones, oil, tocopherols.

ملخص: كان الهدف من هذه الدراسة هو تحليل زيت نواة التمر وتطوير منهجية لتحليل توكوفيرول في هذا الزيت.

الاهتمام بهذه المكونات هو أهميتها في الوقاية من التشنجات الناجمة عن نقص فيتامين E (swiglo and sikorska، 2004)، ودفاع الجسم ضد الجذور الحرة، ونشاطها المضاد للأكسدة هو أكثر فعالية من مضادات الأكسدة الاصطناعية

الزيت المستخرج بواسطة سوكل مع إيثر البترول عند درجة حرارة 40 درجة إلى 60 درجة، كان محصوله منخفضًا، ومن ثم كان البديل عن زيادته هو النقع بالتوازي 60 جرام من مسحوق حجر التمر في 300 مل من الهكسان لمدة 48 ساعة مع التقليب عند 60 دورة / دقيقة لإجراء التحليل الفيزيائي الكيميائي، كانت النتائج: معامل الانكسار 1.4446 لزيت التمر الطبيعي، 1.4457 لزيت النواة التجارية (NDG)، مؤشر البيروكسيد هو 1.21 ميكرومتر / كجم من زيت نواة التمر التجاري O_2 (NG) 0.69mq / Kg of O_2 ، كان مؤشر التصبن 210 للزيت التجاري و 198 للزيت الطبيعي، محتوى الماء: 5.66 للمسحوق التجاري 9.66

لمسحوق اللب الطبيعي، كان معدل الرماد 1.33% لزيت مسحوق النواة التجاري، و 1.88% لزيت البودرة الطبيعي، ونسبة المواد الصلبة 94.34% لزيت حبات التمر التجارية و 90.34% لزيت نواة التمر الطبيعي.

يعد ATR IRTF البديل الأكثر كفاءة في التحليل الكمي للزيوت النباتية النقية والحلول المركزة، وذلك بفضل البرنامج الشامل ومحلل TQ، ونماذج المعايرة التي يتم إجراؤها تلقائيًا والمحتوى

، ينبغي النظر في الاستخدام المحتمل لزيت حجر التمر في صناعة الأغذية ومستحضرات التجميل والمستحضرات الصيدلانية

Remerciements

On remercie Dieu, le tout puissant de nous avoir donné la santé, la volonté, le courage d'achever ce mémoire de fin d'étude.

Ces quelques lignes ne suffiront pas à exprimer toute la gratitude et tous les moments que nous avons partagés ensemble, mais parfois un simple merci vaut bien plus que tous les discours du monde ; Ce mémoire nous a permis de rencontrer également des personnes merveilleuses et d'une rare générosité

Nous tenons à remercier vivement notre :

Promotrice : Mme. R. Ziane, d'avoir accepté de nous encadrer. Nous la remercions aussi pour son aide, ses conseils, ses orientations et pour sa patience, sa disponibilité intellectuelle qui a contribué à améliorer notre réflexion.

Un immense Merci à notre co-promotrice au grand cœur Mlle. K.Bounaas pour sa gentillesse, sa patience et sa disponibilité, Mr. Fekhar par sa générosité et son aide dans l'accomplissement de ce projet de fin d'étude.

Nous tenons également à remercier toute l'équipe de l'infrarouge : Pr. Y.Deghbouche, Dr. N.Bouzidi, à qui nous exprimons notre profond respect.

Nous tenons à remercier tous les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à tous les enseignants du département de chimie de la faculté des sciences de l'université Saad Dahlab de Blida qui ont participé à notre formation.

Finalement, Nous remercions tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce mémoire. A vous tous, un grand Merci.

Khadija Chouiha

Mme. F.OULD-SAÏDI

Dédicace

La vie aussi difficile soit-elle, mérite d'être vécue pour ceux qu'on aime et pour ceux qui nous soutiennent, c'est à eux que, j'aimerais dédicacer ces années d'efforts intenses et d'accomplissements à commencer par ma chère mère qui a toujours su me donner la volonté d'avancer et de réussir, qui m'a offert et continue de m'offrir tout ce qu'elle a de plus chère, à mes enfants qui n'ont jamais douté de moi à accomplir l'impossible, à mon brave époux qui par sa patience et sa sagesse continue chaque jour de se surpasser pour nous tous, à mes frères et sœurs qui partagent mon bonheur et ma tristesse, à mes neveux et nièces qui dessinent toujours un sourire sur mon visage et à mon oncle aussi loin peut-il être, continue toujours de me soutenir.

Je tiens aussi à rendre hommage à mon défunt grand-père qui m'a permis de poursuivre mes études, sa bravoure, sa gentillesse et sa mémoire continue d'exister à travers leurs conséquences.

Comme je tiens aussi à rendre hommage à mon défunt oncle qui demeurera à jamais une source d'inspiration et de courage.

Pour clôturer, j'aimerais aussi dédicacer, ce modeste travail à ma binôme Chouiha Khadidja et à toutes mes amies.

Mme. F. OULD SAÏDI

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents, pour leur amour, leur soutien et leurs encouragements durant toutes mes années d'étude, que Dieu les garde et les protège

A mes très chères sœurs Asma, Lynda, Yasmine

A ma chère Binôme OuldSaidi Farida

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, dans la Contribution à la réalisation de ce mémoire

Khadidja Chouiha

Table des matières

Table des matières	7
Liste des figures	12
Liste des tableaux	15
INTRODUCTION	17
1. GÉNÉRALITÉS	21
1.1 LE PALMIER DATTIER PHOENIX DACTYLIFERA L.....	21
1.2 LOCALISATION DES OASIS, SUPERFICIE DE LA PALMERAIE ALGERIENNE ET DIVERSITE GENETIQUE	22
1.3 DESCRIPTION GENERALE DE LA DATTE :.....	22
1.4 LES DIFFERENTES VARIETES DE DATTES.....	23
1.5 Généralités sur les noyaux de dattes	24
1.6 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU NOYAU DE DATTES	24
1.6.1 Caractéristiques physiques du noyau de datte	24
1.6.2 Composition chimique du noyau de datte.....	25
1.7 UTILISATION DES NOYAUX DE DATTES	26
1.8 DEFINITION D'UNE HUILE VEGETALE	26
1.9 EXTRACTION DES HUILES VEGETALES	27
1.9.1 Extraction mécanique	28
1.9.2 Extraction chimique à l'échelle du laboratoire	28
1.9.3 Extraction par soxhlet	28
1.10 VALORISATION ET UTILISATION DES HUILES VEGETALES	28
1.11 COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HUILE DE NOYAUX DE DATTES 29	
1.11.1 Composition en acide gras.....	29
1.11.2 Composés en antioxydants naturels	30
1.11.3 Les polyphénols	30

1.11.4	Les stérols.....	31
1.11.5	Les tocophérols.....	32
1.12	CARACTERISTIQUES ORGANOLEPTIQUES DE L'HUILE DE NOYAUX DE DATTES	33
1.12.1	La viscosité	33
1.12.2	La couleur et l'odeur.....	33
1.13	ACTIONS PHARMACOLOGIQUES DE L'HUILE DE NOYAUX DE DATTES	33
1.13.1	Fonction antiseptique	33
1.13.2	Fonction anti oxydante	33
1.14	DOMAINE D'UTILISATION DE L'HUILE DE NOYAUX DE DATTES. 34	
1.14.1	Alimentaire	34
1.14.2	Cosmétique	34
1.14.3	Savonnerie.....	34
1.15	ANALYSE DE L'HUILE DE NOYAUX DE DATTES.....	35
1.15.1	Analyses physicochimiques	35
2.	ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	38
2.1	Définition	38
2.2	Principe du FTIR et processus d'analyse	38
2.2.1	Analyse qualitative.....	39
2.2.2	Analyse quantitative	39
2.2.3	Méthode de calibration monovariée.....	40
3.	MATÉRIELS ET MÉTHODES	46
3.1	Introduction	46
3.2	Préparation des noyaux	47
3.3	Caractérisation de la poudre des noyaux de datte.....	48

3.3.1	Paramètres physico-chimiques de la poudre de noyaux de dattes	48
3.4	L'extraction d'huile des noyaux de dattes	53
3.4.1	Extraction par soxhlet	53
3.4.2	Extraction par macération avec agitation	54
3.5	Paramètres physico-chimiques de l'huile de noyaux de dattes	54
3.5.1	Paramètres physiques	54
3.5.2	Paramètres chimiques	55
3.6	Analyse par spectroscopie infrarouge	58
3.6.1	Spectrophotomètre à transformé de Fourier	58
3.6.2	Réactifs et produits utilisés	58
3.6.3	Analyse qualitative par ATR-FTIR	59
3.6.4	Analyse quantitative mono variée par ATR-FTIR	59
3.6.5	Détermination quantitative du tocophérol dans les échantillons réels	60
4.	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	67
4.1	ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE LA POUDRE DE NOYAUX DE DATTES	67
4.1.1	Humidité	67
4.1.2	pH	67
4.1.3	Taux de cendre	68
4.1.4	Indice de réfraction	68
4.1.5	Extrait sec	68
4.2	Paramètres physico-chimiques de l'huile de noyaux de dattes	68
4.2.1	Paramètres physiques	68
4.2.2	Paramètres chimiques	69
4.2.3	Rendement d'extraction	69
4.3	Analyse qualitative de poudre et huile de noyaux de dattes	70

4.3.1	Résultats et interprétation des spectres de poudre de noyaux de dattes commerciale et naturelle (brute) par spectroscopie Infrarouge.	70
4.3.2	Résultats et interprétation des spectres de l'huile de noyaux de dattes commerciale et naturelle (brute) par spectroscopie Infrarouge.	72
4.4	Analyse de l'huile sous forme de tocophérol.....	73
4.4.1	Comparaison des spectres IRTF de poudres et d'huiles de noyaux de dattes avec le tocophérol	75
4.5	ANALYSE QUANTITATIVE MONOVARIÉE PAR ATR-FTIR.....	76
4.5.1	Optimisation des modèles de calibration et calcul des paramètres analytiques.....	76
4.5.2	Détermination quantitative du tocophérol dans les échantillons réels	81
	CONCLUSION	91
	Liste des abréviations	94
	RÉFÉRENCES.....	96

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Figure 1.1 : Carte de la répartition des zones d'observation et phoenicol en Algérie.

Figure 1.2: Présentation morphologique de la datte.

Figure 1.3 : Noyau de dattes du palmier dattier.

Figure 1.4 : Composition panoramique des corps gras et importance relative des principales classes de composés

Figure 1.5 : Structure de (α , γ , δ) tocophérol de l'HND.

Figure 2.1: Schéma d'un spectrophotomètre d'infrarouge à transformée de Fourier.

Figure 3.1 :A) noyaux de dattes entières, B) noyaux de dattes concassés, C) poudre de noyaux de datte en petits fragments, D) poudre de noyaux de dattes.

Figure 3.2 : Séchage à l'étuve.

Figure 3.3 : Refroidissement dans le dessiccateur.

Figure 3.4 : Filtrat aqueux

Figure3.5 : Mesure du pH du filtrat

Figure3.6 : Réfractomètre

Figure 3.7: Poudre de noyaux de dattes avant le four à moufle.

Figure 3.8 : Poudre de noyaux de dattes après le four à moufle.

Figure 3.9 : Extraction d'huile de noyaux de datte par soxhlet.

Figure 3.10 : Extraction d'huile par macération

Figure 3.11 : Distillation par évaporateur rotatif

Figure 3.12 : Huile de noyaux de dattes

Figure 3.13 : Protocole d'indice de peroxyde

Figure 3.14 : Protocole d'indice d'acide

Figure 3.15 : Appareil d'analyse ATR-IRTF

Figure 3.16: Spectres de la série d'étalonnage de tocophérol.

Figure 3.17: Spectres de la série de produits enrichis en tocophérol.

Figure 3.18: Fenêtre d'accueil du Logiciel TQ Analyst.

Figure 3.19 : Droite de calibration et paramètres analytiques fournis par le logiciel.

Figure 3.20 : Spectres comparatifs des échantillons enrichis avec 14 mg.mL^{-1} de solution de tocophérol, où la crème avec tocophérol en vert, la crème sans tocophérol en violet, la vaseline en bleu, la vitamine E en bleu ciel et le tocophérol pur en rouge, (échelle décalée).

Figure 4.1 : Spectres des poudres de noyaux de dattes bruts (bleu) et commerciaux grillés (rouge)

Figure 4.2 : Spectre IRTF de la poudre de noyaux dattes

Figure 4.3 : Spectres des huiles de noyaux de dattes naturels (en bleu) et commerciaux grillés (en rouge)

Figure 4.4 : Pics du spectre de l'huile de noyaux de dattes naturelle

Figure 4.5: Spectres de l'huile de noyaux de dattes (bleu) et du tocophérol (rouge)

Figure 4.6 : Spectre IRTF du tocophérol.

Figure 4.7: Pics du spectre IRTF du tocophérol

Figure 4.8 : Spectres comparatifs des fractions éthanoliques des échantillons commerciaux, avec la vitamine E en violet, la crème avec tocophérol en bleu, la crème sans tocophérol en bleu clair, la vaseline en vert et le tocophérol pur en rouge, (échelle décalée).

Figure 4.9: Rapport de résultat fourni par le logiciel TQ Analyst.

Figure 4.10: Droite obtenue lors de la méthode des ajouts dosés.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Composition chimique du ND.

Tableau 1.2 : Composition en acides gras de différentes variétés de l'HND.

Tableau 1.3 : Principaux constituants en composé phénolique de HND.

Tableau 1.4 : Principaux constituants de stérol d'huile de noyaux de dattes en %

Tableau 1.5 : Principaux constituants en tocophérols de HND en %.

Tableau 4.1 : Résultats des analyses physico-chimiques de la poudre de noyaux de datte

Tableau 4.2 : Résultats des paramètres physiques de l'huile de noyaux de datte

Tableau 4.3 : Résultats des paramètres chimiques de l'huile de noyaux de datte

Tableau 4.4 : Tableau comparatif des principaux pics présents dans les poudres de noyaux de dattes brutes et grillées, leurs huiles et dans le tocophérol, ainsi leurs attributions

Tableau 4.5 : Différents modèles de calibration développés.

Tableau 4.6 : Paramètres analytiques des modèles mathématiques.

Tableau 4.7 : Résultats de prédiction des teneurs du tocophérol dans les échantillons réels.

Tableau 4.8 : Caractéristiques analytiques trouvés lors de l'application de la méthode des ajouts dosés sur les quatre échantillons.

Tableau 4.9: Concentrations des échantillons commerciaux en tocophérol obtenues par la méthode des ajouts

Tableau 4.10 : Pourcentages de récupération calculés pour chaque échantillon.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le palmier dattier (*Phoenixdactylifera L.*) constitue l'une des espèces fruitières dont la culture existe depuis la plus haute antiquité est une espèce thermophile de régions tropicales chaudes et sec, est cultivé dans les régions à forte luminosité donne les dattes [1]. Dans ces régions la palmeraie, se caractérise par sa structure particulière et par son fonctionnement représente le moteur de l'écosystème oasien

En Algérie, le palmier dattier est localisé dans les régions situées sous l'Atlas saharien, soit 6000 ha depuis la frontière Marocaine à l'Ouest jusqu'à la frontière Est Tuniso-libyenne. Du Nord au Sud du pays, il s'étend depuis la limite Sud de l'Atlas saharien jusqu'à Reggan à l'Ouest .l'Algérie produit annuellement 450.000 tonnes de dattes qui peuvent générer au minimum 10% de noyaux par an.

Les noyaux du palmier dattier sont des déchets de beaucoup d'industries de transformation des dattes. Ils constituent un sous-produit intéressant, en plus de leurs applications en pharmacologie, peuvent être une source potentielle d'huile de table, sachant que l'huile de noyaux de dattes possède des caractéristiques physico-chimiques et organoleptiques intéressantes [3 ,4]. La composition chimique et nutritionnelle des noyaux de dattes a été rapporté dans plusieurs études afin de les valoriser et révéler leur richesse en différentes substances biochimiques et minérales, les teneurs en fibres diététiques (22,5 à 94%), cendres (0,9 à 1,8%), protéines (2,3 à 6,4%), polyphénols (3102 à 4430 mg/100 g), parmi les polyphénols présents dans les noyaux de dattes des recherches ont montré l'existence d'un taux de tocophérol intéressant de 6 à 25%. [5]

Le tocophérol est un antioxydant naturel a une activité supérieure à certains produits antioxydants synthétique, c'est dans ce contexte qu'on a choisi d'analyser l'huile de noyaux de dattes par spectroscopie infrarouge afin de

déterminer quantitativement et qualitativement le taux de tocophérol présent dans l'huile de noyaux extraite de dattes local, et L'objectif de ce travail est de procéder à :

1. L'Analyse physicochimique de l'huile de noyaux de dattes
2. tenter de développer une méthode d'analyse simple et rapide par spectroscopie IRTF, dans le but de déterminer la teneur en tocophérol dans les noyaux de dattes qui représente le composé majeur.

Ce mémoire s'organise selon le plan suivant :

- Un premier chapitre qui porte sur des généralités sur les dattes, les huiles végétales et plus particulièrement l'huile de noyaux de dattes.
- Un deuxième chapitre qui présente le matériel utilisé et les études mise en œuvre.
- Un dernier chapitre présente les résultats obtenus accompagnés d'une interprétation ;
- Enfin, une conclusion générale qui résume et synthétise les principaux résultats obtenus et présente des perspectives de ce travail pour l'avenir [6].

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE 1

GÉNÉRALITÉS

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 LE PALMIER DATTIER PHOENIX DACTYLIFERA L

Le palmier dattier a été dénommé *Phoenix dactylifera* par LINNE en 1934. Phoenix provient du mot latin phoinix qui signifie dattier chez les phéniciens et dactylifera dérive du grec daktylos signifiant doigt en raison de la forme du fruit [1], [3]. Le fruit du dattier est une plante vitale pour les régions désertiques où il constitue une base de survie à leurs populations, ainsi, Le palmier dattier revêt une importance capitale dans la stabilité socio-économique du Sahara Algérien qui représente les (4/5) du territoire national [7].

Actuellement, plus de 2000 variétés ou cultivars existent, dans le monde, mais seul un nombre limité est valorisé pour la qualité de leurs fruits [8].

CLASSIFICATION DE PHOENIX DACTYLIFERA L

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) est une plante angiosperme monocotylédone, classée comme suite :

Embranchement	Angiospermes
Classe	Monocotylédones
Groupe	Spadiciflores
Ordre	palmales
Famille	Areaceae (Palmaceae)
Tribu	phoecieae
Genre	Phoenix
Espèce	<i>Phoenix dactylifera</i> L



LOCALISATION DES OASIS, SUPERFICIE DE LA PALMERAIE ALGERIENNE ET DIVERSITE GENETIQUE

Le palmier dattier est cultivé dans les régions sahariennes du pays, comme : Biskra; Ghardaïa, Béchar, Khenchella, Batna, Djelfa, Laghouat, El-Bayedh, [9].

La Figure 1.1 représente la carte de la répartition des zones d'observation et phoenicol en Algérie[10]:

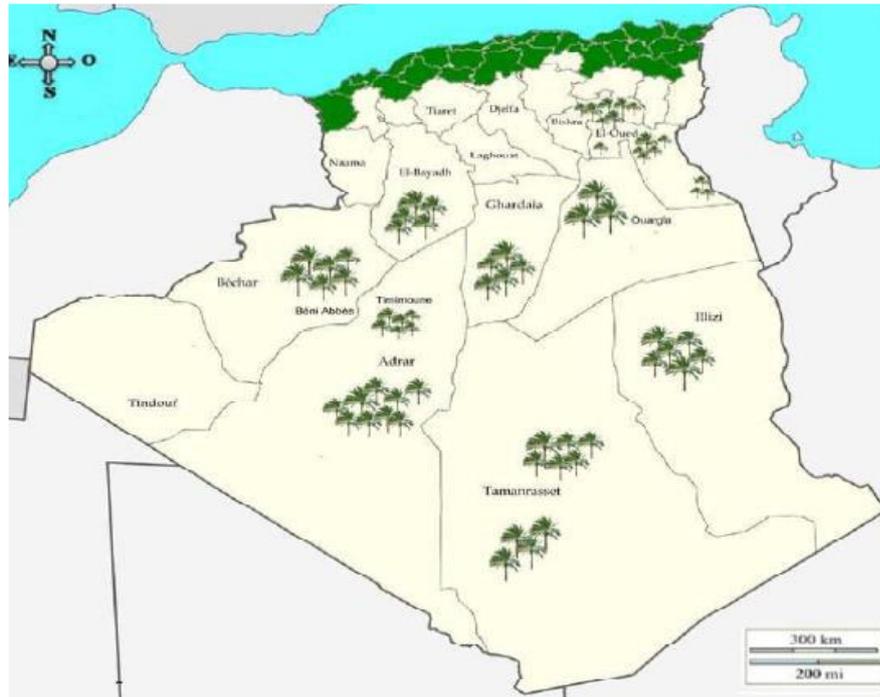


Figure 1.1 : Carte de la répartition des zones d'observation et phoenicol en Algérie [10].

1.2 DESCRIPTION GENERALE DE LA DATTE :

La datte, fruit du palmier dattier, est une baie appelée « Datte, Tmar en arabe », généralement de forme allongée, ou arrondie. Elle est composée d'un noyau ayant une consistance dure, entouré de chair (figure 1.2). La partie comestible de la datte, dite chair ou pulpe, est constituée de :

- Un péricarpe ou enveloppe cellulosique fine dénommée peau.
- Un mésocarpe généralement charnu, de consistance variable selon sa teneur en sucre et de couleur soutenue.

- Un endocarpe de teinte plus claire et de texture fibreuse, parfois réduit à une membrane parcheminée entourant le noyau [11].

Les dimensions de la dattes sont très variables, de 2 à 8 cm de longueur et d'un poids de 2 à 8 grammes selon les variétés. [3].

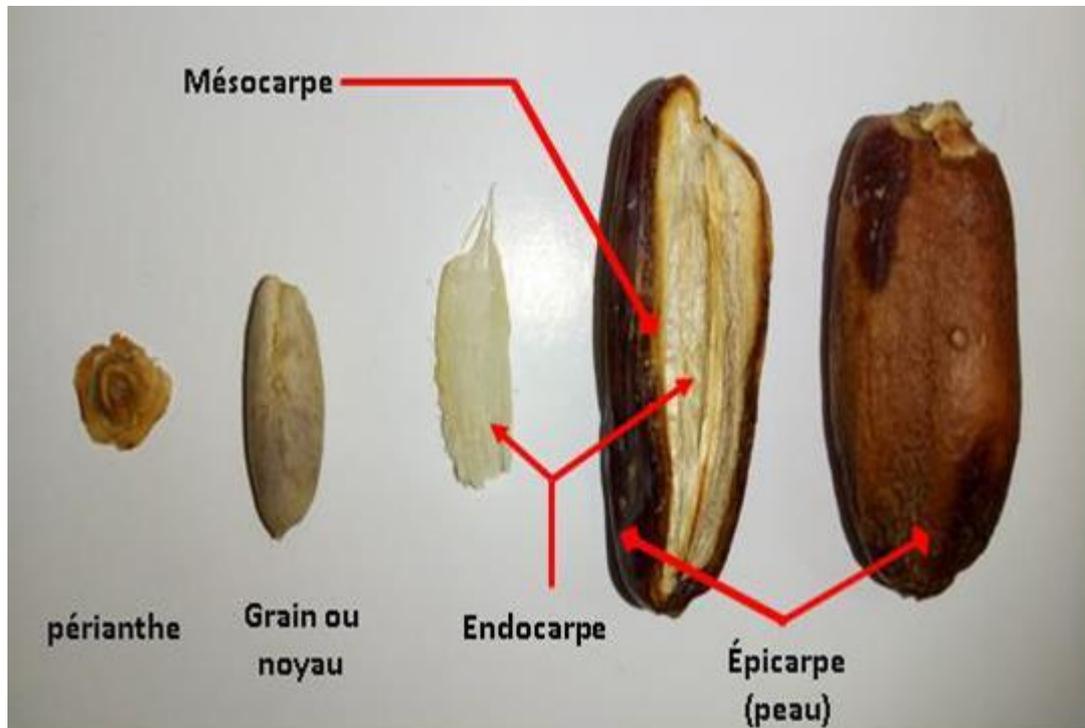


Figure 1.2: Présentation morphologique de la dattes [66].

1.3 LES DIFFERENTES VARIETES DE DATTES

Elles sont très nombreuses et se différencient par leurs saveurs, consistances, formes, couleur, poids et dimensions.

En Algérie, il existe plus de 940 genres de dattes, les principales variétés cultivées sont

- Deglet-Nour (Variété d'excellence)
- Ghars, Degla-Beida et Mech-Degla (variétés communes de moindre importance)

1.4 Généralités sur les noyaux de dattes

Le noyau de datte présente 7 à 30 % de son poids, Il est composé d'un albumen blanc, dur et corné, protégé par une enveloppe cellulosique (figure 1.3), ses dimensions sont très variables, de 0.5 à 3cm de longueur et d'un poids de 0.4 à 2 grammes selon les variétés [11].

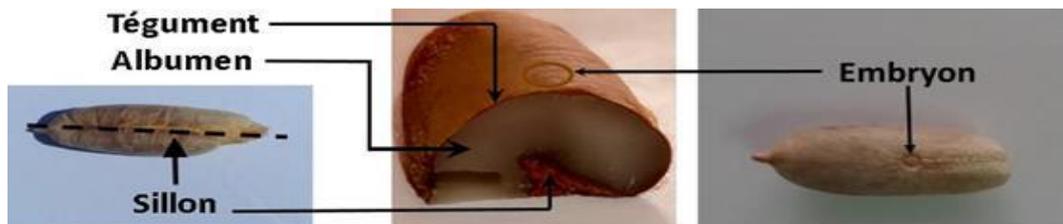


Figure 1.3 : Noyau de dattes du palmier dattier [66].

1.5 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU NOYAU DE DATTES

1.5.1 Caractéristiques physiques du noyau de datte

De nombreuses études ont démontrés qu'il y a une différence significative entre arbres sur le diamètre, le poids, la longueur du noyau même si les palmiers pris en compte proviennent d'une même exploitation [12]. Ces différences peuvent être induites par les types de pollen utilisés par les phoeniciculteurs. Cet effet significatif des pollens sur les caractères morphologiques du noyau a été démontré par ce dernier [13].

1.5.2 Composition chimique du noyau de datte

Le tableau 1 ci-dessous résume la composition chimique du noyau de datte selon différentes études.

Composition chimique	Teneur %	Références
Teneur en eau	7 à 19	[14]
Matière protéique (shahal) (MS)	2,29	[15]
Matière grasse	13,2	[16],[17]
Sucres	4,4 à 4,6	[18]
Fibres	70	[19]
Polyphénols (MS)	0,0215 à 0,0526	[20]
Minéraux (MS)		[21]
• K	25,4-28,9	
• Ca	1,35-1,87	
• Mg	-	
• P	6,74-9,36	
• Na	0,38-1,48	
• Fe	0,22-1,68	
• Zn	-	

	0,07-0,2	
• Cu	0,06-0,09	
• Mn		

Tableau 1.1 : Composition chimique du ND.

1.6 UTILISATION DES NOYAUX DE DATTES

Les noyaux des dattes sont les déchets de beaucoup d'industries de transformation des dattes, elles sont utilisées dans différents domaines :

- Fabrication de pain
- Alimentation du bétail
- Extraction des polysaccharides
- Fabrication de charbon actif
- Utilisation pharmacologique et cosmétologique (vitamine E)

1.7 DEFINITION D'UNE HUILE VEGETALE

Les huiles végétales sont des composés organiques non-volatiles, hydrophobes et parfois amphiphiles. Elles se composent essentiellement de glycérides d'acides gras, de triglycérides qui sont des combinaisons entre trois acides gras et une molécule de glycérol, elles contiennent aussi d'autres substances grasses telles que acides gras saturés et insaturés, sont insolubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques non-polaires.

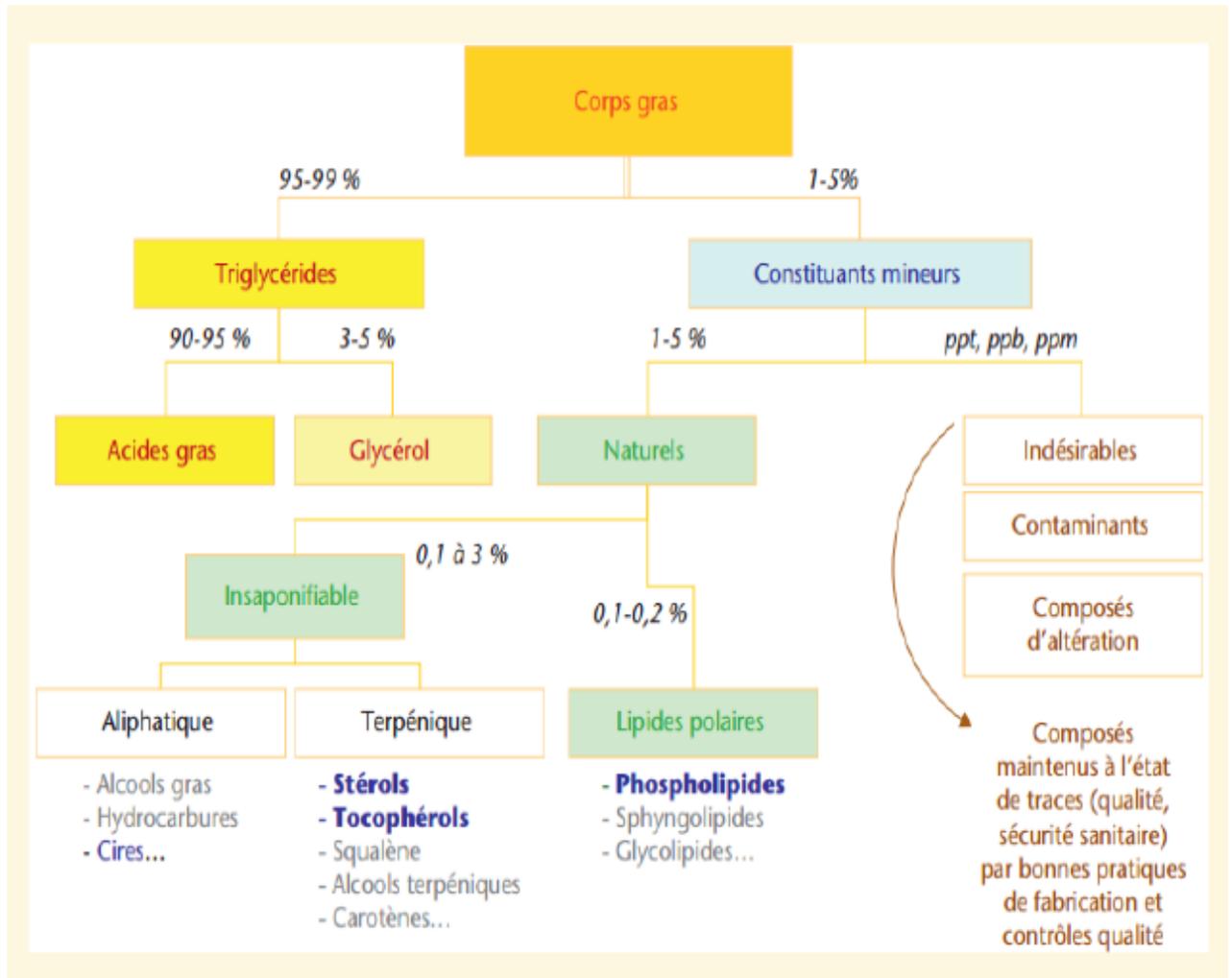


Figure 1.4 : Composition panoramique des corps gras et importance relative des principales classes de composés [22].

1.8 EXTRACTION DES HUILES VEGETALES

Tout procédé d'extraction est basé sur la différence de solubilité des substances d'un mélange dans un solvant. Le mélange à extraire peut être solide ou liquide, et le solvant un liquide ou un fluide supercritique [23]. Les huiles végétales s'obtiennent à partir de graines ou de fruits écrasés [24].

Généralement, le matériel végétal subit directement le processus d'extraction, cependant, il faut procéder parfois au broyage, concassage pour améliorer le rendement de l'extraction, surtout quand il s'agit de tissus rigides [18]. Il existe deux types d'extraction :

1.8.1 Extraction mécanique

Elle fait uniquement intervenir des presses mécaniques. Par ce procédé, on obtient une huile très pure ne contenant aucune substance étrangère. Par contre, ce procédé ne retire pas l'entièreté de l'huile des graines [25] ; [26]. Il reste, selon le type de graines extraites, 9 à 20% d'huile dans le tourteau d'extraction. Cette partie de l'huile ne pourra donc pas être valorisée comme huile de consommation. Ceci explique pourquoi les huiles « pression » sont plus onéreuses que les huiles « solvant » [27], [26].

1.8.2 Extraction chimique à l'échelle du laboratoire

Il existe différentes techniques d'extraction des huiles végétales à l'échelle du laboratoire, telles que : extraction à froid, extraction par solvant volatil et extraction en mode batch par agitation.

1.8.3 Extraction par soxhlet

C'est une méthode classique pour l'extraction solide-liquide. L'échantillon entre rapidement en contact avec une portion de solvant pur, ce qui aide à déplacer l'équilibre de transfert vers le solvant. De plus, elle ne nécessite pas de filtration après extraction et peut être utilisée quelque soit la matrice végétale. Ses inconvénients les plus significatifs sont la durée importante de l'extraction et la grande quantité de solvant consommée (devant être ultérieurement évaporée), ce qui limite sa rentabilité économique et la rend peu écologique. Il n'y pas de possibilité de travailler à froid, ce qui peut être gênant avec des substances sensibles à la chaleur. Cette technique est limitée d'un point de vue de la sélectivité du solvant et n'est pas facilement automatisable

1.9 VALORISATION ET UTILISATION DES HUILES VEGETALES

Généralement, Les huiles (liquides) et les graisses (solides) sont très utilisées en alimentation humaine [28]. De nos jours, les huiles végétales constituent de précieuses matières premières pour l'industrie.

Comme domaines d'applications, on peut citer les industries pharmaceutiques, cosmétiques, des détergents, des lubrifiants et des agents tensioactifs (bio surfactants) [28, 29,23], la production des Polymères, peintures, encres, fluide

hydraulique et bio solvant [30]. L'intérêt accordé à ces produits dérivés réside dans leur taux de biodégradabilité extrêmement élevé. En raison de l'énergie dégagée lors de la combustion, les huiles végétales ont été expérimentées comme biocarburants [28,29].

1.10 COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HUILE DE NOYAUX DE DATTES

1.10.1 Composition en acide gras

Selon les études effectuées par plusieurs auteurs [31,[6,20], le pourcentage en matière grasse de l'huile de noyaux de datte varie de 7 à 13 % ce qui peut justifier sa valorisation. L'huile de noyaux de deux variétés de dattes tunisiennes (**Daglet Nour** et **Allig**) est mono-insaturée [20], les acides gras de l'huile de noyaux de dattes se présentent sous deux formes : saturée et insaturée selon le type de noyaux.

D'autres études qui ont portés sur quatorze (14) variétés de dattes, montrent que 14 types d'acide gras peuvent exister dans l'huile de noyaux de dattes alors que seulement huit (8) sont relevés dans la pulpe du fruit et à de faibles concentrations [3,20], dont six acides gras saturés et deux acides gras insaturés avec des proportions variable selon les quatre variétés de l'huile de noyaux de dattes comme c'est indiqués dans e tableau 1.2

	variétés de l'HND	Deglat Nour	Deglat Baida	Mech Degla	Hamraya
	Acide gras				
AGS	Acide caprylique C _{8:0}	0,29	0,28	0,44	0,10
	Acide caprique C _{10:0}	0,35	0,27	0,48	0,13
	Acide laurique C _{12:0}	17,31	12,77	23,59	7,14
	Acide myristique C _{14:0}	8,88	6,65	12,16	3,59
	Acide palmitique C _{16:0}	10,61	10,52	11,42	10,31
	Acide stéarique C _{18:0}	3,14	2,83	3,64	2,24
AGI	Acide oléique C _{18:1}	41,61	40,89	41,59	36,17
	Acide linoléique C _{18:2}	15,99	23,45	6,65	36,86
	AGS	40,58	33,32	51,75	23,51
	AGI	57,60	64,34	48,24	73,03

Tableau 1.2 : Composition en acides gras de différentes variétés de l'HND.

1.10.2 Composés en antioxydants naturels

Vu leur richesse en antioxydants naturels tels que les poly phénols, les stérols, les tocophérols et caroténoïdes, les noyaux de dattes ont des propriétés anti oxydantes et anti radicalaires très intéressantes, ils aident à protéger le corps contre les dommages dus au stress oxydatif [33].

1.10.3 Les polyphénols

L'huile de noyaux de datte est riche en composés phénoliques, la composition en phénols de l'huile de noyaux de datte dépend des conditions de stockage. [20,34].

polyphénols	Composition
Hydroxytyrosol	6.94 – 10.22
Acide gallique	2.48 – 4.11
Acide protocatéchique	4.26 – 6.62
Acide 3, 4 dihydroxyphénylacétique	3.4 – 1.56
Tyrosol	4.50 – 8.10
Acide caféique	1.30 – 4.95
Acide p-coumarique	0.22 – 0.26
Oleuropeine	0.11 – 0.18

Tableau 1.3 : Principaux constituants en composé phénolique de HND.

1.10.4 Les stérols

Les stérols contenus dans l'huile de noyaux de dattes (de 3000 à 3500 mg/kg) sont plus élevés que ceux de l'huile d'olive (1500 mg/kg)[35]. Par ailleurs, l'huile de noyau de dattes le β - sitostérol est associée au Campesterol, [20].

stérol	Concentration %
Cholestérol	0.58 - 0.96
Campesterol	9.10 - 10.19
Stigmastérol	2.29 – 2.42
B-sitostérol	78.66 – 83.31
D5-avenasterol	0.45 – 4.50
D5.2,4-stigmastadienol	0.23 -0.41

Tableau 1.4 : principaux constituants de stérol d'huile de noyaux de dattes
En %

1.10.5 Les tocophérols

L'huile de noyaux de dattes est une source importante en tocophérols, composés antioxydants dont la teneur est de 30 g/100 g d'huile sachant tout de même que l' α -tocophérol est la molécule prédominante ; les autres stéréoisomères (béta et sigma) sont présents à l'état de traces [20] Les tocophérols présentent une activité anti oxydante importante en prévenant l'action de l'oxygène singulet (cet état est un état métastable car état excité de la molécule de dioxygène), initiateur de la peroxydation des lipides [36 :37]. Par son caractère hydrophobe, l' α -tocophérol peut s'insérer au niveau des membranes biologiques et neutraliser les radicaux peroxydés, en outre ce tocophérol présente un effet synergique avec le β -carotène en le protégeant contre l'oxydation [38].

tocophérols	Concentration (%)
α – Tocophérol	24,97 – 38,85
γ - Tocophérol	3,76 – 5,40
δ – Tocophérol	1,22 – 2,40

Tableau 1.5 : principaux constituants en γ tocophérols

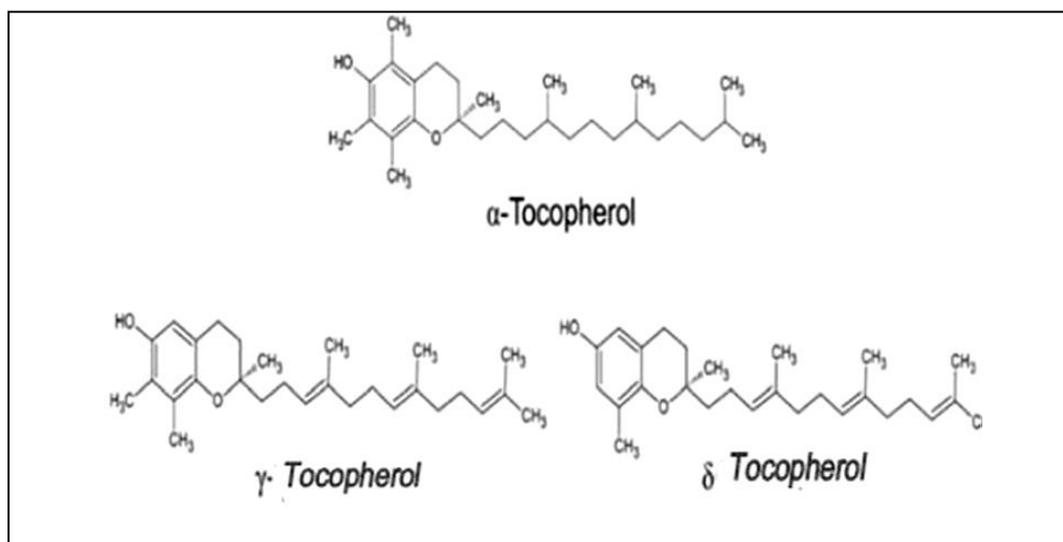


Figure 1.5 : Structure de (α , γ , δ) tocophérol de l'HND.

1.11 CARACTERISTIQUES ORGANOLEPTIQUES DE L'HUILE DE NOYAUX DE DATTES

1.11.1 La viscosité

Peu d'études sont consacrées aux caractères rhéologiques de l'huile de noyaux de dattes, la viscosité des huiles de noyaux de deux variétés de dattes Deglet Nour et Allig qui sont respectivement de : 20- 40 mPa.s.[20]. Cette dernière semble, en se référant à la littérature scientifique, légèrement plus faible que celle de l'huile d'olive (60 mPa.s) [39]). Par ailleurs, Rahman, Al-kharusi ont montré que la viscosité de l'huile de framboise est semblable à celles de l'HND [40].

1.11.2 La couleur et l'odeur

L'huile extraite des noyaux de dattes est de couleur jaunâtre à verte pâle avec une odeur agréable [31]. Ceci est confirmé dans une étude concernant la couleur de l'huile de noyaux de dattes de deux variétés tunisiennes **Deglet Nour** et **Allig** [20]. Cette même étude montre que ces dernières donnent une couleur jaune plus foncée par rapport aux huiles de palme, de soja, de maïs, de tournesol et d'olive, cette couleur des huiles est due à la présence des caroténoïdes [20].

1.12 ACTIONS PHARMACOLOGIQUES DE L'HUILE DE NOYAUX DATTES

1.12.1 Fonction antiseptique

Les extraits de noyaux de dattes ont l'aptitude de reconstituer les fonctions normales des foies empoisonnés. Ils les protègent également contre l'hépatotoxicité [42].

1.12.2 Fonction anti oxydante

Les agents antioxydants rencontrés dans l'huile de noyaux de dattes sont la vitamine E (tocophérol mélange de α , β , γ , et δ), les caroténoïdes, les composés phénoliques (des phénols simples comme l'hydroxytyrosol et des phénols complexes comme l'oleuropéoside), et des stérols [42]. L'activité a été vérifiée in vitro et in vivo par plusieurs auteurs [22].

Le β -carotène s'avère être un inhibiteur de l'oxygène singulet et en même temps, il présente un effet synergique avec l' α -tocophérol ce qui a permis d'ailleurs de découvrir un effet antioxydant synergique très bénéfique dans la prévention de certaines formes de cancer et du vieillissement.

Les polyphénols, pouvant être conjugués avec un ou plusieurs résidus glycosyls ou liés avec d'autres composés chimiques (des amines et des lipides) confèrent des propriétés biologiques et anti oxydantes importantes.

1.13 DOMAINE D'UTILISATION DE L'HUILE DE NOYAUX DE DATTES.

1.13.1 Alimentaire

- Elle est utilisée comme huile diététique de table ou de friture [42].
- Elle est également utilisée comme matière première dans la fabrication de la margarine à laquelle elle associe la couleur du beurre et la protection contre l'oxydation [19].

1.13.2 Cosmétique

- L'huile de noyaux de dattes est aussi utilisée en incorporation dans les crèmes cosmétiques de soins qui abaissent clairement et rapidement les rides du visage.
- Elle contribue à la protection de l'épiderme contre les effets néfastes des UV_A, UV_B du soleil [20].
- Elle protège contre les radicaux libres responsables du vieillissement cellulaire.

1.13.3 Savonnerie

L'huile de noyaux de dattes contribue à améliorer le pouvoir moussant du savon par ses AG à courte chaîne (C₁₂ et C₁₄).

1.14 ANALYSE DE L'HUILE DE NOYAUX DE DATTES

1.14.1 Analyses physicochimiques

1.14.1.1 Teneur en eau (humidité)

C'est la perte en masse, subie par l'échantillon, après chauffage. Elle est exprimée en pourcentage de masse, elle varie de 6 à 7% selon la variété de la datte [1].

1.14.1.2 Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'une substance est le rapport entre la vitesse d'une lumière de longueur d'onde déterminée dans l'air et la vitesse de cette même lumière dans cette substance. Il permet de mesurer la pureté d'un échantillon. L'indice de réfraction de l'huile de noyaux de datte varie de 1,448-1,452. [44].

1.14.1.3 Indice d'acidité

L'indice d'acidité représente le pourcentage d'acide gras libre dans la matière grasse (huile), % acide oléique est compris entre 0,3 et 0,6 [45].

1.14.1.4 Indice de peroxyde

L'indice de peroxyde renseigne sur le degré d'oxydation de l'huile, IP < 5 méq O₂/Kg Corps gras, [46].

1.14.1.5 Indice d'iode

L'indice d'iode est le nombre de gramme d'iode fixé sur les doubles liaisons de 100 grammes de corps gras dans des conditions précises, I₂ est de 14,1 à 20 (gI₂/100g) corps gras. [47].

1.14.1.6 Pourcentage en insaponifiables

L'ensemble des constituants naturels ou accidentels, qui ne réagissent pas avec la soude ou la potasse pour donner des savons sont appelés insaponifiables, et après saponification ils restent solubles dans les solvants classiques des corps gras (hexane, éther de pétrole [48]).

En règle générale, l'insaponifiable est par définition la fraction résiduelle insoluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques, (% ins ≤ 10 g/Kg d'huile).

1.14.1.7 Pourcentage en acides gras

Les acides gras représentent les constituants essentiels des corps gras (plus de 80%) dans lesquels ils se trouvent sous forme liée au glycérol. Leur détermination se base sur la saponification d'une prise d'essai de corps gras, suivie d'une décomposition, à l'aide d'un acide fort, du savon formé, (%AG<98), [45].

1.14.1.8 La densité

La densité d'une huile est égale au rapport de la masse volumique de cette huile à la masse volumique de l'eau, elle varie entre 0,899 et 0,914.

1.14.1.9 Viscosité

La viscosité est définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière, varie de 20 à 40 mPa.S [20].

NB. Les travaux sur l'huile de noyaux de dattes sont très récents, il n'y a pas de normes officielles à l'échelle nationale, donc dans le contrôle de qualité il est possible de comparer les résultats des analyses avec les normes physicochimiques de l'huile de palmiste puisque c'est une huile végétale issue de graines, de noyaux et du fruit de palmier à huile vu que les résultats de certains paramètres physicochimiques sont ressemblants : l'indice de réfraction, l'indice d'iode, % en insaponifiable, densité D'autres résultats figurent dans des travaux précédents : humidité, indice d'acidité, indice de peroxyde, viscosité.

CHAPITRE 2

ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

2. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

2.1 Définition

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse rapide permettant d'identifier rapidement les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés (solides, liquides ou plus rarement gazeux). Cette technique repose sur l'absorption par l'échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges comprises entre 1 et 50 μm (micromètre). Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge (de 1 à 2.5 μm) et en moyen infrarouge (de 2.5 à 50 μm). Le moyen infrarouge est utilisé pour identifier des molécules organiques dont il permet de garder une sorte d'empreinte digitale. Selon le matériau analysé et des informations souhaitées, les avantages de ce dernier proviennent du large intervalle de nombre d'ondes couverts par le rayonnement infrarouge et les caractéristiques de haute résolution et de balayage rapide de l'instrumentation moderne, qui en font des alternatives utiles et puissantes aux méthodes analytiques traditionnelles. Il est important de noter un aspect, parfois oublié, en les comparant avec les méthodes classiques d'analyse basées sur la spectroscopie ultraviolette-visible ou l'électrochimie, les techniques de la spectroscopie vibrationnelle sont fréquemment non destructives et pourrait fournir une analyse facile et très rapide sans aucun prétraitement préalable de l'échantillon. [49].

2.2 Principe du FTIR et processus d'analyse

L'instrument qui détermine le spectre d'absorption d'un composé s'appelle un spectrophotomètre. Le spectrophotomètre à transformée de Fourier fournit le spectre IR beaucoup plus rapidement que le spectrophotomètre traditionnel. La **(figure 2.1)** illustre schématiquement le composant principal d'un simple spectrophotomètre FTIR. L'instrument produit un faisceau d'irradiation IR, qui est émis par une source de corps noir incandescent.

Par la suite, le faisceau passe dans l'interféromètre où a lieu le codage spectral. La recombinaison de faisceaux avec différentes longueurs de trajet dans l'interféromètre crée une interférence constructive et destructive appelée interférogramme.

Le faisceau pénètre maintenant dans le compartiment des échantillons et l'échantillon absorbe des fréquences d'énergie spécifiques, qui sont uniquement caractéristiques de l'échantillon de l'interférogramme.

Ensuite, le détecteur mesure le signal d'interférogramme spécial en énergie en fonction du temps pour toutes les fréquences simultanément. Pendant ce temps, un faisceau est superposé pour fournir une référence (arrière-plan) pour le fonctionnement de l'instrument. Enfin, le spectre souhaitable a été obtenu après que l'interférogramme a automatiquement soustrait le spectre du fond du spectre de l'échantillon par le logiciel informatique de transformation de Fourier.

Les spectrophotomètres Infrarouge à transformée de Fourier possèdent de nombreux avantages parmi lesquels on cite :

- une grande résolution,
- une grande vitesse d'acquisition,
- une bonne reproductibilité et fiabilité des résultats et
- une précision de la position des longueurs d'ondes. [50].

2.2.1 Analyse qualitative

Généralement l'analyse qualitative par IRTF est basée sur l'identification des groupements fonctionnels de la substance, comme première étape, plus précisément dans le MIR, il existe des atlas de spectres qui peuvent être consultés à cette fin. Une confirmation de la structure moléculaire par comparaison de la totalité du spectre avec celui d'un composé connu est considérée comme une deuxième étape. La concordance exacte entre le spectre d'un analyte permet d'identifier ce dernier sans aucun doute possible, du fait qu'il n'existe pas deux composés de structure différente qui ont le même spectre IR (Empreinte digitale) [49].

2.2.2 Analyse quantitative

Les principes utilisés pour l'analyse quantitative sont fondamentalement les mêmes pour toutes les méthodes de mesure optique et spectrale.

Ces méthodes impliquent la mesure de la quantité d'énergie déduite par la méthode de mesure étant corrélée à une forme physique ou chimique, le plus souvent la concentration d'une espèce à analyser [49].

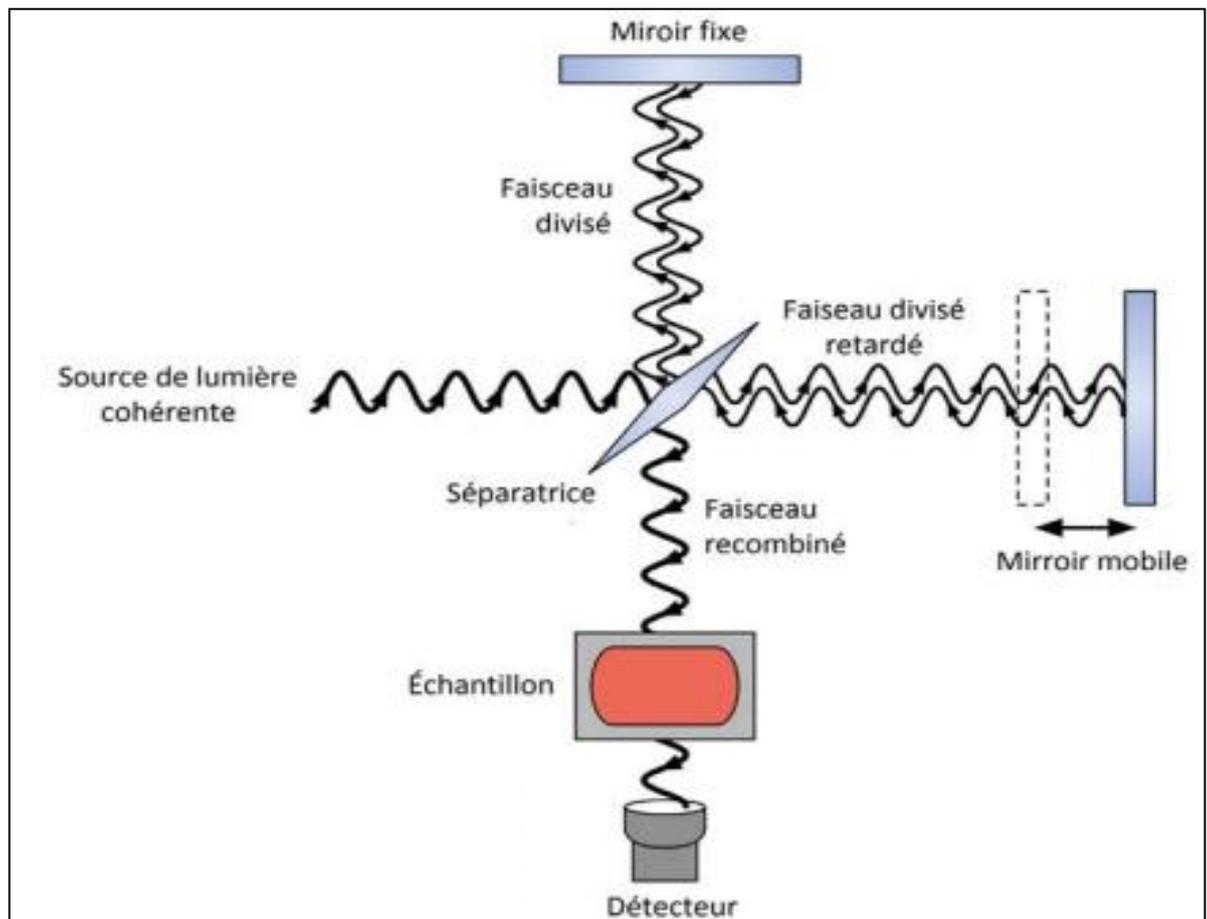


Figure 2.1: Schéma d'un spectrophotomètre d'infrarouge à transformée de Fourier.

2.2.3 Méthode de calibration monovariée

La calibration mono variée, consiste à établir une relation entre une variable d'entrée unique X (l'intensité d'une raie d'absorption ou d'émission) et une variable de sortie unique Y (la concentration). La courbe qui permet de visualiser la variation de la variable de sortie (Y) en fonction de la variable d'entrée (X) est la **courbe d'étalonnage**. C'est la méthode d'analyse la plus simple et aussi la plus utilisée. [51].

Loi Beer-Lambert

La **loi de Beer - Lambert** sert à établir une relation entre les mesures d'absorbance, l'épaisseur et la concentration (ou unité de volume) des espèces absorbantes ; d'après cette loi, l'absorbance est proportionnelle à l'épaisseur et à la concentration :

$$A = \epsilon l C = - \log (I_0/I)$$

Où:

- ϵ : est le coefficient d'extinction spécifique du soluté considéré à la longueur d'onde choisie (exprimé en L/cm.g ou L/cm.mol).
- A : est l'absorbance de la solution.
- l : le chemin optique.
- C : la concentration de l'analyte.
- I_0 : l'intensité de la lumière entrant dans l'échantillon.
- I : l'intensité de la lumière transmise.

2.2.3.1 Les Paramètres analytiques [52]

2.2.3.1.1 Coefficient de corrélation (R^2)

Le coefficient de corrélation permet d'estimer l'ajustement d'une variable par rapport à l'autre, il permet d'estimer la bonté de l'ajustement des points de la droite.

2.2.3.1.2 Limite de détection (LD)

La limite de détection d'une méthode d'analyse est la plus petite quantité d'analyte qui peut être détectée mais pas nécessairement quantifiée. (C'est la limite en dessous de laquelle l'analyte est considéré comme non détecté).

Ce paramètre est calculé selon la formule suivante :

$$LD = \frac{3\sigma}{a}$$

Où :

σ : l'écart type pour 10 mesures du blanc

a : la pente de la droite

2.2.3.1.3 Limite de Quantification (LQ)

C'est la plus faible concentration de l'analyte, dans un échantillon, qui peut être quantifiée, dans les conditions expérimentales indiquées [52]].

Elle est déterminée selon la formule suivante :

$$LQ = \frac{10\sigma}{a}$$

Où :

σ : est l'écart type pour 10 mesures du blanc

a : la pente de la droite

2.2.3.1.4 Coefficient de Variance (CV) (déviat ion standard relative)

Il s'agit de l'écart-type relatif à une moyenne exprimé en unité pourcentage (%) et calculé selon la formule :

$$CV = 100 \cdot \sigma / X$$

Où :

σ : l'écart type pour 10 mesures de solution médiane.

X : la concentration de la solution médiane.

2.2.3.1.5 Domaine Linéaire

Intervalle de validité de la loi de Beer Lambert.

2.2.3.1.6 Domaine Dynamique

C'est le domaine de concentration que l'on propose par rapport à la valeur référence et pour laquelle on doit vérifier la linéarité.

2.2.3.2 Paramètres analytiques fournis par le logiciel

Le logiciel fournit les paramètres analytiques suivants :

R^2 (Coefficient de Détermination) : Il correspond au carré du coefficient de corrélation R qui mesure la part de la variance totale expliquée par le modèle.

FACTEUR (Variable Latente LV) : c'est le nombre de facteurs utilisés par le système pour éliminer les chevauchements. Pour un meilleur modèle le facteur doit être compris entre 2 et 5.

RMSEC (Erreur Quadratique Moyenne de calibration) : c'est un paramètre qui mesure la qualité de l'ajustement de notre donnée.

RMSECV (Erreur Quadratique Moyenne de Validation Croisée) : Un paramètre utilisé pour juger la fiabilité du modèle, sa valeur doit être faible [51].

RMSEP (Erreur Quadratique Moyenne de Prédiction) : Erreur utilisée pour estimer la qualité de la prédiction du modèle [51].

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 3

MATÉRIELS ET MÉTHODES

3. MATÉRIELS ET MÉTHODES

3.1 Introduction

La datte a toujours joué un rôle important dans l'économie et la vie sociale des populations des régions arides et semi-arides du monde, Les noyaux de dattes peuvent contenir des composants extractibles à haute valeur ajoutée, cependant, jetés ou très peu utilisés, Par contre, quelques études se sont intéressés sur la transformation technologique et biologique de ces dernière ainsi sur la caractérisation de leurs propriétés antioxydants [15,20,43].

L'huile pourrait protéger contre la lumière UV qui est responsable de nombreux dommages cellulaires. Les huiles de noyaux de dattes possèdent des caractéristiques qui les distinguent des autres huiles végétales, et elles pourraient facilement être conservés et utilisés dans les cosmétiques, les produits pharmaceutiques et les produits alimentaires [20].

Ces derniers représentent une proportion de 6 à 25% du poids total de la datte selon la variété et la qualité de ces dernières, [31,41].

L'ensemble du travail réalisé sur les noyaux de dattes est subdivisé en sept parties principales :

1. Préparation mécanique des noyaux.
2. Détermination des paramètres physico-chimiques des poudres de noyaux de dattes.
3. Extraction de l'huile et calcul du rendement.
4. Détermination des paramètres physico-chimiques de l'huile extraite et commerciale.
5. Analyse qualitative des poudres de noyaux de dattes (naturelle et commerciale).
6. Analyse quantitative de l'huile de noyaux de dattes sous forme du tocophérol.

3.2 Préparation des noyaux

La préparation des noyaux comprend les étapes suivantes :

- Séparation pulpe- noyau

La séparation pulpe- noyau est facile, elle se fait à la main.

- Lavage

Les noyaux sont lavés à l'eau chaude pour enlever les traces de pulpe et toutes sortes d'impuretés qui collent à ces derniers.

- Séchage

Après lavage, les noyaux sont placés dans une étuve portée à une température de 120 °C pendant 24 heures afin de faciliter le broyage.

- Broyage

Le broyage a été réalisé au moyen d'un broyeur mécanique afin d'avoir de petits fragments qui sont à leurs tour broyés à l'aide d'un mixeur électrique.

La poudre obtenue est séchée dans une étuve à la température de 105 °C pendant 24 heures puis stockée dans des pots hermétiques en plastique.

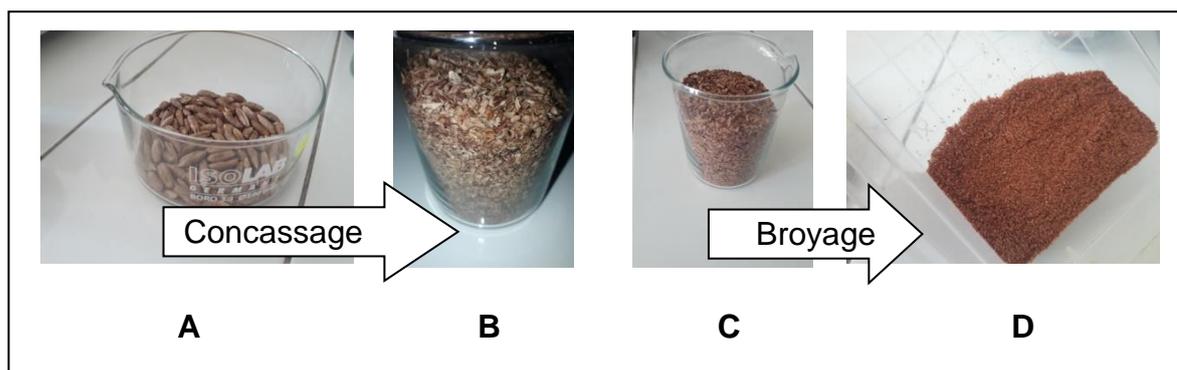


Figure 3.1 : **A)** noyaux de dattes entières, **B)** noyaux de dattes concassés, **C)** poudre de noyaux de datte en petits fragments, **D)** poudre de noyaux de dattes.

3.3 Caractérisation de la poudre des noyaux de datte

Avant la réalisation de l'analyse quantitative de l'huile nous avons procédé à l'étude de quelques caractéristiques de la poudre de noyaux de dattes: teneur en huile, teneur en eau, pH, indice de réfraction, le taux de cendre et spectroscopie d'absorption infra rouge (IR).

3.3.1 Paramètres physico-chimiques de la poudre de noyaux de dattes

3.3.1.1 Détermination de la teneur en eau (NF V 03-921)

La teneur en eau de l'échantillon est déterminée suivant la norme AFNOR NF V 03-921.

- Une prise d'essai de 10 g de poudre du noyau est séchée dans une étuve portée à la température de $103\pm 1^\circ\text{C}$, pendant 3 heures.
- Placer dans le dessiccateur, jusqu'à l'obtention d'un poids constant.
- Peser ensuite la poudre séchée.

L'humidité (H en % massique) est donnée par la relation suivante:

$$\mathbf{H\% = \frac{(M_1 - M_2)}{p} \cdot 100}$$

(H%) : Taux d'humidité ;

M1 : La masse de capsule + matière fraîche avant étuvage ;

M2 : La Masse de l'ensemble après étuvage ;

P : La prise d'essai.



Figure 3.2 : séchage à l'étuve.



Figure 3.3 : refroidissement dans le dessiccateur.

3.3.1.2 Teneur en matières grasses (huile) ISO 660, (1996).

- Après avoir distillé l'extrait végétal du solvant (éther de pétrole ou hexane) par l'évaporateur rotatif.
- Débarrasser les traces du solvant en le chauffant pendant 20 minutes à 103°C.
- Refroidir dans le dessiccateur, ensuite Le ballon contenant l'extrait est pesé.

La teneur en matière grasse est déterminée selon la formule suivante :

$$MG = \frac{p_2 - p_1}{p_3} \cdot 100$$

Avec :

P1 masse du ballon vide (g) ;

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

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

3.3.1.3 Détermination du pH de l'extrait aqueux

Il sert à quantifier la concentration en ions H⁺ de poudre de noyaux de dattes qui lui confère son caractère acide ou basique. La mesure de pH est réalisée avec un pH – mètre.



Figure 3.4 : filtrat aqueux



Figure 3.5 : mesure du pH du filtrat

3.3.1.3.1 Principe

- Faire macérer 2.50 g de poudre de noyaux de dattes dans 90ml d'eau chaude (37°C) pendant 24 heures, puis filtrer afin de mesurer le pH.
- Faire introduire les électrodes de pH mètre étalonné par deux solutions étalons dans la phase aqueuse à la température de mesure et lorsqu'il se stabilise on fait la lecture de la valeur de pH indiqué

3.3.1.4 Détermination de l'indice de réfraction

Les mesures sont effectuées au réfractomètre, à une température ambiante, La méthode suivie est celle décrite dans la norme **AFNOR T 60-212** :

- Après nettoyage de l'appareil, placer 2 ou 3 gouttes d'huile de poudre de noyaux de datte au milieu du prisme ;
- Regarder dans l'oculaire (la mesure se fait en tournant les boutons de réglage de l'indice de réfraction pour but d'amener les zones sombres et éclairées au centre du réticule) ;
- Noter la valeur de l'indice.



Figure3.6 : le réfractomètre

3.3.1.5 Détermination du taux de cendre

La détermination de la matière minérale, principalement répartie dans les enveloppes et le germe, permet de donner une indication sur le taux d'extraction en meunerie.

Principe

Incineration d'une prise d'essai d'échantillons des farines jusqu'à combustion complète des matières organiques à 500 °C puis pesée du résidu obtenu.

- Chauffer durant 10 min les creusets dans un four réglé à 500°C ;
- Laisser refroidir à une température ambiante dans le dessiccateur et faire la pesée ;
- Dans le creuset d'incinération, préparer 10 g de la prise d'essai ;
Placer les creusets dans le four a moufle réglé à 500°C pendant une période de 3h 30min jusqu'à l'obtention d'une couleur grise claire ou blanchâtre ;
- Retirer les creusets progressivement du four, laisser refroidir à la température ambiante dans le dessiccateur, puis les peser.

Le taux de cendre, en fraction massique par rapport à la matière humide s'exprime en pourcentage, est donne par l'équation suivante :

$$TC(\%) = (m_1 \times 100) / m_0$$

Le taux de cendre, en fraction massique par rapport à la matière sèche s'exprime en pourcentage, est donnée par l'équation :

$$TC (\%) = (m_1 \times 100) / m_0 \cdot (100 / 100 - H)$$

Avec :

TC : taux de cendres en %.

m₀ : la masse, en grammes, de la prise d'essai.

m₁ : la masse, en grammes, des cendres.

H : taux de l'humidité



Figure 3.7: poudre de noyaux de dattes avant le four à moufle.



Figure 3.8 : Poudre de noyaux de dattes après le four à moufle.

3.4 L'extraction d'huile des noyaux de dattes

3.4.1 Extraction par soxhlet

L'extraction épuisante est réalisée dans un appareil de type Soxhlet en utilisant 700ml d'éther de pétrole comme solvant. L'appareillage comprend : un ballon de 1000 ml, une cartouche d'extraction, un extracteur, un réfrigérant et un chauffe ballon. La cartouche contenant 50 g d'échantillon est placée dans l'extracteur. Ce dernier est relié à un ballon de 1000ml contenant 700 ml de solvant. L'ensemble est chauffé à une température de 40° à 60°. Le solvant se vaporise puis se condense dans le réfrigérant. Il remplira ensuite l'extracteur jusqu'à un certain niveau puis s'écoule dans le ballon par siphonage. Le processus d'extraction de l'huile a eu lieu durant cette étape. Au fur et à mesure que le processus d'extraction progresse (plusieurs siphonages) la solution contenue dans le ballon s'enrichit en huile alors que le solide de départ s'en appauvrit. Ce cycle se répète jusqu'à l'épuisement "6 heures", à "8h". La séparation de l'huile du solvant est réalisée par distillation au moyen d'un évaporateur rotatif. Les dernières traces de solvant sont éliminées en plaçant le ballon contenant l'huile extraite dans une étuve portée à la température de $103\pm 1^{\circ}\text{C}$.



Figure 3.9 : Extraction d'huile de noyaux de datte par soxhlet.

3.4.2 Extraction par macération avec agitation

- Faire macérer 60 g de poudre de noyaux de dattes grillés dans 300ml d'hexane sous agitation pendant 48 h.
- La séparation de l'huile du solvant est réalisée par distillation au moyen d'un évaporateur rotatif.
- Les dernières traces de solvant sont éliminées en plaçant le ballon contenant l'huile extraite dans une étuve portée à la température de $103 \pm 1^\circ\text{C}$.



Figure 3.10 :
Extraction d'huile
par macération



Figure 3.11 : Distillation par
évaporateur rotatif



Figure 3.12 : Huile de
noyaux de dattes

3.5 Paramètres physico-chimiques de l'huile de noyaux de dattes

3.5.1 Paramètres physiques

3.5.1.1 Indice de réfraction

La méthode suivie est celle décrite dans la norme AFNOR T 60-212.

Procéder à trois essais en mettant 3 gouttes d'huile sur le prisme et ajuster jusqu'à avoir les deux zones sombre et éclairée au centre du réticule.

3.5.1.2 Densité

- Peser le pycnomètre vide
- Peser le pycnomètre rempli d'eau jusqu'au trait de jauge
- Peser le pycnomètre rempli l'huile jusqu'au trait de jauge

M_H : masse du pycnomètre rempli d'huile

M_E : masse pycnomètre rempli d'eau

$$\text{Densité} = (M_H - M_V) / (M_E - M_V)$$

M_V : masse du pycnomètre vide

3.5.2 Paramètres chimiques

3.5.2.1 Indice de peroxyde A.O.C.S (8-53/1992).

3.5.2.1.1 Mode opératoire

- Peser 2g l'huile dans un ballon de 250ml ;
- Ajouter 10ml de chloroforme, 15ml d'acide acétique ;
- Introduire 1 ml de solution de KI saturé puis fermer le ballon et bien
- Agiter pendant 1 minute ;
- Laisser à l'abri de la lumière durant 5 minutes ;
- Ajouter 75 ml d'eau distillée et quelques gouttes d'empois d'amidon à 0.5 % comme indicateur de couleur ;
- Titrer l'iode libéré avec une solution de thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) à 0.002 N jusqu'à disparition de la couleur noir bleutée, en parallèle effectuer un essai à blanc.

L'indice de peroxyde IP est donné par la relation suivante

$$\text{IP} = \text{meq/Kg} = N \cdot (V_1 - V_0) \cdot 100/m$$

IP : Indice de peroxyde

V_0 : Volume de la solution de thiosulfate de sodium pour l'essai à blanc.

V_1 : Volume de thiosulfate de sodium utilisé (ml).

N : Normalité de la solution $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à 0.002N.

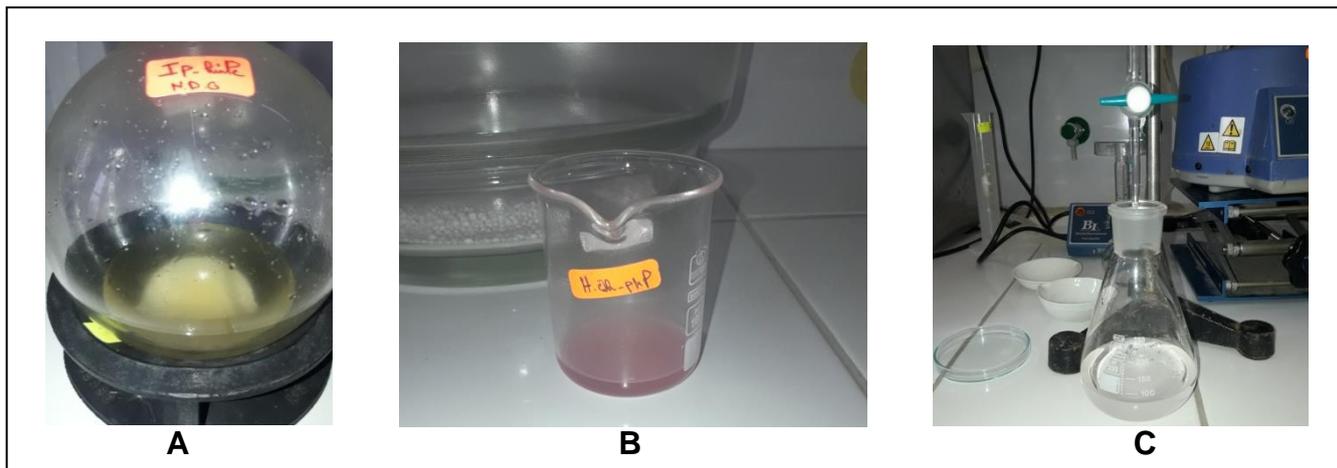


Figure 3.13 : protocole d'indice de peroxyde

3.5.2.2 Indice d'acide et d'acidité (NF EN ISO 660, 1999)

3.5.2.2.1 Mode opératoire

- Mettre la solution de potasse avec 0.2 g de KOH dans 50 ml d'éthanol ;
- Mettre 1g d'huile avec 10ml d'éthanol dans une fiole de 100ml à qui on ajoute 3 gouttes de phénolphaléine à 1% ;
- Chauffer légèrement jusqu'à la dissolution de l'huile ;
- Titrer avec la solution d'hydroxyde éthanolique ;
- Lire le volume sur la burette lors de l'obtention de la couleur rose persistante.

L'indice d'acide est donné par la formule suivante :

$$IA = (V \times 56.1 \times N) / P$$

Avec :

V : Volume de potasse employé ;

N : La normalité de la solution de potasse en KOH ;

P : La masse de la prise d'essai ;

56.1 : Le nombre de mg de potasse équivalent à 1 ml de soude à 0.1 N.

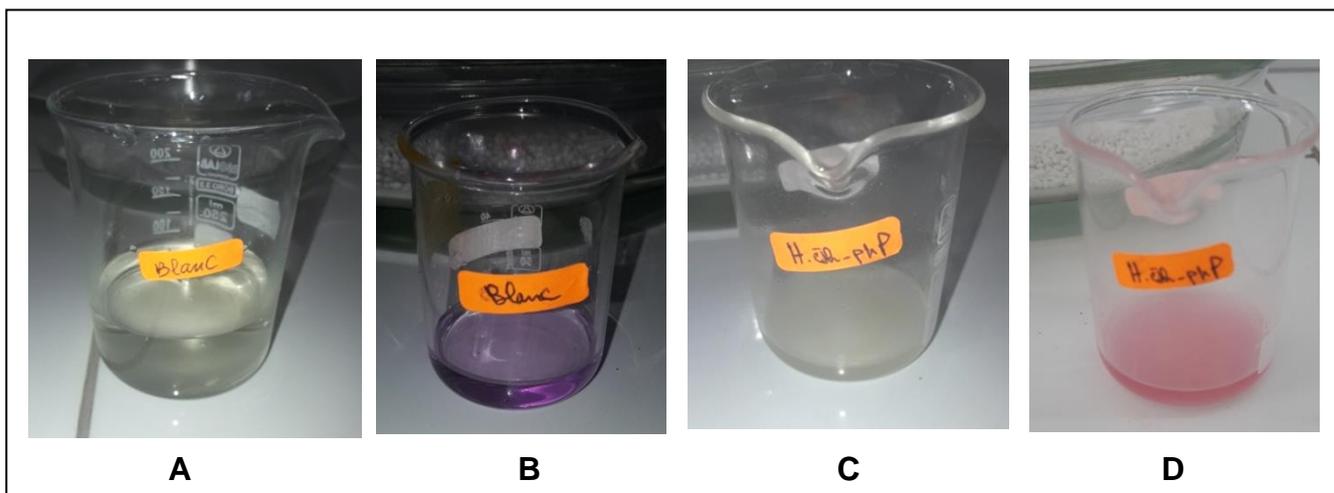


Figure 3.14 : protocole d'indice d'acide

3.6 Analyse par spectroscopie infrarouge

3.6.1 Spectrophotomètre à transformé de Fourier

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de marque THERMO FISCHER type « Nicolet iS10 », équipé d'un accessoire Smart iTR, d'une source infrarouge moyen (4000-400 cm^{-1}), d'un détecteur DTGS KBr, d'un rayonnement laser et une séparatrice XT-KBr ont été utilisés. L'acquisition des spectres a été effectuée avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de balayage égal à 30 scans. Le traitement des spectres est réalisé avec le logiciel OMNIC 9.8 sous le système d'exploitation Microsoft Windows 7.

- Mettre sur le centre de la cellule une fine quantité de l'échantillon (poudre de noyaux de dattes, huile, ...) après avoir pris soin de nettoyer minutieusement avec l'isopropanol et avoir fait le background.



Figure 3.15 : Appareil d'analyse ATR-IRTF

3.6.2 Réactifs et produits utilisés

- Éthanol absolue
- Éthanol à 96°
- Tocophérol
- Crème avec tocophérol (écran total)
- Crème sans tocophérol
- Tocophérol synthétique en capsule (Vitamine E commerciale)
- Vaseline

3.6.3 Analyse qualitative par ATR-FTIR

Au cours des dernières années, les noyaux de dattes et leur huile ont connu une large demande pour son utilisation dans les produits cosmétiques,

Pharmaceutiques et agro-alimentaires. Le contrôle du contenu ou le dosage des principes actifs dans ces produits commerciaux pose un défi à cause de la nature complexe de leur matrice, pour résoudre et traiter ce problème.

3.6.3.1 Mode opératoire

Mettre sur le centre de la cellule une fine quantité d'échantillon (poudres ou huiles essentielles de noyaux de dattes) après avoir pris soin de nettoyer minutieusement avec l'isopropanol et avoir fait le background.

Pour les échantillons solides, la quantité prise à l'aide d'une microspatule est mise directement sur le cristal et une pression doit-être appliquée avec une tête de pression afin d'assurer un contact optimal entre l'échantillon et la surface du diamant.

Pour les échantillons liquides, des microgouttes d'huiles de noyaux de dattes

Bruts et grillés ou du tocophérol, prélevées directement à l'aide d'une micropipette, ou préparés dans des solutions éthanoliques ont été analysées après l'évaporation totale de l'éthanol.

3.6.4 Analyse quantitative mono variée par ATR-FTIR

L'objectif de cette partie d'analyse quantitative est de développer une méthode simple et facile pour quantifier la teneur du tocophérol dans l'huile végétale de noyaux de dattes.

De ce fait, des solutions de concentrations connues doivent être préparées, leurs spectres IRTF acquis puis des différents modèles mathématiques construits et étudiés dans le but d'utiliser les meilleurs modèles dans la quantification.

3.6.4.1.1 Préparation des échantillons

Comme la teneur du tocophérol est variable dans les échantillons commerciaux, nous avons testé un domaine de concentration arbitraire qui vérifie la linéarité (loi de Beer-Lambert), comme suit :

1- Préparer des solutions éthanoliques du tocophérol à partir d'une solution mère de 20 mg.ml⁻¹ dans un domaine dynamique compris entre 0,5 et 20 mg.ml⁻¹.

2- Procéder à l'analyse des échantillons, après avoir nettoyé la cellule

Soigneusement avec l'isopropanol, et faire le background avec l'éthanol évaporé.

3- Déposer avec une micropipette une goutte (2 µl de volume) au centre de la cellule.

4- Laisser s'évaporer.

5- Faire trois (03) répliques indépendantes pour chaque solution sauf le blanc et la médiane (10 répliques).

La figure 3.16 : Illustre les spectres d'absorbance de la série des solutions préparées dans le domaine spectral compris entre 3300 et 600 cm⁻¹.

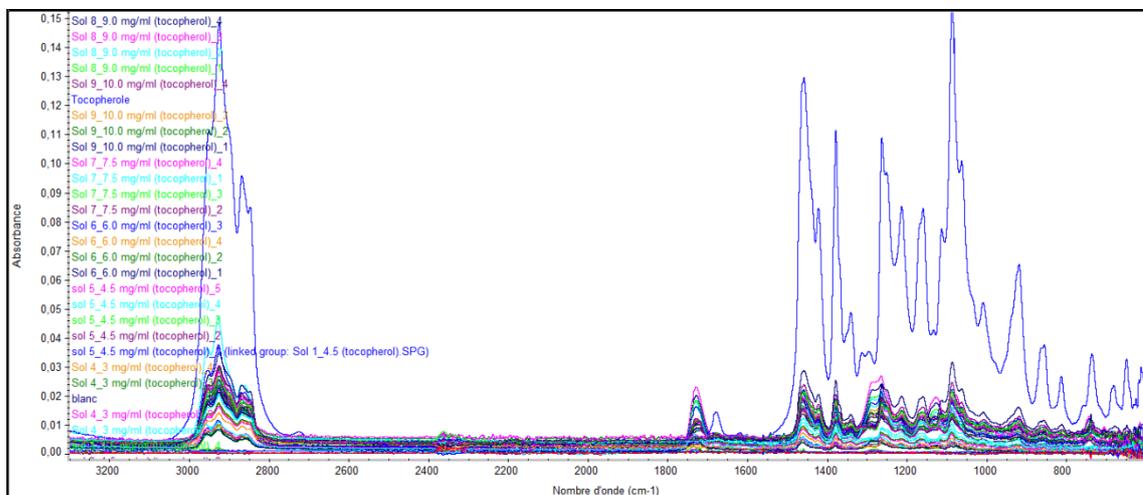


Figure 3.16: Spectres de la série d'étalonnage de tocophérol.

3.6.5 Détermination quantitative du tocophérol dans les échantillons réels

3.6.5.1 Détermination directe du tocophérol dans les échantillons réels

3.6.5.1.1 Préparation des échantillons

Une masse (~ 40 mg) de chaque produit (Vitamine E, crèmes avec et sans tocophérol et la vaseline comme témoin) a été mise en contact avec 1 ml

d'éthanol absolue dans une fiole jaugée. La fiole a été soumise à une agitation moyenne dans un bain ultrason pendant 30 minutes.

Pour les études de récupération, les échantillons de concentration inconnue en tocophérol CX soient transférés dans des fioles jaugées. À chacune de ces fioles, on ajoute un volume constant $V_S = 1$ ml de solution étalon de concentrations variables C_S à 0, 6, et 14 mg.ml⁻¹. Chaque solution est diluée dans l'éthanol.

La figure 3.17 : illustre les spectres d'absorbance de la série des solutions préparées dans le domaine spectral compris entre 3500 et 600 cm⁻¹.

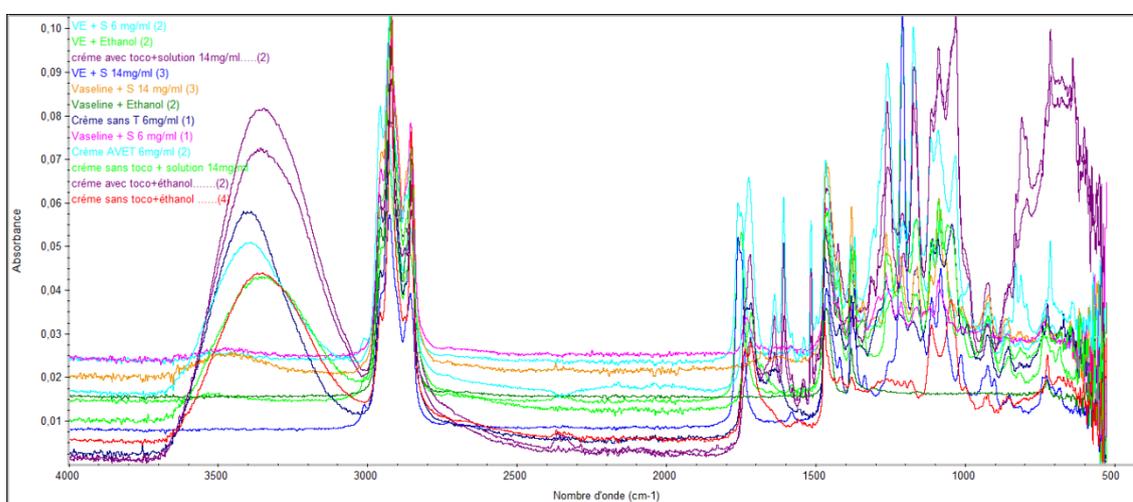


Figure 3.17: Spectres de la série de produits enrichis en tocophérol.

3.6.5.2 Étapes de la création d'une méthode de calibration mono varié dans TQ Analyst

Dans cette étude, nous avons exploité le logiciel TQ Analyst de l'OMNIC (figure 3.17.) pour développer des modèles de calibration monovariée (Loi de Beer-Lambert simple) en suivant les étapes ci-dessous :

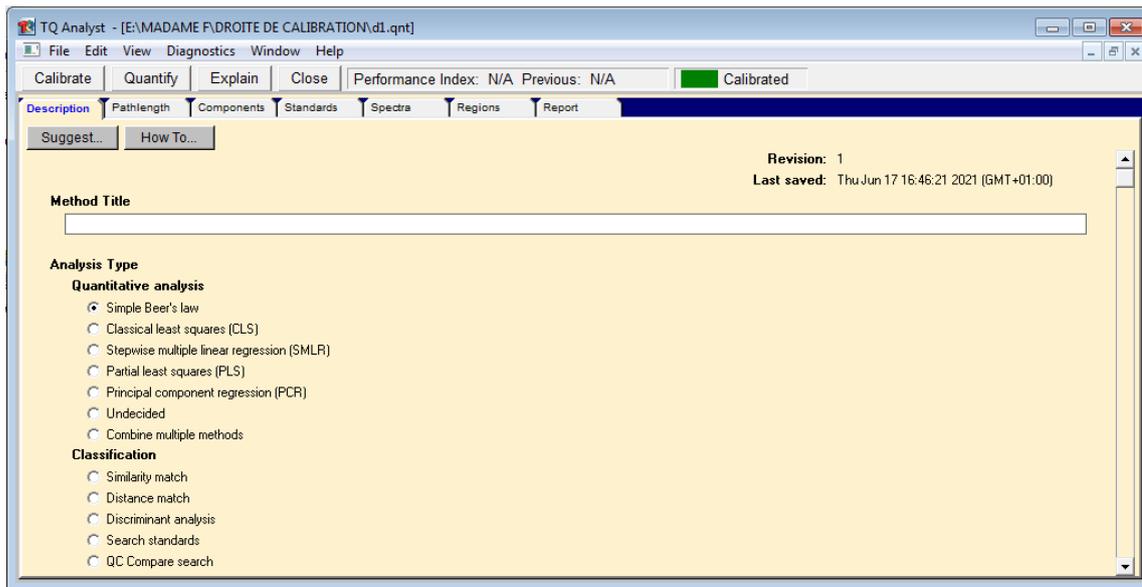


Figure 3.18: Fenêtre d'accueil du Logiciel TQ Analyst.

- **Première étape** « description » : Sur la barre d'outils au-dessus « description », saisir les informations nécessaires pour la méthode :
 - ✓ Donner un nom pour la méthode.
 - ✓ Choisir le type d'analyse (loi Beer-Lambert).
 - ✓ Entrer le nom d'utilisateur.
 - ✓ Ajouter des descriptions sur la méthode (la date, l'heure par exemple)
- **Deuxième étape** « Pathlength » : cela concerne le trajet optique, il faut qu'il soit constant.
- **Troisième étape** « components » : à propos de cette étape, il faut donner les informations nécessaires concernant les composants :
 - ✓ Le nom
 - ✓ L'abréviation du nom de composant
 - ✓ L'unité
 - ✓ Numéro des chiffres significatifs
 - ✓ Interception avec l'origine ou non
 - ✓ Gamme d'étalonnage.
- **Quatrième étape** « standards » : appuyer sur « spectrum title » pour ouvrir les spectres des calibrations avec les répliques, sur l'onglet « usage », utiliser ces

derniers pour la calibration puis entrer les valeurs de la concentration d'analyte. Par la suite sélectionner les spectres pour la calibration.

- **Cinquième étape « Région »** : cliquer sur « **Edit regions** », choisir une bande appropriée, puis appuyer sur statistiques des spectres pour choisir la hauteur du pic correspondant à la plus grande valeur d'écart type. Choisir le type de la ligne de base (deux points), modifier sur le spectre ces points, les positions parfaites de ces points de la ligne de base correspondent aux plus petites valeurs de variance, enregistrer ces étapes en cliquant sur « **save** ».
- **Sixième étape « calibrate »** : appuyer sur calibrate et choisir « **calibrate without validation standards** », puis sur « **continue** » ; la droite de calibration, l'équation et le coefficient de corrélation sont indiqués (voir Figure 3.18).
- **Septième étape « quantify »** : pour quantifier et déterminer la concentration inconnue de la solution X, cliquer sur « **quantify** », choisir le spectre, les résultats sont obtenus sur une fenêtre

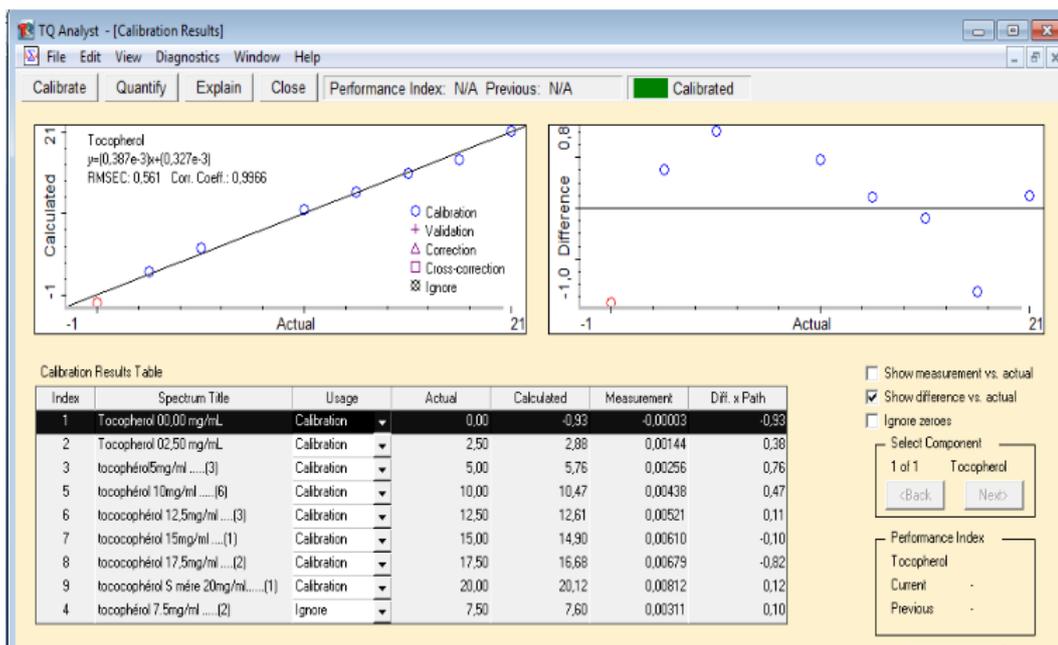


Figure 3.19 : Droite de calibration et paramètres analytiques fournis par le logiciel.

3.6.5.3 Détermination quantitative du tocophérol dans les échantillons enrichis

3.6.5.3.1 Principe de la méthode des ajouts dosés

La méthode des ajouts dosés, aussi appelé méthode des additions connues, consiste en une méthode de dosage d'une espèce chimique en solution. Elle est souvent utilisée lorsque l'échantillon analysé comporte des éléments multiples qui donnent lieu à des effets de matrice, où les composants supplémentaires peuvent réduire ou augmenter le signal d'absorbance analyte ou lorsque sa composition exacte n'est pas connue avec précision. La préparation de solutions étalons dans les mêmes conditions que celles de l'échantillon est alors délicate, voire impossible [65,66].

La méthode est exécutée par la lecture de l'intensité (en l'occurrence absorbante) expérimentale de la solution inconnue, puis en mesurant l'intensité de l'inconnu avec des quantités variables de norme connue ajouté. Les données sont tracées comme intensité d'absorbance en fonction le montant de la norme ajouté (l'inconnu lui-même, avec aucune norme ajouté, est tracé sur l'axe des ordonnées). La ligne des moindres carrés entre en intersection avec l'axe des abscisses au négatif de la concentration de l'inconnu [67].

3.6.5.3.2 Mise en œuvre expérimental

En pratique, trois prélèvements identiques ($m \approx 40$ mg) d'échantillon de concentration inconnue en tocophérol C_x soient transférés dans des fioles jaugées. À chacune de ces fioles, on ajoute un volume constant $V_S = 1$ ml de solution étalon de concentrations variables C_S à 0, 6, et 14 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$. Chaque solution est diluée dans l'éthanol.

On procède l'analyse IRTF (voir les nouveaux spectres dans la figure 3.20), on trace après $\text{Abs} = f(C_S)$. Il s'agit d'une droite dont la pente correspond à « a » et l'ordonnée à l'origine à « b ». Une régression linéaire par la méthode des moindres carrés permet d'avoir accès à l'équation de la droite et au coefficient de régression linéaire R^2 .

On montre qu'en faisant le rapport de l'ordonnée à l'origine sur la pente, on obtient :

$$C_x = \left| \frac{b}{a} \right|$$

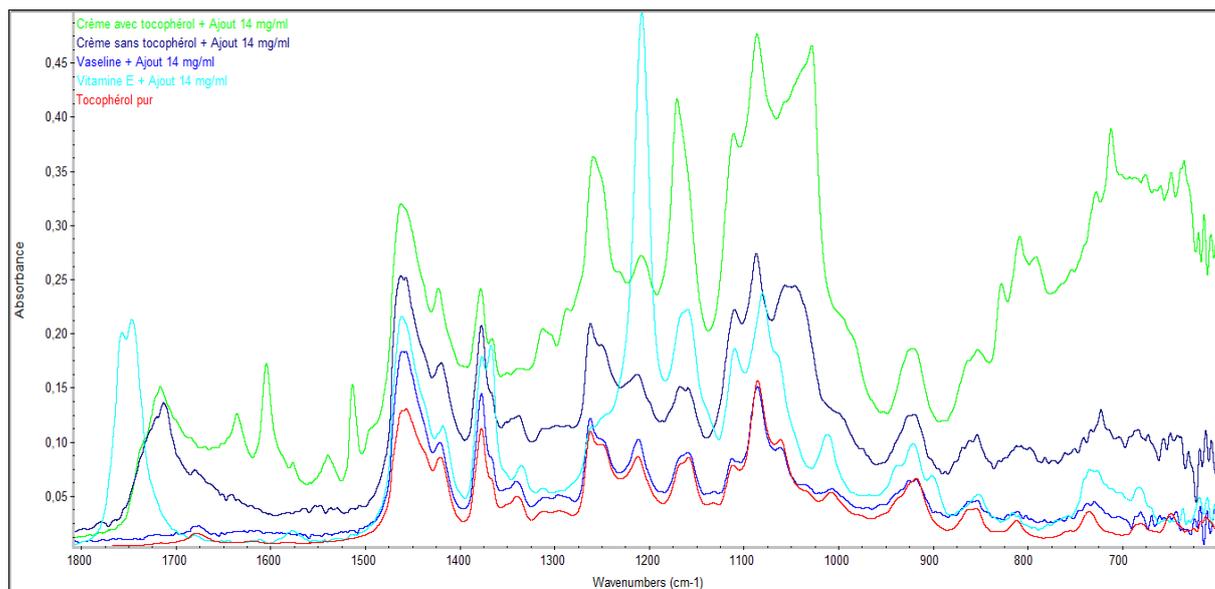


Figure 3.20: Spectres comparatifs des échantillons enrichis avec $14 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de solution de tocophérol, où la crème avec tocophérol en vert, la crème sans tocophérol en violet, la vaseline en bleu, la vitamine E en bleu ciel et le tocophérol pur en rouge, (échelle décalée).

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE LA POUDRE DE NOYAUX DE DATTES

Les résultats physico-chimiques des deux poudres de noyaux de dattes sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Matériels	Caractéristiques physico-chimiques					
	pH	Teneur en eau (H%)	Taux de cendre (%)	densité	Indice de réfraction	Extrait sec(%)
Poudre de noyaux de datte commerciale	4,53±0,2	5,66	1,33	0,873	1,3330	94,34
Poudre de noyaux de datte naturelle	5,66±0,2	9,66	1,85	0,877	1,3340	90,34

Tableau 4.1 : Résultats des analyses physico-chimiques de la poudre de noyaux de datte

4.1.1 Humidité

La teneur en eau des dattes dépend de la fréquence et du volume des irrigations, de l'humidité relative de l'atmosphère, au moment de la récolte, et de lieu d'entreposage après récolte.

Cette teneur est légèrement inférieure à celle mentionné :(10% et 10.7%), [1].

4.1.2 pH

Nous avons obtenu des pH de 4,53 et 5,66 dont 5,6 est la valeur est proche de celle trouvé sur 145 variétés des dattes, dont les valeurs du pH sont comprises entre 5 et 6,5 [9, 13,54].

Selon les normes du Ministère de l'agriculture pour la qualité des dattes, une valeur de pH entre 5.08 à 5.34 acceptable.

4.1.3 Taux de cendre

Le taux en cendres est exprimé en pourcentage par rapport à la matière sèche (MS), il est de 1.33 % et 1,85%. Pour les poudres de dattes étudiées, cette valeur est proche de celle trouvée qui est 1.87 %. [55].

Les différentes observées peuvent s'expliquer par la nature du sol, la composition de l'eau d'irrigation [56].

4.1.4 Indice de réfraction

L'indice de réfraction de la phase aqueuse des deux poudres de noyaux de datte est de 13330 et 13340

4.1.5 Extrait sec

Le résultat trouvé 90,34% et 94,34% légèrement supérieur à celui trouvé qui est 75% [57].

4.2 Paramètres physico-chimiques de l'huile de noyaux de dattes

Les paramètres physico-chimiques sont résumés dans les tableaux (4.2 et 4.3)

4.2.1 Paramètres physiques

Matériels	Indice de réfraction	densité
Huile de noyaux de dattes commerciale	1,4457	0,882
Huile de noyaux de dattes naturelle	1,4446	0,891

Tableau 4.2 : Résultats des paramètres physiques de l'huile de noyaux de datte

4.2.2 Paramètres chimiques

Matériels	Indice de pyroxyle (méqd'O ₂ /Kg CG)	Indice d'acide (%)	Indice de saponification
Huile de noyaux de dattes commerciale	1,21±0,05	0,84±0,05	210
Huile de noyaux de dattes végétale	0,69±0,05	0,29±0,05	198

Tableau 4.3 : Résultats des paramètres chimiques de l'huile de noyaux de datte

4.2.3 Rendement d'extraction par soxhlet

- Le rendement de l'huile de noyaux de dattes végétale est de 08,06%
- Le rendement de l'huile de noyaux de dattes commerciaux est de 11,04%
- Les résultats de l'extraction est très faible mais acceptable en comparaison avec les travaux effectués auparavant [58].

4.3 Analyse qualitative de poudre et huile de noyaux de dattes

4.3.1 Résultats et interprétation des spectres de poudre de noyaux de dattes commerciale et naturelle (brute) par spectroscopie Infrarouge.

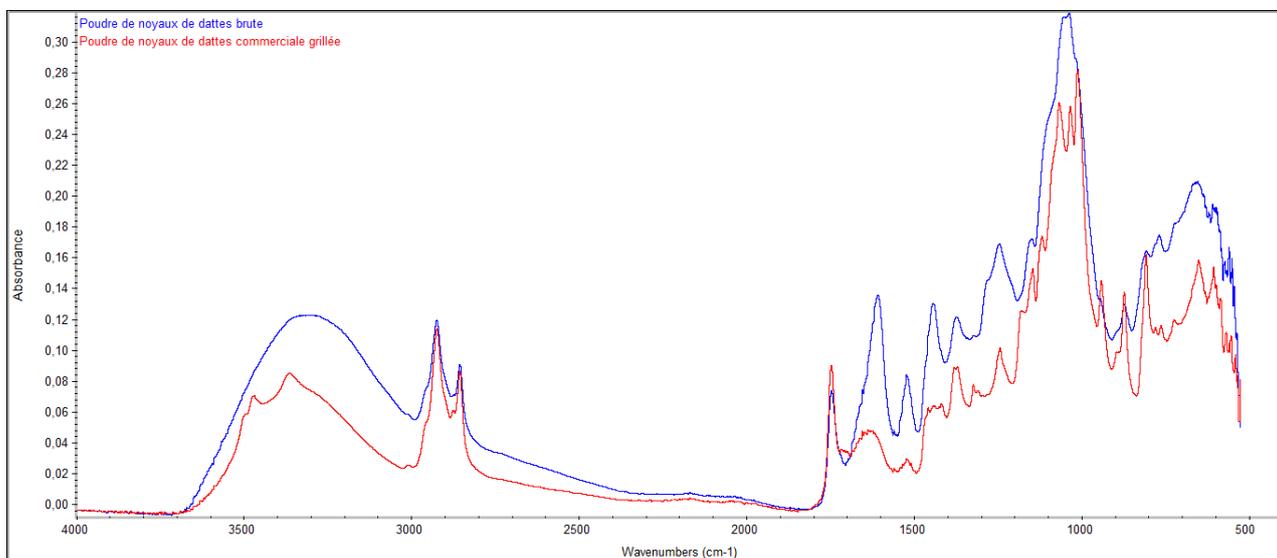


Figure 4.1 : Spectres des poudres de noyaux de dattes bruts (bleu) et commerciaux grillés (rouge)

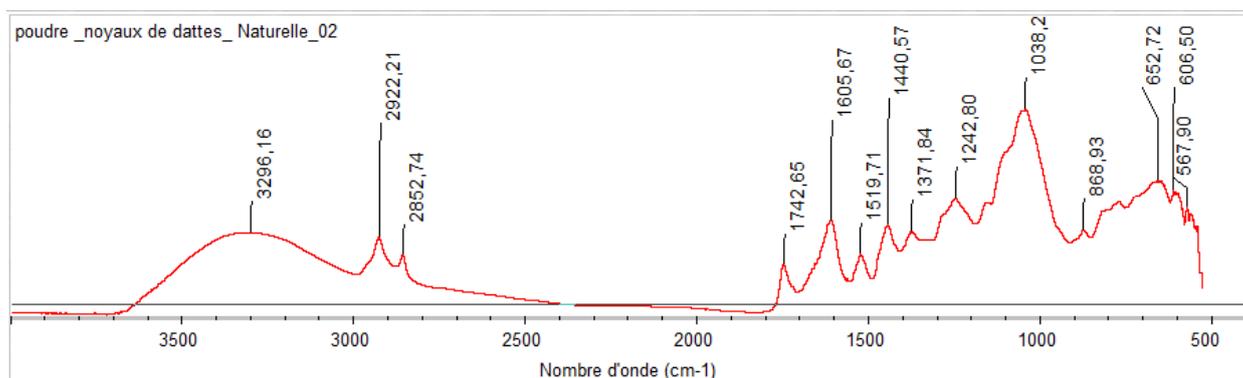


Figure 4.2 : spectre IRTF de la poudre de noyaux dattes

Le spectre IRTF de la poudre de noyaux de dattes bruts montre un pic dominant à 3300 cm^{-1} attribué aux vibrations d'élongation O–H dans les groupes hydroxyles. La bande observée à 2922 cm^{-1} est attribuée aux liaisons C–H asymétriques dans les groupes méthyle et méthylène. Généralement, ces bandes montrent des contributions de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine. Le pic à 2853 cm^{-1} est associé aux bandes C–H symétriques dans les groupes méthyle et méthylène, attribuées à la cutine et aux cires. Le pic à 1744 cm^{-1} est attribué au carbonyle C=O, dû soit aux groupes acétyle et ester uronique des hémicelluloses, soit à la liaison ester des groupes carboxyliques

des acides férulique et p-coumarique de la lignine et/ou des hémicelluloses. La bande à 1606 cm^{-1} peut représenter des vibrations C=C ou C=N dans le domaine aromatique. Les pics à 1519 et 1440 cm^{-1} peuvent être attribués à l'étirement C=C du mode squelettique aromatique. Le pic à 1367 cm^{-1} est dû à l'étirement C-H de la cellulose. La bande à 1242 cm^{-1} est attribuée à la déformation C-O-H et à l'élongation C-O des composés phénoliques. La bande à 1054 cm^{-1} décrit la vibration d'élongation C-O de la cellulose et de l'hémicellulose. La bande à 869 cm^{-1} est liée aux vibrations de balancement C-H de la cellulose [59,60].

En comparant les pics caractéristiques présents dans les spectres des noyaux de dattes bruts et grillés, les groupements fonctionnels aux bandes 2922 , 2853 , 1744 , 1519 , 1367 et 1240 cm^{-1} gardent leurs allures sans décalage mais avec des intensités différentes. De plus, la disparition de plusieurs bandes est accompagnée à l'apparition des autres, dont des pics cachés à 3467 , 3363 , 1455 , 1320 , 1177 , 1115 , 1064 , 1010 , 938 , 804 , 719 et 648 cm^{-1} se sont formés, ceci est dû au changement de la composition chimique lors du processus de grillage (dégradations, évaporation d'eau et des composés volatiles) et probablement l'ajout d'un additif.

4.3.2 Résultats et interprétation des spectres de l'huile de noyaux de dattes commerciale et naturelle (brute) par spectroscopie Infrarouge.

La figure 4.3 montre une comparaison des spectres IRTF des huiles de noyaux de dattes bruts et grillés extraites par l'éther de pétrole ou le n-hexane.

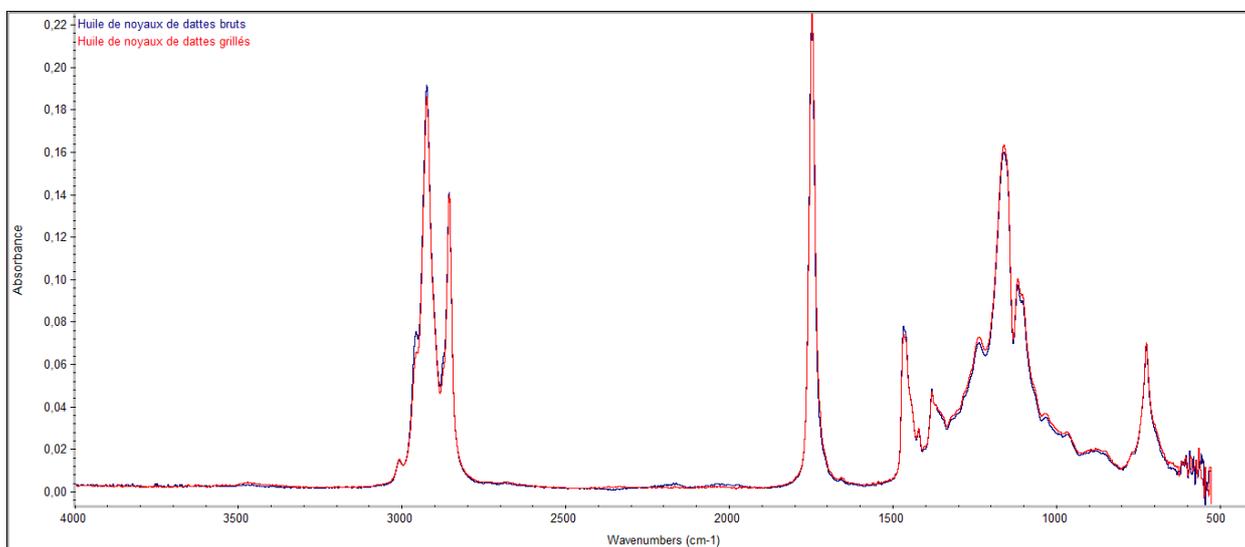


Figure 4.3 : Spectres des huiles de noyaux de dattes naturels (en bleu) et commerciaux grillés (en rouge)

Les deux spectres sont pratiquement identiques, où les groupements fonctionnels identifiés à partir du spectre de l'huile extraite (figures 4.3 et 4.4).

Les pics à 2922 et 2853 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement de C–H aliphatique dans les groupes CH_2 et CH_3 terminal, respectivement. Le pic à 1743 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation C=O des acides carboxyliques de l'ester, alors que la bande à 1464 cm^{-1} signifie la présence d'une vibration d'élongation C=C des composés aromatiques ou de cisaillement de CH_2 .

Les pics dans la région 1400-1200 cm^{-1} sont principalement attribués aux vibrations de déformation des groupes aliphatiques CH_2 et CH_3 comme la déformation symétrique du HCH à 1377 cm^{-1} . Le pic à 1158 cm^{-1} est attribué à l'étirement C–O des groupes alcools.

Les bandes dans la région 1114-852 cm^{-1} sont représentées par la vibration d'élongation C–O des groupes ester et le frétillement (agitation) de CH_2 et/ou par l'étirement C–N des amines aliphatiques. Le pic à 721 cm^{-1} est dû aux

composés aromatiques et les pics de 600 à 570 cm^{-1} représentent divers composés inorganiques et l'étirement C–X des halogénures d'alkyle [61-62].

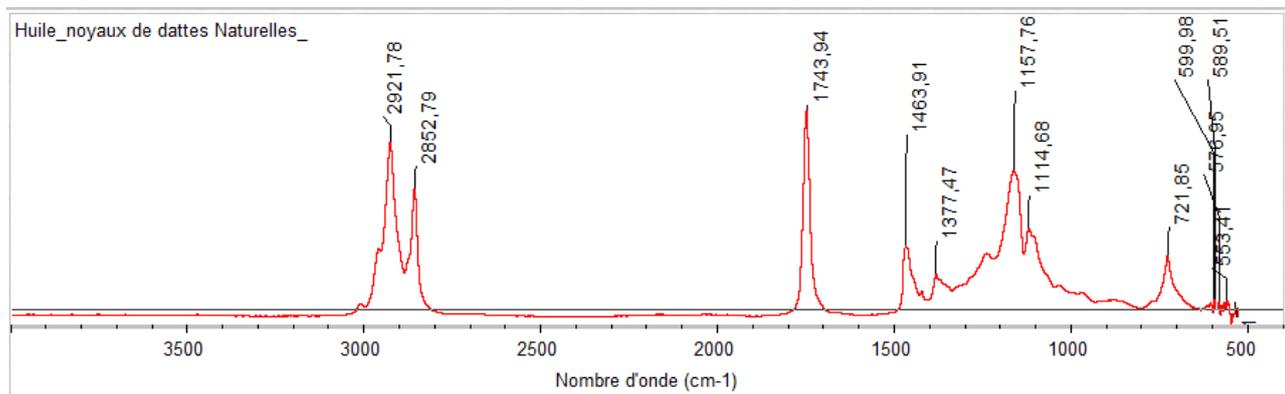


Figure 4.4 : Pics du spectre de l'huile de noyaux de dattes naturelle

4.4 Analyse de l'huile sous forme de tocophérol

Les figures 4.5 et 4.6 illustrent des spectres de l'huile de noyaux de dattes et de tocophérol

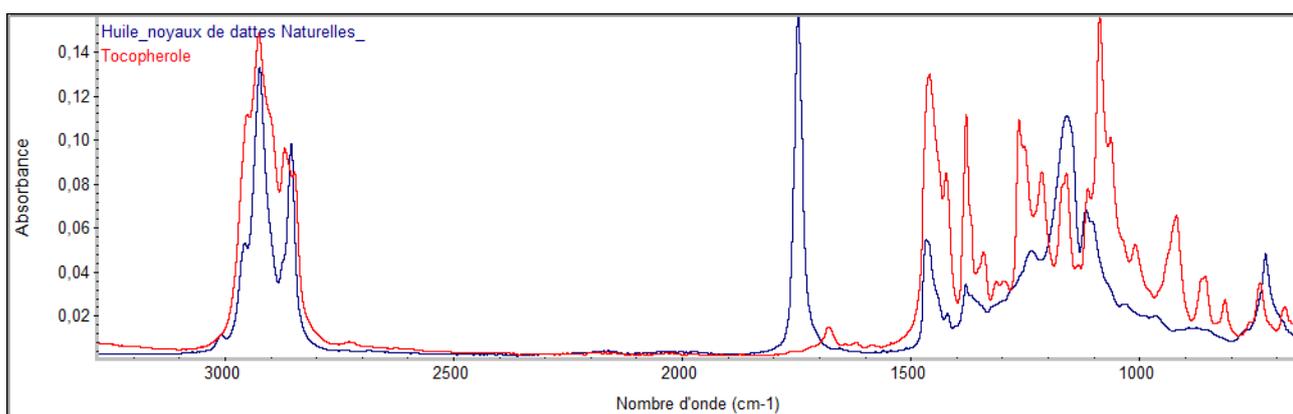


Figure 4.5: Spectres de l'huile de noyaux de dattes (**bleu**) et du tocophérol (rouge)

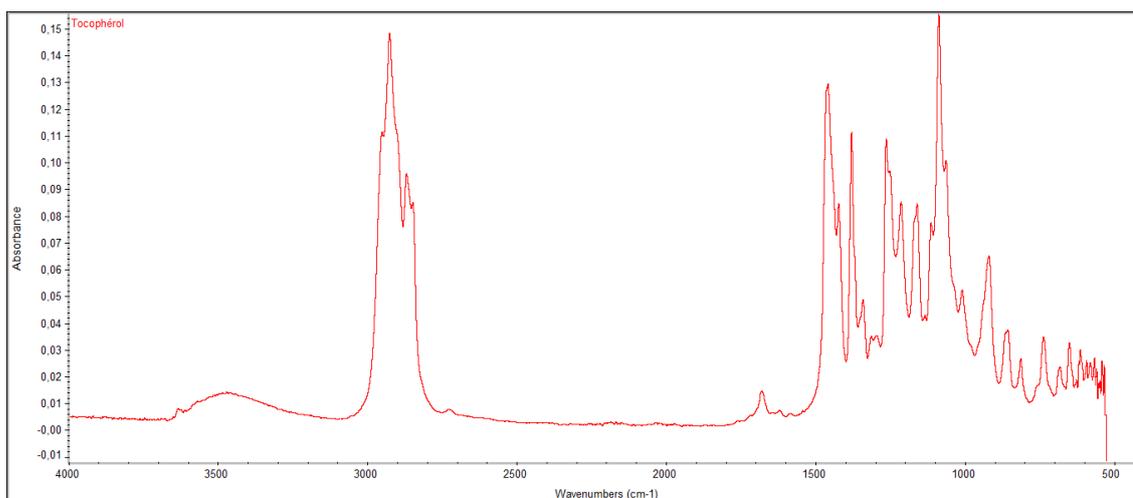


Figure 4.6 : Spectre IRTF du tocophérol.

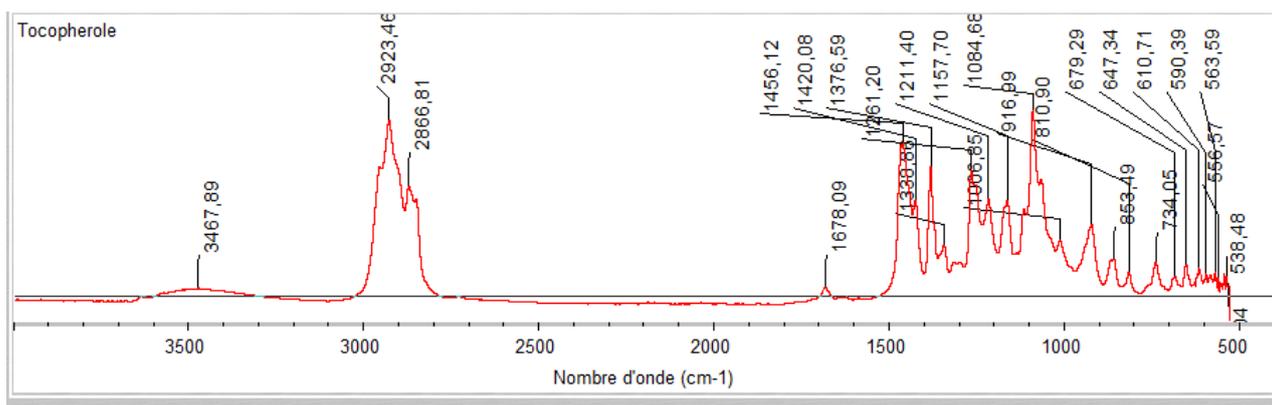


Figure 4.7: Spectre IRTF du tocophérol

Le tocophérol présentait une bande d'absorption aux longueurs d'onde 3473 cm^{-1} pour $-\text{OH}$, 2923 et 2846 cm^{-1} pour les vibrations d'étirement asymétriques et symétriques du CH_2 et CH_3 , respectivement. Les pics à 1460 et 1456 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de déformation asymétrique de méthyle et de phényle squelettique, respectivement. Le pic 1377 cm^{-1} est pour la déformation symétrique du méthyle, 1261 cm^{-1} pour $-\text{CH}_2$, 1085 cm^{-1} est associé à la déformation plane du phényle et 918 cm^{-1} pour l'étirement trans $=\text{CH}_2$ [63,64].

4.4.1 Comparaison des spectres IRTF de poudres et d'huiles de noyaux de dattes avec le tocophérol

Avant de commencer notre étude quantitative, il est indispensable de considérer des bandes séparées spécifiques de l'analyte (tocophérol) et être capable de les distinguer dans la matrice (poudres et huiles de noyaux de dattes) afin d'éviter après les erreurs liées à l'interprétation. Pour ce faire, on a résumé tous les données communes entre les poudres et les huiles de noyaux de dattes brutes et grillées commerciales et le tocophérol dans le tableau 3.1

Tableau 4.4 : Tableau comparatif des principaux pics présents dans les poudres de noyaux de dattes brutes et grillées, leurs huiles et dans le tocophérol, ainsi leurs attributions

Noyaux de dattes bruts	Noyaux de dattes grillés	Huile de noyaux de dattes	Tocophérol	
3300	3300	-	-	Élongation O–H des hydroxyles
2922	2922	2922	2923	Étirement asymétrique C–H du méthyle et méthylène
2853	2853	2853	2846	Étirement symétrique C–H du méthyle et méthylène
1744	1744	1743	-	Élongation C=O de carbonyle (acétyle et/ou ester)
1606	BC	-	-	Vibrations C=C ou C=N dans la région aromatique
1519	1519	-	-	Étirement C=C du mode squelettique aromatique
BC	BC	1464	1460	Élongation C=C des composés aromatiques, cisaillement de CH ₂ ou

				déformation asymétrique du méthyle
BC	1455	BC	1456	Déformation asymétrique du phényle squelettique
1440	BC	BC	BC	Étirement C=C du mode squelettique aromatique
BC	1377	1377	1377	Déformation symétrique du méthyle
1367	1367	BC	BC	Étirement C–H de la cellulose
BC	-	BC	1261	Déformation symétrique de –CH ₂
1242	1240	-	-	Déformation C–O–H et élongation C–O des phénols
BC	BC	1158	1158	Étirement C–O des alcools
BC	BC	BC	1085	Déformation plane du phényle
1054	-	-	-	Élongation C–O de la cellulose et de l'hémicellulose
BC	1115	1114	1112	Étirement C–O des esters et frétillement de CH ₂ et/ou étirement C–N des amines
869	870	-	-	Vibrations de balancement C–H de la cellulose
BC	-	-	918	Étirement trans =CH ₂
718	719	721	-	Vibrations des composés aromatiques

BC : Bande chevauché

4.5 ANALYSE QUANTITATIVE MONOVARIÉE PAR ATR-FTIR

4.5.1 Optimisation des modèles de calibration et calcul des paramètres analytiques

Le TQ Analyst présente les résultats sous forme de représentations graphiques, tableaux, valeurs et équations mathématiques. Différents modèles ont été Une

Une fois les calibrations réalisées, les concentrations du composant chimique seront déterminées dans les échantillons réels.

Le tableau 4.5 représente quelques modèles développés par la calibration mono variée

Tableau 4.5 : Différents modèles de calibration développés.

Numéro du modèle	Max. du pic (ligne de base) (cm ⁻¹)	Equation de la droite de calibration	RMSEC	R ²
1	1459,00 (1507,58 - 1394,76)	$Y = 0,00102 X + 0,00146$	0,967	0,9887
2	1459,00 (1507,58 - 1394,76)	$Y = 0,00105 X + 0,731 \cdot 10^{-3}$	0,749	0,9934
3	1420,70 (1486,85 - 1400,07)	$Y = (0,544 \cdot 10^{-3}) X + 0,430 \cdot 10^{-3}$	0,715	0,9938
4	1420,70 (1447,31 - 1400,00)	$Y = (0,213 \cdot 10^{-3}) X + 0,725 \cdot 10^{-3}$	1,000	0,9878
5	1420,70 (1447,31 - 1400,00)	$Y = (0,206 \cdot 10^{-3}) X + 0,512 \cdot 10^{-3}$	0,657	0,9949
6	1420,70 (1447,31 -	$Y = (0,211 \cdot 10^{-3}) X + 0,36810^{-3}$	0,542	0,9967

	1400,00)			
7	1420,70 (1447,31 - 1400,00)	$Y = (0,137 \cdot 10^{-3})$ $X + 0,192 \cdot 10^{-3}$	1,050	0,9880
8	1420,70 (1447,31 - 1400,00)	$Y = (0,203 \cdot 10^{-3})$ $X + 0,320 \cdot 10^{-3}$	0,634	0,9959
9	1420,70 (1447,31 - 1400,00)	$Y = (0,192 \cdot 10^{-3})$ $X + 0,892 \cdot 10^{-4}$	0,480	0,9968
10	1377,00 (1390,00 - 1350,00)	$Y = (0,695 \cdot 10^{-3})$ $X + 0,781 \cdot 10^{-3}$	0,738	0,9934
11	1377,00 (1390,00 - 1350,00)	$Y = (0,698 \cdot 10^{-3})$ $X + 0,623 \cdot 10^{-3}$	0,537	0,9964
12	1377,00 (1391,87 - 1353,78)	$Y = (0,728 \cdot 10^{-3})$ $X + 0,695 \cdot 10^{-3}$	0,753	0,9886
13	1213,00 (1279,06 - 1186,01)	$Y = (0,388 \cdot 10^{-3})$ $X + 0,304 \cdot 10^{-3}$	0,538	0,9965
14	1213,00 (1279,06 - 1186,01)	$Y = (0,395 \cdot 10^{-3})$ $X + 0,304 \cdot 10^{-3}$	0,484	0,9973

15	1213,00 (1279,06 - 1186,01)	$Y = (0,394.10^{-3})$ $X + 0,287.10^{-3}$	0,501	0,9976
16	1112,00 (1123,81 - 1105,98)	$Y = (0,109.10^{-3})$ $X + 0,244.10^{-3}$	0,763	0,9945
17	1112,00 (1123,81 - 1027,00)	$Y = (0,209.10^{-3})$ $X + 0,344.10^{-3}$	0,461	0,9979
18	1084,89 (1122,37 - 1028,35)	$Y = (0,882.10^{-3})$ $X + 0,628.10^{-3}$	0,475	0,9973
19	1084,89 (1122,37 - 1028,35)	$Y = (0,890.10^{-3})$ $X + (0,624.10^{-3})$	0,439	0,9978
20	1084,89 (1122,37 - 1028,35)	$Y = (0,912.10^{-3})$ $X + (0,547.10^{-3})$	0,292	0,9989
21	919,28 (965,68 - 885,17)	$Y = (0,322.10^{-3})$ $X + (0,352.10^{-3})$	0,657	0,9949

Après avoir établi plusieurs modèles, les meilleurs ont été sélectionnés en se basant sur le coefficient de corrélation (R) pour calculer les paramètres analytiques comme indiqué dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 : Paramètres analytiques des modèles mathématiques.

Numéro du modèle	Max. du pic (cm ⁻¹)	R	LD	LQ	CV (%)
1	1459,89	0,9887	0,53	1,8	16,7
2		0,9934	0,28	0,93	
3	1420,70	0,9938	2,0	6,8	10,2
5		0,9949	2,0	6,8	
6		0,9967	2,0	6,6	
8		0,9959	2,0	6,7	
10	1377,00	0,9934	0,39	1,29	9,2
11		0,9964	0,42	1,4	
14	1213,00	0,9973	0,53	1,77	7,78
15		0,9976	0,53	1,78	
16	1112,00	0,9945	2,20	7,34	7,94
17		0,9979	1,15	3,83	
18	1084,89	0,9973	0,34	1,8	11,0
19		0,9978	0,37	1,1	
20		0,9989	0,36	1,1	
21	919,28	0,9949	2,6	8,8	9,76

Les résultats d'optimisation démontrent une bonne linéarité aux bandes d'absorbance considérées, cela après des corrections (nombre de points de calibration réduits) ou non, avec une erreur de calibration (RMSEC) varie entre 0,292 et 1,050 et un coefficient de corrélation (R) entre 0,9878 et 0,9989.

À partir du tableau 4.6, on peut déduire que les modèles choisis ont donné des valeurs peu élevées de la limite de détection (LD) et de la limite de

quantification (LQ) qui oscillaient de 0,28 à 4,6 et de 0,93 à 15,3, respectivement. Alors que les coefficients de variation (CV) étaient entre 7,4 et 20,9 %, un signe de la moyenne sensibilité ou précision de la technique ATR dans les analyses quantitatives. Les modèles (1), (2), (3), (5), (10), (11), (14), (15), (17), (20), et (21) rassemblent clairement les meilleures valeurs et paramètres obtenus et seront testés pour les échantillons réels.

4.5.2 Détermination quantitative du tocophérol dans les échantillons réels

4.5.2.1 Détermination directe du tocophérol dans les échantillons réels

Le but de cette partie était d'estimer la possibilité de quantifier la teneur du tocophérol dans la vitamine E commerciale et dans des produits cosmétiques (crèmes avec et sans tocophérol) sans traitement préalable des échantillons. Le résultat d'analyse de la fraction éthanolique par IRTF donne les spectres de la figure 4.8 (dans le domaine spectral 1800-600 cm^{-1}).

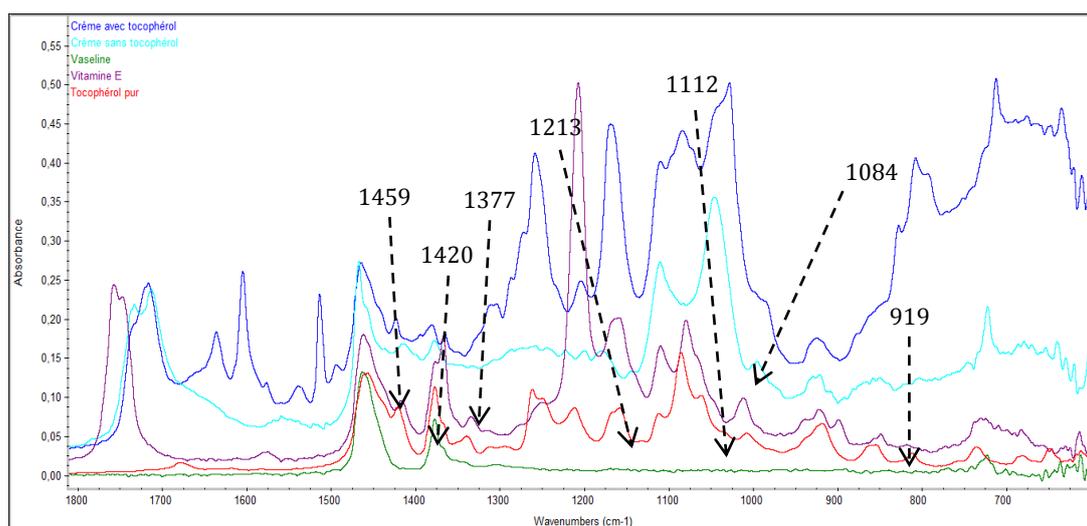


Figure 4.8 : Spectres comparatifs des fractions éthanoliques des échantillons commerciaux, avec la vitamine E en violet, la crème avec tocophérol en bleu, la crème sans tocophérol en bleu clair, la vaseline en vert et le tocophérol pur en rouge, (échelle décalée).

4.5.2.1.1 Résultats d'analyse et interprétation

Après une étude étendue des modèles de calibration, l'exécution de la méthode d'analyse externe dans le logiciel TQ Analyst est une étape facile et rapide. Il reste seulement introduire les spectres obtenus des échantillons et avec un simple clic sur « Quantify » on peut accéder au tableau de résultat (voir figure 4.9).

Quantify

Method title:			
Method file name:	E:\MADAME F\VDROITE DE CALIBRATION\D18.qnt		
Revision:	1	Saved on:	Mon Jun 21 23:17:11 2021 (GMT+01:00)
Spectrum title:	Vaseline + S 6 mg/ml (1)		
Spectrum file name:	E:\MADAME F\WMAQ\vaseline 6mg.ml-1.SPA		
Spectrum date:	Wed Jun 09 10:28:07 2021 (GMT+01:00)		
Full spectrum fit:	44,5	Measurement region fit:	100,0

Warning: The full spectrum check indicates a significant difference from standards.

Index	Component	Concentration	Unit	Warnings
1	Tocopherol	4,73	mg/mL	

Close Copy Print

Figure 4.9: Rapport de résultat fourni par le logiciel TQ Analyst.

Le tableau 4.7 présente les résultats des concentrations prédites du tocophérol dans les fractions éthanoliques des échantillons réels.

Tableau 4.7 : Résultats de prédiction des teneurs du tocophérol dans les échantillons réels.

Max. du pic (ligne de base) (cm ⁻¹)	Concentration prédites (mg.ml ⁻¹)			
	Vitamine E	Crème avec tocophérol	Crème sans tocophérol	Vaseline
1459,00 (1507,58 - 1394,76)	19,64	13,33	15,74	17,16
1420,70 (1486,85 - 1400,00)	8,69	8,78	5,63	-0,14
1420,70	8,63	8,72	5,57	-0,23

(1486,85 - 1400,00)				
1377,20				
(1390,00 - 1350,00)	17,11	2,34	4,53	11,11
1377,20				
(1390,00 - 1350,00)	16,34	2,49	4,54	10,71
1213,00				
(1279,06 - 1186,01)	108,87	-12,76	-3,54	-1,45
1213,00				
(1279,06 - 1186,01)	107,28	-12,63	-3,55	-1,48
1112,00				
(1123,81 - 1027,00)	31,53	60,29	45,80	-2,00
1084,89				
(1122,37 - 1028,35)	11,06	11,07	-0,36	-0,88
919,28				
(949,29 - 905,42)	16,83	6,01	11,15	-0,89

L'analyse des spectres de la figure 4.8 et les résultats du tableau 4.6 révèle un effet de matrice très important (bandes chevauchées, concentrations dépassaient les limites du domaine d'étalonnage ou des valeurs négatives et dispersées d'un modèle à un autre) surtout pour les deux échantillons cosmétiques des crèmes. Dans ces cas, la méthode des ajouts dosés peut résoudre le problème ou valider partiellement les résultats trouvés

4.5.2.2 Détermination quantitative du tocophérol dans les échantillons enrichis

4.5.2.2.1 Résultats d'analyse et interprétation

De nombreuses bandes communes entre les spectres des quatre échantillons enrichis et le spectre du tocophérol, où nous avons détecté l'apparition de toutes les bandes à intensités moyennes étudiées avec les mêmes allures et pour tous les échantillons à l'exception du pic 1213 cm^{-1} dans la vitamine E qui a été chevauché avec un autre composé.

Voici un exemple de ce calcul (figure4.10) réalisé sur « Excel » à partir de données spectrales de la vitamine E commerciale en utilisant la hauteur maximale du pic à 1459 cm^{-1} . Les échantillons restants avec leurs paramètres aux différentes bandes sont regroupés dans le tableau 4.8 :

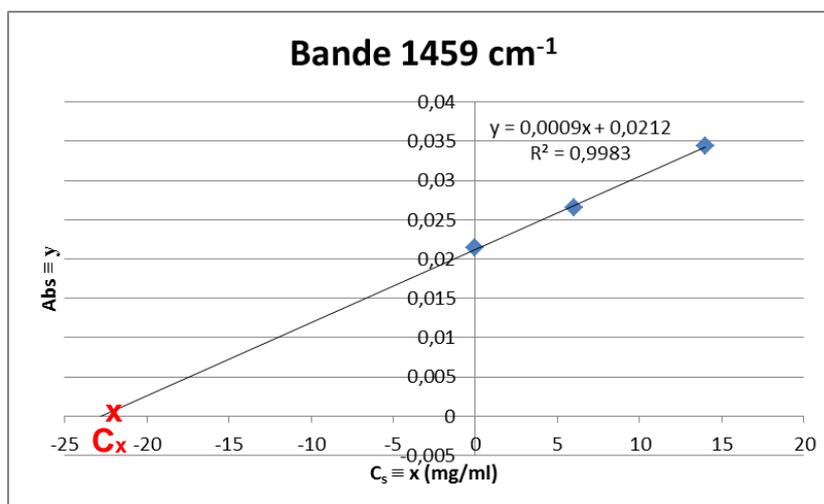


Figure4.10: Droite obtenue lors de la méthode des ajouts dosés.

Max. du pic (ligne de base) (cm ⁻¹)	Vitamine E		Crème avec tocophérol		Crème sans tocophérol		Vaseline	
	Équation de la droite (y = ax + b)	Coefficient de détermination (R ²)	Équation de la droite (y = ax + b)	Coefficient de détermination (R ²)	Équation de la droite (y = ax + b)	Coefficient de détermination (R ²)	Équation de la droite (y = ax + b)	Coefficient de détermination (R ²)
1459,00 (1507,58 - 1394,76)	y = 0,0009x + 0,0212	0,9983	y = 0,0007x + 0,0159	0,9093	y = (7.10 ⁻⁰⁶)x + 0,0178*	1,0000*	y = 0,0007x + 0,0122*	1,0000*
1420,70 (1486,85 - 1400,00)	y = 0,0004x + 0,0052	0,9950	y = 0,0004x + 0,0049	0,9966	y = 0,0003x + 0,0036	0,9999	y = 0,0006x + 0,0012	0,9036
1377,20 (1390,00 - 1350,00)	y = 0,0006x + 0,0127	0,9939	y = 0,0005x + 0,0033	0,8829	y = 0,0004x + 0,0047	0,8836	y = 0,0004x + 0,0083	0,9745
1213,00 (1279,06 - 1186,01)	y = 0,0007x + 0,0387	0,9676	-	-	y = 0,0004x - 0,0009	0,9983	y = 0,0005x + 0,0008	0,8737
1112,00 (1123,81 - 1018,23)	y = 0,0004x + 0,0091	0,9725	y = 0,0004x + 0,0107*	1,0000*	-	-	y = 0,0003x + 0,0006	0,8697
1084,89 (1122,37 - 1028,35)	y = 0,0008x + 0,0109	0,9741	y = 0,0005x + 0,0108*	1,0000*	y = 0,0007x + 0,0014	0,9074	y = 0,0009x + 0,0016	0,884
919,28 (949,29 - 905,42)	y = 0,0002x + 0,0037	0,9995	y = 0,0002x + 0,0034*	1,0000*	y = (5.10 ⁻⁰⁵)x + 0,0038*	1,0000*	y = 0,0002x + 0,0004	0,8536

Tableau 4.8 : Caractéristiques analytiques trouvés lors de l'application de la méthode des ajouts dosés sur les quatre échantillons.

4.5.2.2.2 Résultats et discussion

Nous avons résumé les concentrations inconnues (C_x) calculées du tocophérol dans les quatre échantillons commerciaux après l'application de la méthode des ajouts dosés dans le tableau 4.9.

Max. du pic (ligne de base) (cm^{-1})	Concentration du tocophérol C_x (mg.ml^{-1})			
	Vitamine E	Crème avec tocophérol	Crème sans tocophérol	Vaseline
1459,00 (1507,58 - 1394,76)	22,8	23,1	-	16,8*
1420,70 (1486,85 - 1400,00)	12,0	11,2	13,2	2,0
1377,20 (1390,00 - 1350,00)	19,8	6,3	12,8	23,5
1213,00 (1279,06 - 1186,01)	59,0	-	-	1,7
1112,00 (1123,81 - 1018,23)	25,3	26,8*	-	1,8
1084,89 (1122,37 - 1028,35)	13,9	21,6*	2,0	1,6

919,28	18,1	14,5*	-	1,9
(949,29 - 905,42)				

Tableau 4.9: Concentrations des échantillons commerciaux en tocophérol obtenues par la méthode des ajouts

*Valeur moins précise (élimination d'un point de la droite)

Le pourcentage de récupération correspondant à chaque bande pour les quatre échantillons commerciaux a été calculé en utilisant la formule ci-dessous (voir tableau) :

$$R(\%) = \left| \frac{\text{Concentration obtenue par la méthode de la gamme d'étalonnage}}{\text{Concentration obtenue par la méthode des ajouts}} \right| \times 100$$

Max. du pic (ligne de base) (cm ⁻¹)	Pourcentage de récupération (%)			
	Vitamine E	Crème avec tocophérol	Crème sans tocophérol	Vaseline
1459,00 (1507,58 - 1394,76)	86,1	57,7	-	102,1*
1420,70 (1486,85 - 1400,00)	72,4	78,4	42,7	7,0
1377,20 (1390,00 - 1350,00)	86,4	37,1	35,4	47,3
1213,00 (1279,06 -	184,5	-	-	85,3

1186,01)				
1112,00				
(1123,81 -	124,6	225,0*	-	111,1
1018,23)				
1084,89				
(1122,37 -	79,6	51,3*	18,0	55,0
1028,35)				
919,28				
(949,29 - 905,42)	93,0	41,4*	-	46,8

*Résultats moins précis

Tableau 4.10 : Pourcentages de récupération calculés pour chaque échantillon.

D'après les résultats obtenus, on constate que :

- Les modèles correspondants aux bandes 1213 et 1112 cm^{-1} donnent des concentrations qui dépassaient les limites du domaine d'étalonnage ou des valeurs négatives. Où plusieurs composés solubles dans l'éthanol autres que l'analyte peuvent absorber dans ces deux régions.
- Les modèles correspondent aux bandes 1459 et 1377 cm^{-1} présentaient des chevauchements de déformation asymétrique et symétrique du méthyle, respectivement, lié à l'absorption de la majorité des composés organiques dans la matrice (même pour la vaseline).
- Le meilleur modèle de calibration développé est le modèle correspondant à la bande 1420 cm^{-1} , avec assez bons résultats et paramètres analytiques, suivi par le modèle qui correspond à la bande 1084 cm^{-1} . Une méthode d'analyse de référence est nécessaire pour confirmer les valeurs trouvées.
- Les concentrations du tocophérol, en exploitant le modèle de la bande 1420 cm^{-1} , étaient 8,69, 8,78, 5,63 et 0,0 mg.ml^{-1} pour la vitamine E, la crème avec tocophérol, la crème sans tocophérol et la vaseline, respectivement.

- Les valeurs des erreurs, des concentrations et des pourcentages de récupération dispersées obtenues, même après la méthode des ajouts dosés, démontrent que soit la technique ATR est inappropriée pour établir l'étalonnage avec grande précision, soit une erreur de manipulation, particulièrement les dilutions, lors de la méthode des ajouts où le solvant était saturé en étalon (14 mg.ml^{-1}) plus la concentration inconnue, ensemble, dépassent les limites du domaine linéaire, ainsi le petit volume (1 ml) était insuffisant pour extraire le contenu complexe des deux échantillons de la crème.

CONCLUSION

CONCLUSION

Le besoin de l'industrie alimentaire et cosmétique pour les produits qui répondent aux exigences du consommateur et aux normes dans la qualité a suscité notre intérêt pour l'analyse physico-chimique de l'huile de noyaux de dattes.

Les résultats obtenus sont : l'indice de réfraction est se 1,4446 pour l'huile de noyaux de datte naturelle, 1,4457 pour l'huile de poudre de noyaux commerciale(NDG), indice de peroxyde est de 1,21meq/Kg d'O₂ de l'huile de noyaux de datte commerciale(NG), 0,69meq/Kg d'O₂, indice de saponification est de 210 pour l'huile commerciale et 198 pour l'huile naturelle, la teneur en eau :est de 5,66 pour la poudre commerciale 9,66 pour la poudre de noyaux naturelle, le taux de cendre est de 1,33% pour l'huile de poudre de noyaux commerciale, 1,88% pour l'huile de poudre naturelle, extrait sec est de 94,34% pour l'huile de noyaux de dattes commerciale et 90,34% pour l'huile de noyaux de datte naturelle, ces valeurs concordent à celles trouvées par d'autres auteurs du moment qu'elles sont dans l'intervalle. Afin d'appuyer cette analyse de contrôle de qualité, la méthodologie ATR-IFTR est une alternative rapide et moins couteuse, non destructive et écologique pour des analyses qualitative et quantitative dans la détermination des teneurs comme dans nôtre cas la teneur des tocophérols dans l'huile de noyaux de dattes par calibration mono variée, vu sa performance dans le criblage des tocophérols dans les huiles végétales.[65].

D'après les résultats obtenus on constate que le meilleur modèle de calibration développé est dans cette étude le modèle correspondant à la bande 1420 cm⁻¹, avec assez bons résultats et paramètres analytiques, les concentration du tocophérol étaient 8,69, 8,78, 5,63 et 0,0 mg.ml⁻¹ pour la vitamine E ,la crème avec tocophérol, la crème sans tocophérol et la vaseline respectivement.

Dans une conclusion finale. Des études plus approfondies sur l'huile de noyaux de dattes peuvent éventuellement ouvrir des perspectives à l'avenir dans les domaines cosmétique et pharmaceutique.

APPENDICE

Liste des abréviations

(Partie théorique)

AG : acide gras

CG : corps gras

AGS : acide gras saturé

AGI : acide gras insaturé

H : Huile

HNDC : huile de noyaux de datte commerciale

HNDN : huile de noyaux de datte naturelle

IR : infra rouge

LD : Limite de détection

LQ : Limite de Quantification

CV : Coefficient de Variance (déviatation standard relative)

R : Coefficient de corrélation

RMSECV : RootMean Square Error of Cross Validation (Erreur quadratique moyenne de validation croisée).

RMSEC : RootMean Square Error of calibration (Erreur quadratique moyenne de calibration).

RMSEP :RootMean Square Error of Prediction (Erreur quadratique moyenne de prédiction)

(Partie expérimentale)

A.O.C.S(8-53/1992) : American Oil Chemists' Society

N.F.E.N.ISO 660,1999 : normes pour les huiles pour détermination d'indice d'acide et de peroxyde.

NF V 03-921 : Norme de référence de la méthode pratique de détermination de l'humidité

PNDG : poudre de noyaux de dattes grillée

KI : iodure de potassium

Toco : tocophérol.

S6 : solution de tocophérol à une concentration de 6mg.ml⁻¹.

S14 : solution de tocophérol à une concentration de 14mg.ml⁻¹.

ATR : infrarouge à transformé de Fourier avec l'atténuation du pouvoir réflecteur totale.

RÉFÉRENCES

RÉFÉRENCES

- [1] MUNIER P., 1973-Le palmier dattier. Ed G-P Maisonneuve, la rose. Paris.
DAWSON V H W., 1963- Récolte et conditionnement des dattes. FAO ROME
- [2] Jassim S.A.A; Naji M.A, 2007.In vitro Evaluation of the Antiviral Activity of an Extract of Date Palm (Phoenix dactyfera L.) Pits on a Pseudomonas Phage.General Authority for Health Services for the Emirate of Abu Dhabi
- [3] Djerbi, 1994. Précis de phéniculture, F.A.O, Rome. p 191.
- [4] Boussena, Z., & Khali, M. (2016). Extraction Et Composition Chimique D'huile De Noyaux De Dattes Algériennes. [Extraction And Chemical Composition Of Algerian Date Seeds Oil]. Nutrition & Santé <https://www.asjp.cerist.dz/en/article/5027>, Volume 5, Numéro 2, Pages 100-106.

- [5] Abdel Nabey A.A, 1999.Chemical composition and oil characteristics of date pits of six Egyptien cultivars.Alexandria journal of agricultural research.Fruit
Physical characteristic of date palm cultuvars grown in three Libyan Oses.P662-669.
- [6] Dubost D, (1990). Mutation du système de production oasien en Algérie. Éd. CRSTRA, Algérie.
- [7] Al-Hooti S., Sidhu J. S., Qabazard H. (1998). Chemical composition of seeds of date fruit cultivars of United Arab Emirates. J.Food Sci.Technol., vol. 35, pp. 44-46.ris. P: 147-155.
- [8] BELGUEDJ, N. (2014). Préparations alimentaires à base de dattes en Algérie : Description et diagrammes de fabrication. Constantine: (I.N.A.T.A.A.).
- [9] EI BARNAOUI, O. (2016). Journal Algérien des Régions Arides (JARA). CRSTRA, 84.
- [10] Espiard E., 2002. Introduction à la transformation industrielle des fruits. Ed. TEC/DOC.Lavoisier.
- [11] Acourene S. et Tama M. (1997). Caractérisation physicochimique des principaux cultivars de datte de la région des Zibans. Recherche Agronomique, N° 1. Ed. INRAA, Alger .59-66p.
- [12] KHALI, M., & al. (2015). Effet de l'incorporation de noyaux de dattes sur les caractéristiques technologiques et fonctionnelles de la farine de blé tendre. Revue « nature & technologie ». B- sciences agronomiques et biologiques, n° 12, 16-26.
- [13] Boudechiche L., Araba A., Tahar A., Ouzrout R., 2009. Etude de la composition chimique des noyaux de dattes en vue d'une incorporation en alimentation animale. Live stock Research for Rural Development. 21(69).
- [14]] Al-farsi M, Alasalvar C, Al-Abid C.M, Al-Shoaily K, Mansorah Al-Amry, Al-Rawahy F, (2007), Compositionl and functional characteristics of dates, syrups, and their by-products, Food chemistry, 104, pp943-947.

- [15] Djouab A, (2007), préparation et incorporation dans la margarine d'un extrait de dattes des variétés sèches, mémoire de magistère, université M'hamed Bougara-Boumerdes
- [16] Amellal H, (2008), aptitude technologiques de quelques variétés communes de dattes, formulation d'un yaourt naturellement sucré et aromatisé, thèse doctorat, université M'hamed Bougara-Boumerdes.
- [17] LECHEB, F. (2010). Extraction et caractérisation physico-chimique et biologique de la matière grasse du noyau des dattes : essai d'incorporation dans une crème cosmétique de soin. boumerdés: Université M'hamed Bougara
- [18] 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, pp-261-270.
- [19] Besbes S, Christophe B, Claude D, Georges L Nouredine D, Hamadi A, (2005), heating effects on some quality characteristics of date seed oil, Food chemistry, 91, 469-476
- [20] Devshony S., Eteshola E., Shani A., 1992. Characteristics and Some Potential applications of Date Palm (*Phoenix dactylifera*. L) Seeds and Seed Oil. J.A.O.C.S., 69(6) : 595-597
- [21] MORIN & PAGES-XATART-PARES, 2012 Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel
- [22] EYBERT, S. (2012, 10 18). Les différents procédés d'extraction des principes actifs des plantes
- [23] MARCUSSON, J., & JOUVE, A. (1929). Manuel de Laboratoire pour l'industrie des huiles et graisses. Dans C. BERANGER, Manuels de Laboratoires pour les Industries Chimiques et similaires. Paris : Paris et liege librairie polytechnique Ch, BERANGER
- [24] BENTHEAUD, E. (2011). Document ressource. Comité Français du Parfum.

- [25] BIOBELLE, C. (2019). L'extraction à froid des huiles. 46 Cité Keur Damel, Dakar – Sénégal.
- [26] WINFO NUTRITION. (2011, 01 24). Fabrication et obtention des huiles végétales. Winfo sprl, Rue B bruyères d'inchebroux 41, B-1325 chaumont-gistoux.
- [27] ALAOUI, S. B. (2002). Les utilisations alternatives des huiles végétales. Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, BP 6202, Rabat-Instituts, Rabat, Maroc.
- [28] SOUMANOU, M., & al. (2005). Valorisation des huiles végétales d'origine béninoise par alcoolyse enzymatique. Fondamental OCL vol. 12 N° 4 juillet – aout.
- [29] RUP, S. (2009). OXYDATION CATALYTIQUE DE L'ACIDE OLEIQUE SOUS ULTRASONS PAR LE TETRAOXYDE DE RUTHENIUM : VALORISATION DE L'ACIDE PELARGONIQUE POUR LA PRECIPITATION SELECTIVE DE CATIONS METALLIQUES. Lorraine: Univesrité Paul Verlaine - Metz.
- [30] BARREVELD W H., 1993- Date palm products. Agricultural services bulletin N°101. FAO Food and agriculture organization of the United Nation.Rome 19P
- [31] Al-Farsi A.M., Lee C.Y., 2008. Optimization of phenolics and dietary fibre extraction from date seeds.Food Chemistry, vol.108, pp. 977-985.
- [32] MARINOVA, E.M. and YANISHLIEVA, N.V. 2003. Antioxidant activity and mechanism of action of some phenolic acids at ambient and high temperature. Food Chem. 81, 189–197.
- [33] SALVADOR, M.D., ARANDA, F., GOMEZ-ALONSO, S. and FREGAPANE, G. 2001. Cornicabra virgin olive oil: A study of five crop seasons. Composition, quality and oxidative stability. Food Chem. 74, 267–274.
- [34] Chan, D. (1998). Functional relations among constructs in the same content domain at different levels of analysis: A typology of composition models.
- [35] CURTO, J.W., & al. (s.d.). A comparative analysis of biodiesel and diesel emissions. <http://www.wpi.edu/academics/ugradstudies/project-learning.html>.

- [36] Perrin, J-L., 1992. Détermination de l'altération dans « Manuel des corps gras ». Ed. TEC & DOC, Lavoisier, Paris, vol.2, pp. 1198-1218. phenol removal using activated carbon from dates' stones. J. Hazard. Mater 10.1016/j.05.002;
- [37] Fomuso L. B. ; Akoh C. C., 2002. Lipase-catalyzed acidolysis of olive oil and caprylic acid
- [38] Rahmani M., 2007, Methodes D'évaluation De La St abilité Oxydative Des Lipides. Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II Département des Sciences Alimentaires et Nutritionnelles.
- [39] 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 Journal of Ethnopharmacology, vol.98, pp. 313- 317
- [40] 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, pp.1– 10.
- [41] Chaira N., Ferchichi A., Mrabet A., Sghairoun M. Chemical composition of the flesh and the pit of date palm fruit and radical scavenging activity of their extracts. 2007; 10: 2202-7
- [42] ISO 6320, (2000), Corps gras d'origines animale et végétale- détermination de l'indice de réfraction.
- [43] ISO 660, (1996), corps gras d'origines animale et végétale-détermination de l'indice d'acide et de l'acidité.
- [44] iso 3961, corps gras d'origines animal et végétale-détermination de l'indice d'iode
- [45] ISO 3596, (2000), corps gras d'origine animale et végétale –détermination de la teneur en matière insaponifiable –Méthode par extraction à l'oxyde diéthylique.
- [46] Bounaas.K.,2019

- [47] Roques Sophie, 2003, thèse « Développement d'un procédé de granulation en continu et contrôle en ligne par une méthode proche infrarouge d'une spécialité pharmaceutique » Université de Bordeaux
- [48] M. FEKHAR (2017) ; mémoire: Estimation d'un modèle de calibration multivariée appliquée au dosage de métabolites secondaires dans des produits naturels, Université BLIDA 1.
- [49]Pr.Y.Daghbouche (2019); cour : les trois principales étapes de l'étalonnage monovarié, master des produits naturels, université de blida Saad Dahleb.
- [50] Youccif e,A.k.,Benjamin ,N.D., Kado,A.,Alddin,S.M.,Ali,S.M.,1996 .Chemical Composition of four Iraqi Date Cultivars.Date Palm Journal,1(2),285-297
- [51] MEGHNI R., 2005- Elaboration de farine et de nectar à partir des dattes de faible valeur marchande Journées d'étude sur la transformation des Produits du palmier dattier. 6-7 Décembre. Biskra
- [52] BOOIJ I., PIOMBO G., RISTERUCCI J. M., COUPE M., THOMAS D., FERRY M., 1992- Etude de la composition chimique de dates à différents stades de maturité pour la caractérisation variétale de divers cultivar de palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.). Journal of Fruits, vol. 47, N° 6, 667-677pp.
- [53]. BOUSDIRA K., 2007- Contribution à la connaissance de la biodiversité du palmier dattier pour une meilleure gestion et une valorisation de la biomasse : caractérisation morphologique et biochimique des dattes de cultivars les plus connus de la région du Mزاب, classification et évaluation de la qualité. Thèse Mag. Dép.Technologies alimentaire. Uni. Boumerdès.123pp
- [54] Nabili, A., et al., Extraction and characterization of cellulose from date palm seeds (*Phoenix dactylifera* L.). 2016. 50: p. 1015-1023.
- [55] Alhaddad, F.A., et al., Occurrence and removal characteristics of phthalate esters from bottled drinking water using silver modified roasted date pits. 2021: p. 1-19.

- [56] Olowokere, J., et al., Extraction and characterization of oil from date palm (*Phoenix dactylifera*) seed. 2019: p. 1-9
- [57] Ali, M.A., et al., Extraction of date palm seed oil (*Phoenix dactylifera*) by Soxhlet apparatus. 2015. 8(3): p. 261
- [58] Lammari, N., et al., Poly (ethyl acrylate-co-methyl Methacrylate-co-trimethylammoniumethyl methacrylate chloride)(Eudragit RS100) Nanocapsules as Nanovector Carriers for *Phoenix dactylifera* L. Seeds Oil: a Versatile Antidiabetic Agent. 2020. 21(11): p. 4442-4456.
- [59] Man, Y.C., W. Ammawath, and M.J.F.C. Mirghani, Determining α -tocopherol in refined bleached and deodorized palm olein by Fourier transform infrared spectroscopy. 2005. 90(1-2): p. 323-327.
- [60] Naghibzadeh, M., et al., An insight into the interactions between-tocopherol and chitosan in ultrasound-prepared nanoparticles. 2010. 2010
- [61] Godin, L., Théorie des Ajouts dosés, in 2ème année BTS Bioanalyses et Contrôles. E.T.S.L. - 95, rue du Dessous des Berges - 75013 PARIS. p. 7.
- [62] David L. Zellmer, P.D., Standard Addition. California State University, Fresno. p. 4.
- [63] Overview, Méthode des ajouts dosés. Laboratoire du Dr Paul Bower - Purdue University. <https://www.jove.com/v/10201/mthode-des-ajouts-doss?language=French> .
- [64] Swiglo AG, Sikorska E (2004) J Chromatogr A 1048:195
Rapid Determination of α -Tocopherol in Vegetable Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy.
- [65] Allam MA, Hamed SF (2007) J Appl Sci Res 3:102
- [66]] Benmehdi El khadem et Mebarki Ahmed, (2018/2019), Valorisation des noyaux de dattes par production de bioénergie dans la région d'Adrar. Mémoire de master. Université d'Adrar, p 8-