

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE-UNIVERSITE BLIDA 1



Faculté des sciences
Département de chimie
Mémoire présenté par :
OUMEDDI Nesrine
LEMDANI Zohra

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : chimie des produits naturels

Filière : sciences de la matière

Domaine : chimie

Thème

**Etude de simulation par spectroscopie IRTF pour le contrôle de
qualité d'échantillons d'huile de noyaux de dattes**

Soutenu publiquement le 27 septembre 2020 devant le jury composé de :

Mme Y. DAGHBOUCHE	Pr	USDB1	Présidente
Mr S. SABOUR	Dr	USDB1	Examineur
Mme R. ZIANE	MAA	USDB1	Promotrice

Année universitaire 2019/2020

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu, le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Nous tenons à remercier vivement notre promotrice : 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 Mlle-K. BOUNASS pour sa gentillesse, sa patience et sa disponibilité, à qui j'exprime ici mon profond respect.....Merci.

Nous tenons également à remercier toute l'équipe de l'infrarouge : Pr Y .Deghbouche. Dr N.Bouzidi. Mlle. N.Bensamene, et Mr.Fekhar

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.

DEDICACES

*J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail
A celle qui a attendue avec patience les fruits de sa bonne
éducation, à celle qui m'a tout donné, qui a toujours été là
pour moi, à celle qui tient le paradis sous ses pieds, à mon ange
gardien, « ma mère » que Dieu lui donne santé et longue vie.*

*A celui qui a sacrifié toute sa vie pour me guider et
m'encourager avec ses précieux conseils et son soutien tout au
long de mes études : Mon Père*

*A ceux, avec qui j'ai partagé mon enfance, ma chère sœur
SABRINE et Mon frère : MONCIF. Que Dieu les garde pour
moi.*

*A ma chère tante, Merci pour les précieux conseils qu'elle n'a
cessé de me prodiguer.*

*A mes très chères cousins, cousines
« Naziha, Asma, Narimane, Ibtissem
, Amina, Halima, Selma, Ikram »,
A mes ami(e)s : Manel , Selma , Imen, Hiba, zahra, feriel
ahlem , achouak, amina, khadidja, flora,
A ma chère binôme Zohra et toute sa famille.*

Nesrine

DEDICACE

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 mon cher frère Mohamed et sa femme et mes chères sœurs Assia et Naima et leurs maris.

A mes chères neveux Houssaine Eddine, Iyad, Mohamed, Ayoub et Zakariya et ma nièce Nourhenna.

A toute ma famille.

A ma chère binôme Nesrine et toute mes amies.

*A toute la promotion Master2 chimie des produits naturels
2019/2020.*

Zohra

Table des matières

Résumés (Arabe, Anglais, Français)

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I.	Les huiles végétales	4
I.1.	Définition	4
I.2.	Composition des huiles végétales	4
I.3.	Caractéristiques des huiles végétales	4
I.3.1.	Les propriétés chimiques	4
I.3.1.1.	Indice d'acide	4
I.3.1.2.	Indice d'iode	4
I.3.1.3.	Indice de saponification	5
I.3.1.4.	Indice de peroxyde	5
I.3.1.5.	Indice d'ester	5
I.3.2.	Les propriétés physiques	5

I.3.2.1.	La densité	5
I.3.2.2.	L'indice de réfraction	5
I.3.2.3.	La viscosité	6
I.4.	Extraction des huiles végétales	6
I.4.1.	Extraction mécanique (par pression)	6
I.4.2.	Extraction chimique (à l'échelle laboratoire)	6
I.4.2.1.	Extraction à froid	6
I.4.2.2.	Extraction par solvant	6
I.5.	Valorisation et utilisation des huiles végétales	7
I.6.	Les fraudes par altération et adultération des huiles.....	7
I.6.1.	Les fraudes par altération	7
I.6.1.1.	Altération biologique	7
I.6.1.2.	Altération chimique	8
I.6.1.2.1.	Phénomène d'acidification (d'hydrolyse)	8
I.6.1.2.1.1.	Hydrolyse enzymatique	8
I.6.1.2.1.2.	Hydrolyse spontanée	8
I.6.1.2.2.	Phénomène d'oxydation	8
I.6.2.	Les fraudes par adultération	9
I.6.2.1.	Définition de l'adultération	9
I.6.2.2.	Les types des fraudes par adultération	9
I.6.	Propriétés des quelques huiles utilisées dans les fraudes	9

II.	Le palmier dattier (phoenix Dactylifera.L) et la datte	11
II.1.	Généralités sur le palmier dattier phoenix dactylifera.L	11
II.2.	Taxonomie	12
II.3.	Les dattes	12
II.3.1	Définition et description générale de la datte	12
II.3.2.	Les différentes variétés de dattes	13
III.	Le noyau de datte	14
III.1.	Définition et description du noyau de datte	14
III.2.	Caractéristiques physicochimiques du noyau de datte	14
III.2.1.	Caractéristiques physiques du noyau de datte	14
III.2.2.	Composition chimique du noyau de datte	14
III.2.2.1.	Composition en matières protéiques	14
III.2.2.2.	Composition en matières grasses	14
III.2.2.3.	Teneur en sucres	15
III.2.2.4.	Teneur en cendres	15
III.2.2.5.	Teneur en fibre	15
III.2.2.6.	Teneur en eau	15
III.2.2.7.	Contenu minéral	15
III.3.	Utilisation des noyaux de dattes	15
IV.	L'huile de noyaux de dattes	16
IV.1	Caractéristiques organoleptiques de l'huile noyaux de datte(HND)	16

IV.1.1.	La viscosité	16
IV.1.2.	La couleur et l'odeur	16
IV.2.	Caractéristiques physiques de l'HND	16
IV.3.	Composition chimique de l'HND	17
IV.3.1.	Composition en acide gras	17
IV.3.2.	Composition en antioxydants naturels	18
IV.3.2.1.	Les polyphénols	18
IV.3.2.2.	Les stérols	19
IV.3.2.3.	Les tocophérols	20
IV.4.	Action pharmacologique de l'huile de noyaux de dattes	22
IV.4.1.	Fonction Antioxydante	22
IV.4.2.	Fonction antiseptique	22
IV.5.	Domaine d'utilisation de l'huile de noyaux de dattes	22
IV.5.1.	Alimentaire	22
IV.5.2.	Cosmétique	22
IV.5.3.	Savonnerie	22
V.	Analyse de l'huile de noyaux de dattes	23
V.1.	Les analyses physicochimiques	23
V.1.1.	La teneur en eau (humidité)	23
V.1.2.	Indice de réfraction	23
V.1.3.	Indice d'acidité	23

V.1.4.	Indice de peroxyde	23
V.1.5.	Indice d'iode	23
V.1.6.	Pourcentage en insaponifiables	23
V.1.7.	Pourcentage en acide gras	23
V.1.8.	La densité	24
V.1.9.	La viscosité	24
V.2.	Analyse par spectroscopie infrarouge IR	25
V.2.1.	Définition	25
V.2.2.	Principe	25
V.2.3.	Spectrophotomètres Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	26
V.2.4.	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	27
V.2.4.1.	Méthode de calibration mono-variée	27
V.2.4.1.1.	Loi Beer-Lambert	27
V.2.4.1.2.	Les paramètres analytiques	28
V.2.4.1.2.1.	Coefficient de corrélation (R)	28
V.2.4.1.2.2.	Limite de détection (LD)	28
V.2.4.1.2.3.	Limite de Quantification (LQ)	28
V.2.4.1.2.4.	Coefficient de variance (CV) (Déviation standard relative)	29
V.2.4.1.2.5.	Domaine linéaire	29
V.2.4.1.2.6.	Domaine dynamique	29
V.2.4.2.	Calibration multivariée	29

V.2.4.2.1.	Définition de régression linéaire des moindres carrés partiels (PLS)	30
V.2.4.2.2.	Paramètres analytiques fournis par le logiciel	30
VI.	Les travaux antérieurs réalisés sur HND	31
Chapitre II : ETUDE DE SIMULATION		
I.	Echantillonnage d'huiles de noyaux de dattes	33
II	Définition du logiciel TQ ANALYST	33
	Les étapes de la création d'une méthode TQ analyst	
II.1.		34
III	Analyse d'huile de noyau de dattes par FTIR	35
IV.	Détermination de la teneur de l'huile de tournesol dans HND par La calibration mono-variée	36
IV.1.	Caractéristiques analytiques de l'huile de tournesol	37
IV.2.	Quantification de la calibration mono-variée de l'huile de tournesol avec l'extrait d'HND	38
V.	Construction d'un modèle de la calibration PLS	39
V.1.	La calibration	39
V.2.	La validation	40
V.3.	La prédiction interne et externe	40
V.4.	Résultats de PLS d'une matrice à 4 étalons (calibration et prédiction).....	41
V.5.	Résultats de prédiction interne et externe	46
V.6.	Résultats de calibration avec des spectres des échantillons commerciaux ...	47

Conclusion

Références bibliographiques

ملخص

لقد كان وباء كوفيد-19 المنتشر في جميع أنحاء العالم والذي لم تسلم منه الجزائر عقبة أمام تنفيذ الجزء التجريبي. للتغلب على هذا ، قررنا إجراء محاكاة. كان العمل المخطط له في البداية هو تحليل التركيب الفيزيائي والكيميائي لزيت نواة التمر وإجراء تحليل الأشعة تحت الحمراء للكشف عن الاحتيال المحتمل ؛ تأتي الزيوت المستخرجة من نوات التمر من أصناف جزائرية مختلفة.

الهدف من المحاكاة هو قبل كل شيء إتقان برنامج محلل OMNIC 9.0 TQ وتنفيذ وتطوير طريقة معايرة أحادية التنوع لزيت عباد الشمس ومتغيرات متعددة لتحديد الغش الموجود في زيت النواة.

محلل TQ هو برنامج احترافي يقدم مجموعة واسعة من التحليلات ، ويسمح بتنفيذ طرق التحليل المطورة من تطبيق التحليل الطيفي OMNIC 9.0.

لإنشاء نموذج معايرة أحادي المتغير ، تم إعداد سلسلة من المعايير والمعايرة متعددة المتغيرات ، ستة عشر عينة من زيت نواة التمر وزيت عباد الشمس وزيت الزيتون وزيت الفازلين يتم استخدامها بنسب مختلفة.

في عمل المحاكاة هذا ، سمحت لنا الخطوتان الأساسيتان وهما المعايرة أحادية المتغير والمعايرة متعددة المتغيرات بإتقان هذه الأدوات من أجل تحديد المعلمات التحليلية لـ HND والمواد المغشوشة وهي زيت عباد الشمس على التوالي. وزيت الزيتون وزيت الفازلين.

تشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى أن نموذج PLS مناسب للتحديد المتزامن للتحليلات الأربعة من خلال توفير معامل ارتباط بين 0.0216 و 0.9997 وأخطاء تحليلية RMSEP و RMSEC أقل من 0.5.

الكلمات المفتاحية: المحاكاة، مواد مغشوشة، OMNIC، محلل TQ ، المعايرة متعددة المتغيرات و أحادية المتغير، زيت عباد الشمس ، HND، زيت نواة التمر ، زيت الزيتون ، زيت الفازلين، PLS

Résumé

La pandémie du covid-19 qui sévit à travers le monde et qui n'a pas épargné l'Algérie a été un obstacle quant à la réalisation de la partie expérimentale. Pour pallier à cela, nous avons décidé de procéder à une simulation. Le travail planifié initialement était d'analyser la composition physico-chimique de l'huile de noyaux de dattes et de procéder à son analyse par infrarouge afin de détecter d'éventuelles fraudes ; les huiles, extraites de noyaux de dattes, proviennent de différentes variétés algériennes.

L'objectif de la simulation est surtout de maîtriser le logiciel TQ analyst d'OMNIC 9.0 et de réaliser et de développer une méthode de calibration mono-variée de l'huile de tournesol et multivariée pour la détermination des adultérations présentes dans l'huile de noyau de dattes.

TQ analyst est un logiciel professionnel qui présente une large gamme d'analyses, il permet l'exécution de méthodes d'analyses développées à partir d'une application d'analyse spectrale de l'OMNIC 9.0.

Pour établir le modèle de calibration mono-variée, une série d'étalonnages est préparée et pour la calibration multivariable, seize mélanges d'échantillons d'huile de noyaux de dattes, huile de tournesol, huile d'olive et huile de vaseline dans des proportions différentes sont utilisées.

Dans ce travail de simulation, les deux étapes essentielles qui sont la calibration mono-variée et la calibration multi-variée, nous ont permis de maîtriser ces outils afin de déterminer respectivement les paramètres analytiques de l'HND et les teneurs en adultérant qui sont l'huile de tournesol, l'huile d'olive et l'huile de vaseline.

Les résultats obtenus indiquent que le modèle PLS est adéquat pour la détermination simultanée des quatre analytes en fournissant un coefficient de corrélation compris entre 0.0216 et 0.9997 et des erreurs analytiques RMSEP et RMSEC inférieure à 0.5.

Mots clés : Simulation, adultérant, OMNIC, TQ analyst, Calibration multivariée et monovariée, H.Tournesol, HND, H.Olive , H.Vaseline , PLS

Abstract

The covid-19 pandemic that is raging across the world and which has not spared Algeria has been an obstacle to carrying out the experimental part. To overcome this, we decided to carry out a simulation. The work initially planned was to analyze the physicochemical composition of date stone oil and to carry out its infrared analysis in order to detect possible fraud ; the oils, extracted from date stones, come from different Algerian varieties.

The objective of the simulation is above all to master the OMNIC 9.0 TQ analyst software and to carry out and develop a mono-varied calibration method for sunflower oil and multivariate for the determination of adulterations present in kernel oil. of dates.

TQ analyst is professional software that offers a wide range of analyzes, it allows the execution of analysis methods developed from an OMNIC 9.0 spectral analysis application.

To establish the mono-variate calibration model, a series of calibrations are prepared and for multivariate calibration, sixteen sample mixtures of date kernel oil, sunflower oil, olive oil and petrolatum oil in different proportions are used.

In this simulation work, the two essential steps which are the monovariate calibration and the multivariate calibration, allowed us to master these tools in order to respectively determine the analytical parameters of the HND and the adulterant contents which are sunflower oil. , olive oil and petrolatum oil.

The results obtained indicate that the PLS model is adequate for the simultaneous determination of the four analytes by providing a correlation coefficient between 0.0216 and 0.9997 and RMSEP and RMSEC analytical errors less than 0.5.

Key words: Simulation, adulterant, OMNIC, TQ analyst, Multivariate and monovariate calibration, H. Sunflower, HND, H. Olive, H. Vaseline, PLS

Liste des figures

Figure I.1 :	Présentation morphologique de la datte.....	13
Figure I.2 :	Noyau de datte de palmier dattier.....	14
Figure I.3 :	Structure chimique de quelques polyphénols de l'HND.....	19
Figure I.4 :	Structure chimique de quelques stérols de l'HND.....	20
Figure I.5 :	Structure de (α , γ , β) tocophérol de l'HND.....	21
Figure I.6 :	Schéma d'un spectrophotomètre IR à transformée de Fourier.....	26
Figure II.7:	Fenêtre de logiciel TQ analyst d'OMNIC.....	34
Figure II.8:	Speçtre IFTR d'HND.....	36
Figure II.9:	Speçtres IRTF de l'huile de tournesol, pour un domaine de concentration compris entre 0.25-5 ml.ml ⁻¹	37

Liste des tableaux

Tableau I.1 :	Les paramètres physico-chimiques d'huile de Tournesol, d'Olive, de palme et huile de colza	10
Tableau I.2 :	les paramètres physico-chimiques de l'huile minéral (huile de vaseline) Utilisé dans certains produits cosmétiques à base d'huile	11
Tableau I.3 :	Valeur moyenne de quelques indices physiques de HND.....	16
Tableau I.4 :	Composition en acide gras de différentes variétés de l'HND.....	17
Tableau I.5 :	Principaux constituants en composés phénoliques de l'HND en %.....	18
Tableau I.6 :	Principaux constituants des stérols de l'HND en %	20
Tableau I.7 :	Principaux constituants en tocophérols de l'HND en %	21
Tableau I.8 :	Teneurs des paramètres physicochimiques de l'HND	24
Tableau I.9 :	Longueur d'onde et fréquence de la région IR	25
Tableau I.10 :	Méthode d'extraction et d'analyse d'HND	32
Tableau II.11 :	Echantillonnage d'huile de noyaux des dattes	33
Tableau II.12 :	Caractéristiques analytiques de l'huile de tournesol dans un domaine de 0.25-5 mg.ml ⁻¹	38
Tableau II.13 :	Composition des solutions étalons (matrice de calibration)	39
Tableau II.14 :	Composition des mélanges synthétiques (matrice de validation)	40
Tableau II.15 :	Les valeurs des échantillons de prédiction	40
Tableau II.16 :	Résultats des meilleurs modèles de PLS pour la détermination de l' Huile de Tournesol	42

Tableau II.17 :	Résultats des meilleurs modèles de PLS pour la détermination de HND	43
Tableau II.18 :	Résultats des meilleurs modèles de PLS pour la détermination de l' Huile d'Olive	44
Tableau II.19 :	Résultats des meilleurs modèles de PLS pour la détermination de l' Huile de Vaseline	45
Tableau II.20 :	Résumé des paramètres optimums des modèles PLS optimisés pour la détermination de l'adultération dans HND	46
Tableau II.21 :	Résultats de Prédiction interne et externe des adultérant (H.Tournesol, H.Olive, H.Vaseline) Analyse par IRTF en utilisant la calibration PLS	47
Tableau II.22 :	Résultats de calibration TARGET des spectres des échantillons commerciaux.....	47

Liste des abréviations

CG : chromatographie en phase gazeuse

LC : la chromatographie en phase liquide

CCM : la chromatographie sur couche mince

HPTLC : la chromatographie à haute performance

IR : infra rouge

% : pourcentage

AG : acide gras

CG : corps gras

AGS : acide gras saturé

AGI : acide gras insaturé

BHA : hydroxynisol butyle

BHT : hydroxy toluène butyle

HND : huile de noyaux de dattes

H : Huile

LD : Limite de détection

LQ : Limite de Quantification

CV : Coefficient de Variance (déviation standard relative)

R : Coefficient de corrélation

PLS : « Partial least square » régression aux moindres carrés partiels

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

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

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

INTRODUCTION

La phoeniciculture est le pivot central autour duquel s'articule la vie dans les régions sahariennes. Elle revêt une grande importance socioéconomique et environnementale dans de nombreux pays [1]. Le palmier dattier (*phoenix dactylifera* L.) est la plus importante culture des zones arides et semi-arides. C'est un grand intérêt en raison de sa productivité élevée, de la qualité nutritive de ses fruits, très recherchés et de ses facultés d'adaptation aux régions sahariennes.

L'Algérie est classée parmi les principaux pays producteurs de dattes (4eme rang mondial avec 14% de la production mondiale) [2].

Les sous-produits du palmier dattier (Phoenix dactyliferal) (feuilles, tronc, noyaux, pédicelles...ect) ont diverses utilisations dans les régions sahariennes. Les noyaux de dattes, en particulier, sont destinés à l'alimentation du bétail quand ils ne sont pas carrément jetés.

De nombreux travaux de recherche sont consacrés à la valorisation des noyaux de dattes sous différentes formes : charbon actif [3-4], supplément en alimentation du bétail [5], préparation de l'acide citrique et de protéines [6], en médecine traditionnelle [7] et en cosmétique [8].

L'huile extraite des noyaux des dattes est très riche en nutriments tels que acides gras, vitamine E, tocophérol, stérol..., elle est utilisée dans différents domaines : alimentaire, cosmétique, savonnerie. Cette huile est connue pour son activité biologique (antioxydante et antiseptique) et pour son aspect cosmétologique. Ces propriétés ont attiré l'attention des consommateurs, ce qui a augmenté la demande de ce produit surtout dans le domaine cosmétique et ceci a permis également des pratiques frauduleuses dangereuses pour la santé des consommateurs.

La fraude est devenue un phénomène d'une grande ampleur dans le secteur industriel et de la commercialisation de produits modifiés, pour accroître les revenus.

Les méthodes d'adultération peuvent dégrader la qualité des produits naturels et avoir des effets délétères sur sa consommation. Par conséquent, l'authentification, qui est définie pour les produits naturels comme étant exempte d'adultération au sens de l'absence de corps étrangers, constitue un enjeu important pour la protection des consommateurs, y compris pour le contrôle de qualité des productions et est essentielle pour éviter une

concurrence déloyale susceptible de déstabiliser le marché et perturber les économies des pays producteurs[9].

Différentes techniques ont été utilisées pour la détermination de l'adultération des produits commerciaux, certaines d'entre elles sont recommandées par les pharmacopées et les réglementations telles que les analyses physicochimiques et l'examen organoleptique, d'autre sont basées sur l'utilisation de techniques instrumentales (CG- LC- CCM- HPLC...). Cependant, toutes les techniques susmentionnées sont longues et coûteuses pour identifier la falsification des produits naturels.

Pour les raisons susmentionnées, cette étude propose l'utilisation de l'analyse physicochimique et l'analyse infrarouge pour le contrôle de qualité de l'huile de noyaux de dattes commerciale.

Le but de ce travail est de tenter de développer une méthode d'analyse simple et rapide par spectroscopie IRTF, pour le contrôle de la conformité et de la qualité de l'huile de noyau de dattes commercialisée au niveau du marché national.

Mais, en raison des conditions de confinement et de santé publique actuelles qui nous ont empêchés de réaliser la partie expérimentale afin d'atteindre le but mentionné ci-dessus, on a décidé de faire un travail de simulation, qu'on a réalisé en utilisant le logiciel TQ analyst de l'OMNIC 9.0, qui est un outil informatique intégré dans le spectrophotomètre IRTF qui a la capacité de développer une calibration mono-variée et une calibration multi-variée PLS.

La calibration monovariante est la méthode de mesure la plus usuelle et la plus utilisée, son principe théorique est simple à comprendre mais elle nécessite un temps très important pour la validation afin d'atteindre l'information chimique recherchée.

En parallèle, l'apparition de la nouvelle méthode de calibration multivariante a facilité l'exploitation et l'obtention de différents paramètres analytiques de validation en un temps très rapide. La méthode de calibration multivariante la plus utilisée pour le traitement des données spectroscopiques IRTF est la régression des moindres carrés partiels (PLS). Le but de ces deux calibrations est la détermination simultanée d'analytes dans des matrices complexes. Des données spectrales sont exploitées et deux analyses ont été faites :

- Analyse quantitative de l'acide gallique (calibration mono-variante)
- Quantification de quatre huiles (calibration multi-variante, PLS)

L'objectif de ce travail est surtout de maîtriser le logiciel OMNIC ainsi que ses différentes applications puis exploiter des spectres IRTF pour faire la calibration mono-variée et la calibration multivariée pour la détermination simultanée des adultérations dans l'huile de noyaux de dattes.

Le contenu de ce mémoire s'organise en deux chapitres et la conclusion :

- Le premier chapitre présente une partie théorique générale sur les huiles végétales, les dattes et huile de noyau de dattes.
- Le deuxième chapitre comporte la simulation qui a pour objet, d'une part de développer un modèle de calibration mono-variée de l'acide gallique et multi-variée pour la détermination simultanée des adultérant.
- Enfin le troisième point, une conclusion générale qui s'impose, elle résume les principaux résultats obtenus pour la calibration mono-variée de l'acide gallique et la calibration multi-variée des quatre huiles choisies.

CHAPITRE I :
SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE

I. les huiles végétales

I.1. Définition

En général, le mot « huile » se rapporte aux triglycérides qui se trouvent dans leur état liquide à température ambiante.

Les huiles végétales sont des composés organiques non-volatiles, hydrophobes et parfois amphiphiles. Elles sont insolubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques non-polaires [10].

Les substances à partir desquelles sont produites les huiles sont soit des graines ou des noyaux soit des fruits. En fait, toutes les graines, tous les fruits et tous les noyaux contiennent de l'huile, mais seuls sont appelés oléagineux ceux qui servent à produire industriellement de l'huile et qui sont cultivés dans ce but [11].

I.2. Composition des huiles végétales

Les huiles végétales sont composées d'une grande variété de constituants et leurs compositions chimiques sont représentées par des fractions appelées fractions saponifiables (98-99%) et insaponifiables (1-2%).

Les triglycérides sont largement majoritaires et représentent au moins 95% du poids des huiles brutes et 98% du poids des huiles raffinées. D'autres constituants naturellement présents en plus faible quantité, sont dits constituants mineurs (1 à 5%) et regroupent des composés dont les structures varient tels que les phospholipides (0.1-0.2%), les stérols, les tocophérols (vitamine E) et quelques substances anti-nutritives [12].

I.3. Caractéristiques des huiles végétales

I.3.1. Propriétés chimiques

I.3.1.1. Indice d'acide

L'indice d'acide d'un corps gras est la quantité de potasse exprimée en milligramme nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans un gramme de corps gras et qui permet d'évaluer la quantité d'acides libres [13].

I.3.1.2. Indice d'iode

Dans toute l'analyse des graisses, c'est l'indice d'iode qui représente la constante la plus utile, il exprime le degré d'insaturation d'un corps gras, permet de porter un premier

jugement sur l'aptitude à la combustion de l'huile : plus l'indice est élevé, plus la combustion peut poser des problèmes [14,15].

I.3.1.3. Indice de saponification

L'indice de saponification correspond au nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour saponifier les acides gras contenus dans un gramme de matière grasse. Cette valeur est d'autant plus élevée que les acides gras sont de faible poids moléculaire [16].

Cet indice est d'autant plus élevé que les glycérides sont formés d'acides gras de faible poids moléculaire. Il dépend de la teneur en insaponifiable, en acides gras libres et de la proportion de mono-, di- et triglycérides [17].

I.3.1.4. Indice de peroxyde

L'indice de peroxyde est une mesure permettant d'estimer la quantité de peroxydes présents dans une matière grasse. Les peroxydes sont des constituants caractéristiques de l'oxydation des acides gras insaturés, ils sont déterminés en se basant sur leur propriété de libérer l'iode de l'iodure de potassium dans les milieux acides [16].

I.3.1.5. Indice d'ester

L'indice d'ester est la masse en milligramme de potasse nécessaire à la saponification des esters contenus dans un gramme de corps gras.

L'indice d'ester n'est pas mesurable mais calculé à partir de l'indice d'acide (IA) et l'indice de saponification (IS) [18].

I.3.2. Propriétés physiques

I.3.2.1. Densité

La densité est le rapport de masse d'un certain volume d'huile par la masse du même volume d'eau distillée.

I.3.2.2. Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'une huile est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée passant de l'air dans l'huile maintenue à température constante [16].

I.3.2.3. Viscosité

La viscosité des acides gras et des triglycérides est liée à leurs structures (longueur de la chaîne et saturation). Elle augmente avec le poids moléculaire et diminue avec l'augmentation du nombre d'insaturation (doubles liaisons) et de la température.

I.4. Extraction des huiles végétales

La première étape de l'extraction proprement dite consiste à nettoyer et à décortiquer les graines oléagineuses (soja, maïs, arachides, graines de tournesol, amandes, noisettes). On procède ensuite au broyage pour améliorer le rendement de l'extraction surtout quand il s'agit de tissus rigides. Tout procédé d'extraction est basé sur la différence de solubilité des substances d'un mélange dans un solvant. Il existe deux procédés d'extraction :

I.4.1. Extraction mécanique (par pression)

C'est la méthode la plus couramment employée. Elle fait intervenir des presses mécaniques. Par ce procédé, on obtient une huile pure dénuée de toute substance étrangère et ayant conservé les qualités diététiques de la graine. Par contre, ce procédé ne retire pas l'entièreté de l'huile des graines [19].

I.4.2. Extraction chimique (à l'échelle du laboratoire)

Plusieurs techniques d'extraction des huiles végétales existent telles que :

I.4.2.1. Extraction à froid

Il s'agit d'une méthode d'extraction de l'huile de la matière première sans chauffage. Dans la démarche, la graine ou une partie de la plante sont pressées à froid afin d'avoir une huile vierge de haute qualité. C'est la seule méthode qui garantit la pureté et la conservation de l'huile extraite [17].

I.4.2.2. Extraction par solvant

Les huiles végétales peuvent aussi être obtenues par la méthode d'extraction par solvant. Ici, on fait appel à des solvants organiques apolaires. Le solvant, le plus utilisé, est l'hexane.

Le rôle principal du solvant est de dégraisser les résidus des graines broyées, puis on passe par la distillation afin d'éliminer entièrement le solvant pour disposer de l'huile végétale. On peut obtenir plus d'huile végétale par rapport aux autres méthodes d'extractions mais

elle est beaucoup moins saine à cause de la présence de résidus du solvant dans l'huile [19].

I.5. Valorisation et utilisation des huiles végétales

Seul un tiers de la production mondiale des corps gras est destiné à un usage industriel. Les deux tiers de la production sont en effet destinés à l'alimentation. Parmi les multiples usages industriels des corps gras, on peut citer la fabrication des savons et cosmétiques, des acides gras, etc [20].

Comme domaines d'application, on peut citer ;

1. l'alimentation (friture et assaisonnement) ;
2. cosmétique (savon et détergent) ;
3. pharmaceutique (produit de beauté et de crème),
4. énergétique (production d'électricité et de biocarburant).

I.6. Fraudes par altération et adultération des huiles

I.6.1. Fraudes par altération

Les huiles végétales sont des sources d'énergie, d'acides gras essentiels, d'antioxydants et de vitamines liposolubles. Elles permettent de lutter contre la malnutrition et le vieillissement cellulaire. Les mauvaises conditions d'extraction, de raffinage, de conservation et de stockage peuvent altérer l'identité et la qualité de ces produits [21].

Ces altérations peuvent causer des pertes considérables tant sur le plan alimentaire que sur le plan économique.

Ainsi les deux altérations pouvant se produire pendant le stockage d'une huile à savoir l'acidification et le rancissement par oxydation entraînent l'altération de la flaveur. On distingue généralement :

I.6.1.1. Altération biologique

Des micro-organismes sont généralement introduits par l'atmosphère ambiante, par l'appareillage de traitement non stérilisé, les emballages, les insectes et par le contact humain.

L'action de ces micro-organismes a pratiquement pour résultat la formation d'enzymes génératrices d'acides gras, de produits d'oxydation, d'aldéhydes et de cétones ; ce qui se

traduit par des modifications d'apparence, de texture, de saveur et aussi par l'apparition de produits toxiques [22].

I.6.1.2. Altération chimique

I.6.1.2.1. Phénomène d'acidification (d'hydrolyse)

En présence de lipases, les lipides sont susceptibles de s'hydrolyser en glycérols et en acides gras libres. Il existe deux types d'hydrolyse :

I.6.1.2.1.1. Hydrolyse enzymatique

Cette réaction se déroule seulement dans les huiles brutes, au cours du stockage et du transport de la matière première. Les enzymes responsables de cette hydrolyse sont les lipases.

I.6.1.2.1.2. Hydrolyse spontanée

Elle a lieu au cours du stockage et du traitement thermique des huiles, elle est favorisée par la présence des acides gras libres et du taux d'humidité.

Cette hydrolyse s'accompagne par une oxydation (les acides gras libres s'oxydent 10 fois plus vite que les triglycérides) [22].

I.6.1.2.2. Phénomène d'oxydation

C'est l'ensemble des transformations que peuvent subir les matières grasses et leurs dérivés sous l'action de l'oxygène ou par un oxydant chimique. On distingue :

❖ **L'oxydation chimique**

C'est une réaction qui se fait par un oxydant puissant tel que le permanganate de potassium (KMnO_4). Cette oxydation a lieu au cours du traitement et durant la conservation des huiles.

❖ **L'oxydation par l'oxygène de l'air**

Les principaux substrats de cette oxydation sont les acides gras insaturés qui s'oxydent plus vite à l'état libre. Cette réaction dite réaction d'autocatalyse des huiles et des graisses a une vitesse qui peut être augmentée sous l'action de la lumière, et la température [22].

I.6.2. Fraudes par adultérations**I.6.2.1. Définition de l'adultération**

L'adultération est une pratique frauduleuse. Il s'agit de dégrader une substance pure et active en y mêlant une ou plusieurs substances étrangères de moindre qualité. Nous proposons ici comme définition de l'adultération des huiles, les pratiques consistant à altérer délibérément la qualité des huiles par l'ajout de substances de moindre valeur ou mélange des huiles [22].

I.6.2.2. Types des fraudes par adultération

- Une falsification peut consister à introduire des huiles végétales de moindre coût telles que l'huile de tournesol, huile de colza, et huile d'olive.
- huiles minérales : Huiles d'origine minérale comme la vaseline
- Solvant de parfumerie (matière aromatique)

I.7. Les propriétés des quelques huiles utilisés dans les fraudes

Dans les huiles végétales la fraude la plus rencontrée est l'adultération caractérisée par l'ajout d' huiles végétales raffinées issues d'autres graines ou noix oléagineuses, et qui coûtent moins cher (huile de tournesol, huile d'olive, huile de palme qui est interdite en Europe pour sa toxicité avérée) puisqu'ils ont des propriétés proches et similaires, ou des huiles d'origine minérale (huile de vaseline utilisée pour les fraudes rencontrées en cosmétologie), et cela pour augmenter le volume d'huile et les revenus.

Tableau I.1 : les paramètres physico-chimiques d'huile de Tournesol, d'Olive, de palme et huile de colza [23][24].

	Huile de Tournesol	Huile d'Olive	Huile de Palme	Huile de Colza
Densité relative (20 °C/eau à 20°C)	0.918-0.923	0.910-0.916	0.891-0.899	0.910-0.920
Indice de réfraction	1.461-1.468	1.467-1.470	1.454-1.456	1.465-1.469
Indice de saponification (mg KOH/g d'huile)	188-194	154-196	190-209	168-181
Indice d'iode	118-141	75-94	50-55	94-120
Insaponifiables (g/kg)	≤15	15	≤12	≤20
Indice d'acide (mg KOH/g d'huile)	4	3.3	10	4
Indice de peroxyde (milliéquivalents d'oxygène actif/kg d'huile)	15	≤ 20 - ≤15	15	15

Tableau I.2 : les paramètres physico-chimiques de l’huile minéral (huile de vaseline)
Utilisé dans certains produits cosmétiques à base d’huile [25].

Propriétés physico-chimiques		Huile minérale (vaseline)
Aspect		Liquide huileux
Couleur		Incolore
Odeur		Sans odeur
Gout		Inspide
Solubilité dans	Eau	Insoluble
	Ethanol	Peu soluble
	Hydrocarbures	Miscible
Densité		0.827-0.890
Viscosité (mPa.s)		110 à 230

II. Le palmier dattier *Phoenix dactylifera* L. et la datte

II.1. Généralités sur le palmier dattier *Phoenix dactylifera* L.

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L) provient du mot « Phoenix » qui signifie dattier chez les phéniciens et *dactylifera* L. dérive du terme grec « dactylos » signifiant doigt, allusion faite au fruit [26]. C’est une espèce dioïque, monocotylédone, appartenant à la famille des arecaceae qui compte environ 235 genres et 4000 espèces [27]. Le palmier est une composante essentielle de l’écosystème oasien [28], grâce à sa remarquable adaptation aux conditions climatiques, la haute valeur nutritive de ses fruits, les multiples utilisations de ses produits [29] et sa morphologie favorisant d’autres cultures sous-ajacentes [30]. Comme toutes les espèces du genre *Phoenix*, il existe arbres mâles appelés communément Dokkars ou pollinisateurs et des arbres femelles Nakhla [31].

C’est une espèce arborescente connue pour son adaptation aux conditions climatiques trop sévères des régions chaudes et sèches [32].

En générale, les palmeraies algériennes sont localisées au nord-est du Sahara au niveau des oasis où les conditions hydriques et thermiques sont favorables [33].

Le palmier dattier commence à produire les fruits à un âge moyen de cinq ans et continue la production avec un taux de 400-600 kg/arbre/an pour plus de 60 ans [34].

II.2. Taxonomie

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) est une plante angiosperme monocotylédone, classé comme suite [35] :

Embranchement : Angiospermes

Classe : Monocotylédones

Groupe : Spadiciflores

Ordre : Palmales

Famille : Arecaceae (Palmaceae)

Tribu : Phoeniceae

Genre : Phoenix

Espèce : Phoenix dactylifera L

Le genre comporte au moins douze espèces, dont la plus commune est dactylifera L. et dont les fruits " dattes " font l'objet d'un commerce international important [36].

II.3. Les dattes

II.3.1. Définition et description générale de la datte :

Les dattes, fruit du palmier dattier constituent l'aliment de base pour les populations du désert, elle est une baie, de forme généralement allongée. Sa dimension très variable, de 2 à 8 cm de longueur et d'un poids de 2 à 8 grammes selon les variétés. Sa couleur va du blanc jaunâtre au noir en passant par ambre, rouge, brunes plus ou moins foncées. La datte contient une seule graine dite " noyau", elle est constituée de deux parties :

- Une partie non comestible, formée par la graine ou le noyau, ayant une consistance dure, il représente de 10 à 30% du poids de la datte.
- Une partie comestible, dite chaire ou pulpe est constituée d' :
 - 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 réduite à une membrane parcheminée entourant le noyau [37].

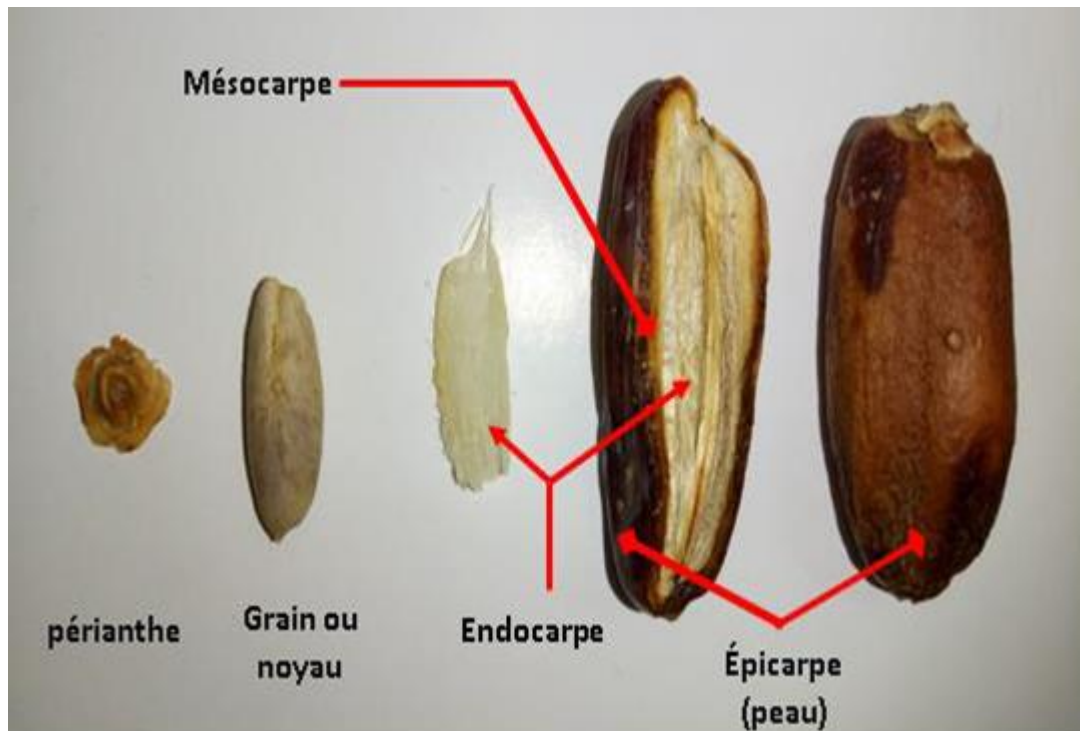


Figure I.1 : Présentation morphologique de datte [38].

II.3.2. Les différentes variétés de dattes

Elles sont très nombreuses et se différencient par leurs saveurs, consistances, formes, couleur, poids et dimensions [39].

En Algérie, il existe plus de 940 cultivars (genres) de dattes [40]. Les principales variétés cultivées sont :

- **Variété d'excellence**

Deglet-Nour, est une datte demi-molle, considérée comme étant la meilleure variété de datte du fait de son aspect, son onctuosité et sa saveur. A maturité, la datte est d'une couleur brune ambrée avec un épicarpe lisse légèrement plissé et brillant, le mésocarpe présentant une texture fine légèrement fibreuse.

- **Variétés communes**

Ces variétés sont de moindre importance économique par rapport à Deglet-Nour. Les plus répandues sont : Ghars, Degla-Beida et Mech-Degla.

III. Le noyau de datte

III.1. Définition et description de noyau de datte

Le noyau est entouré d'un endocarpe parcheminé : il est de forme allongée, plus ou moins volumineux, lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes ou ailettes, avec sillon ventral ; l'embryon est dorsal, sa consistance est dure et cornée [41].

Il possède un albumen (endosperme) dur et corné dont l'embryon dorsal est toujours très petit par rapport à l'albumen (2 à 3 mm) [42].

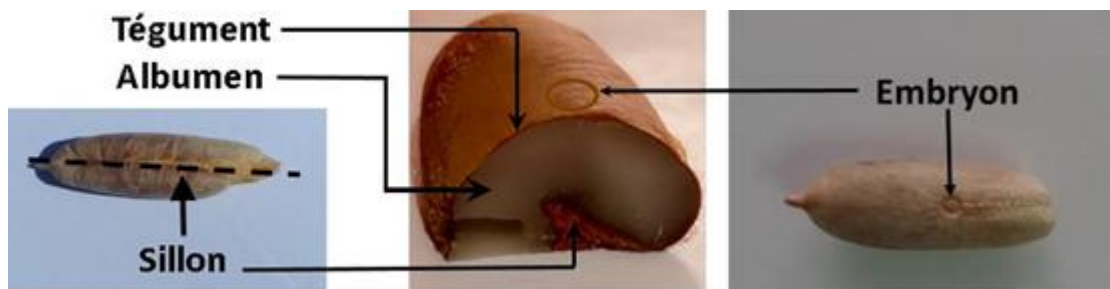


Figure I.2 : Noyau de dattes du palmier dattier [38].

III.2. Caractéristiques physico-chimiques du noyau de dattes

III.2.1. Caractéristiques physiques du noyau de datte

Une différence significative entre arbres a été relevée sur le diamètre, le poids, la longueur du noyau même si le palmier pris en compte provient d'une même exploitation [43]. Ces différences peuvent être induites par le type de pollen utilisé par les phoeniculteurs [44].

Les études effectuées ont montré que le poids du noyau de dattes algériennes (Ziban) peut varier d'un cultivar à un autre selon différents paramètres : poids : 0,6-1,69g, diamètre : 0,58-1 cm et longueur : 2,9 - 3,15 cm [43].

III.2.2. Composition chimique du noyau de datte

III.2.2.1. Composition en matières protéiques

Les noyaux de dattes des différentes variétés sont riches en protéines. Plusieurs études ont montré des teneurs allant de 2 à 7% [45-46].

III.2.2.2. Composition en matière grasse

Les noyaux de dattes sont très riches en matière grasse, ils contiennent des acides gras saturés et insaturés, à une très grande diversité. Leur teneur varie entre 5 à 13 %. [47-48].

III.2.2.3. Teneur en sucres

Les teneurs des sucres réducteurs et non réducteurs contenus dans les noyaux des dattes varient selon la variété dans les limites de 4,4 à 4,6 % [46-49].

III.2.2.4. Teneur en cendres

La teneur en cendres dans le noyau de quelques variétés de dattes est faible, elle varie 0,98 – 2,9 % [50].

III.2.2.5. Teneur en fibres

Le contenu des noyaux en fibres est plus important que celui des autres parties du fruit, ils ont un taux variant de 70 - 94 % [51].

III.2.2.6. Teneur en eau

La teneur en eau dans les noyaux de dattes varie entre 7 à 19% [52].

III.2.2.7. Contenu minéral

Les noyaux de dattes sont pauvres en matière minérale, ils renferment de petites quantités, entre 1,28 et 3,17 % [52].

L'analyse des éléments minéraux montre que le potassium est le plus abondant dans le noyau de datte suivi par le phosphore, le magnésium puis le calcium. Ce dernier avec le phosphore sont deux minéraux souvent en carence dans la nourriture. Le sodium vient en dernier. Alors que parmi les micro-éléments, le fer a la teneur la plus élevée suivi par le zinc [49-53].

III.3. Utilisation des noyaux de dattes

Les noyaux des dattes sont les déchets de beaucoup d'industries de transformation des dattes. Ces derniers montrent une large gamme de propriétés intéressantes leur conférant une possibilité d'utilisation dans différents domaines :

- Alimentation animale
- Fabrication de pain
- Fabrication de café décaféiné
- Fabrication de charbon actif
- Fabrication d'acide citrique et de protéines
- Extraction des polysaccharides

- Fabrication de différents produits cosmétiques comme : l’huile, les crèmes de soins, les savons, champoing, lotion, à base de son extrait.

IV. L’Huile de noyaux de dattes

IV.1. Caractéristiques organoleptiques de l’huile noyau de dattes (HND)

IV.1.1. Viscosité

Peu d’études sont consacrées aux caractères rhéologiques de l’huile de noyau de datte, certaines d’entre elles ont évalué que la viscosité des huiles de noyaux de deux variétés de dattes Deglet-Nour et Allig sont respectivement de : 20-40 mPa.s [53]. Cette dernière semble, en se référant à la littérature scientifique, légèrement plus faible que celle de l’huile d’olive (60 mPa. s).

IV.1.2. La couleur et l’odeur

L’huile extraite des noyaux de dattes est de couleur jaunâtre à verte pâle avec une odeur agréable [54]. Cette couleur est dûe à la présence des caroténoïdes [53].

Elle possède un touché très sec, très doux et très pénétrant en plus de son aspect liquide huileux fluide à température ambiante [55].

IV.2. Caractéristiques physiques de l’HND

Le tableau I.3, récapitule quelques indices physiques de l’HND des différentes variétés étudiées par plusieurs auteurs [8-56].

Tableau I.3 : valeurs moyennes de quelques indices physiques de HND

Les variétés Caractérisation physique	Dattes libyennes	Dattes Algérienne (variété : metch Dagla)
Indices d’iode (II)	54,8	55,47
Indice de saponification (IS)	207	-
Indice d’acide (IA)	1,75	1,42
Insaponifiable (%)	-	2,16

IV.3. Composition chimique de l’HND

IV.3.1. Composition en acide gras

Le pourcentage en matières grasses de l’huile de noyaux de dattes varie de 7 à 13% ce qui peut justifier sa valorisation [53-55-57]. Les acides gras de l’huile de noyaux de dattes se présentent sous deux formes : saturée et insaturée selon le type de noyaux.

L’étude algérienne effectuée au niveau de l’université de Blida-1- sur quatre variétés de dattes de la région de Biskra (Deglat-Nour, Degla baida, Mech Degla, Hamraya) a prouvé que la composition majoritaire de l’HND concerne les AGI et le tableau ci- dessous résume les différents composant de ces derniers [58].

Tableau I.4 : Composition en acides gras de différentes variétés de l’HND [58].

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

IV.3.2. Composition en antioxydants naturels

Des auteurs suggèrent d'exploiter l'huile de noyaux de dattes comme source assez riche en antioxydants naturels : polyphénols, stérols, tocophérols et caroténoïdes [59]. Selon ces derniers, ces substances ont une activité anti-oxydante supérieure à celle des antioxydants synthétiques (BHA, BHT).

IV.3.2.1. Les polyphénols

L'huile de noyaux de dattes est riche en composés phénoliques, sa composition en polyphénols dépend des conditions de stockage [59].

Tableau I.5 : Principaux constituants en composés phénoliques de l'HND en %.

Polyphénols	Composition
Hydroxytyrosol	6,94 – 10,22
Acide gallique	2,48 – 4,11
Acide protocatéchiques	4,26 – 9,62
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

Les structures chimiques de quelques composés polyphénoliques sont présentées dans la figure I-3.

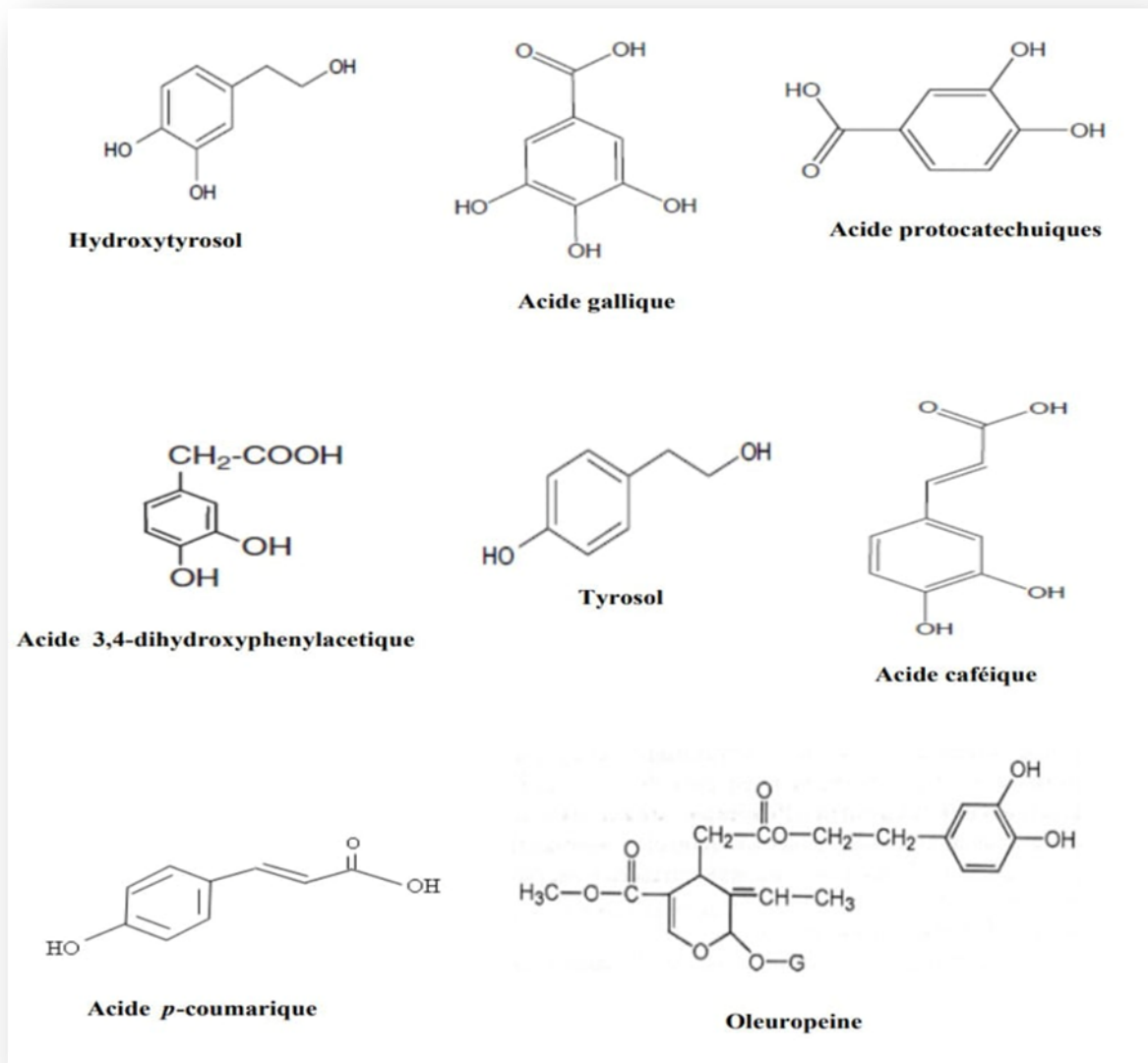


Figure I.3 : Structure chimique de quelques polyphénols de l’HND .

IV.3.2.2. Les stérols

Les quantités de stérols contenus dans l’huile de noyaux de dattes (3000 à 3500 mg/kg) sont plus élevées que celles de l’huile d’olive (1500 mg/kg) [47]. Dans l’huile d’olive, le B-sitostérol est majoritaire (75 à 87%) alors que dans l’huile de noyaux de dattes cette molécule est associée au campestérol (90%) [60].

Tableau I.6 : principaux constituants des stérols de HND en %.

Stérol	Concentration (%)
Cholestérol	0,58 – 0,96
Campestérol	9,10 – 10,19
Stigmastérol	2,29 – 2,42
β-sitostérol	78,66 – 83,31
D5-avenasterol	0,45 – 4,50
D5.2,4- stigmastadienol	0,23 – 0,41

La figure ci-dessous montre les structures chimiques de quelques composés stéroliques :

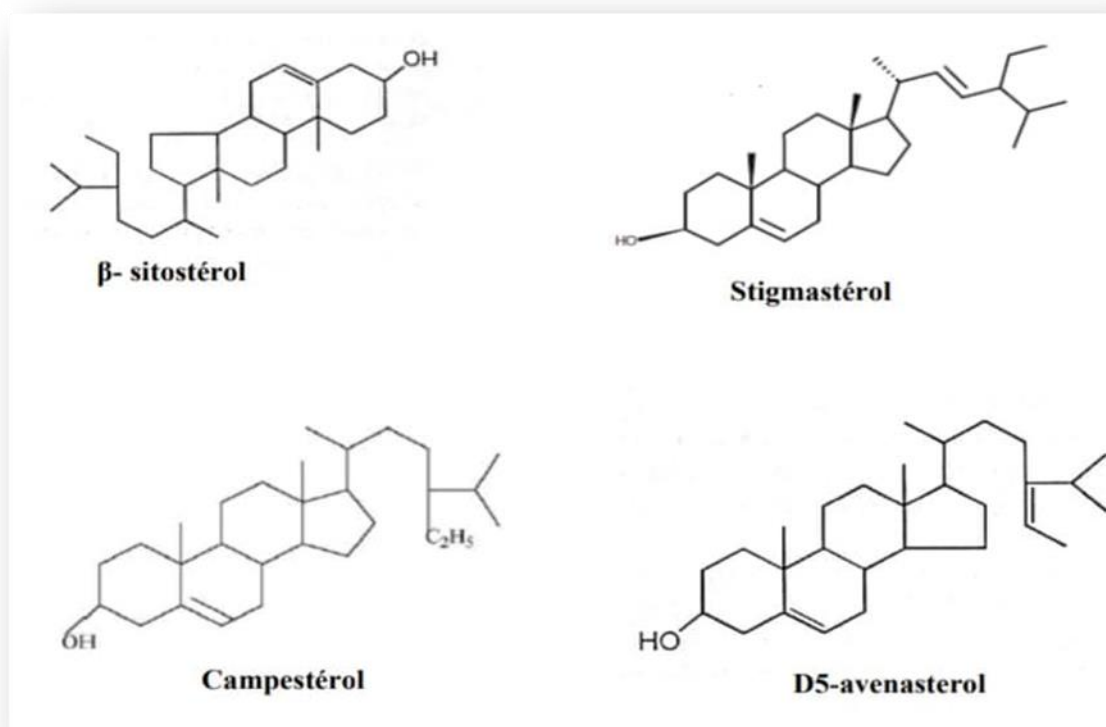


Figure I.4 : structure chimique de quelques stérols de l’HND.

IV.3.2.3 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 stéréo-isomères (γ et δ) sont présents à l'état de traces [59].

Tableau I.7 : principaux constituants en tocophérols de HND en % .

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

Les structures chimiques de quelques tocophérols sont présentées dans la figure suivante :

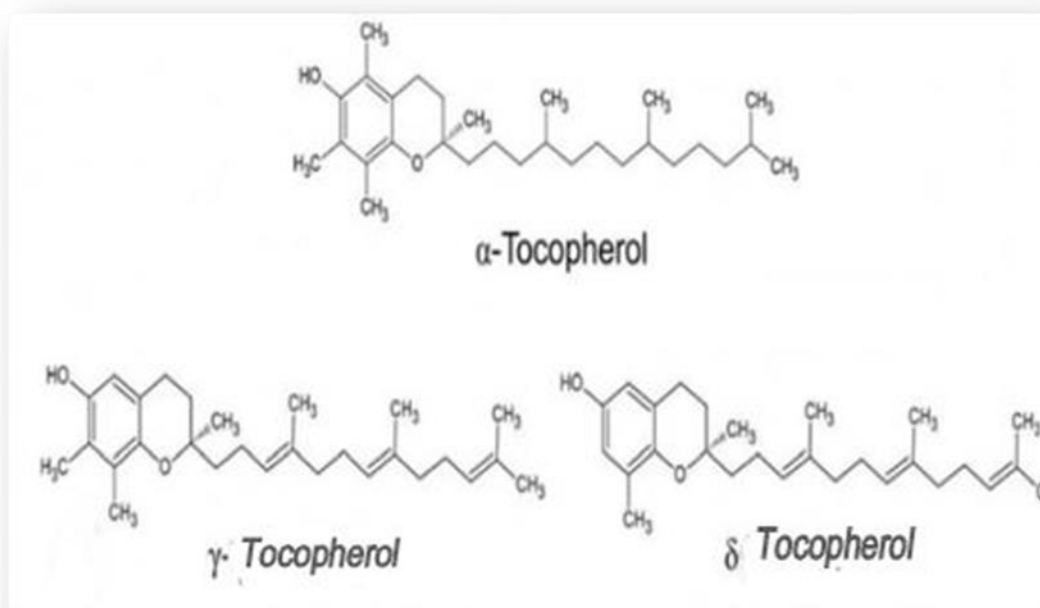


Figure I.5 : structure de (α , γ , δ) tocophérol de l'HND.

IV.4. Actions pharmacologiques de l'huile de noyaux de dattes**IV.4.1. Fonction antioxydante**

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), des stérols [46]. L'activité a été vérifiée in vitro et in vivo par plusieurs auteurs [12].

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 [61].

Les dérivés de l'hydroxytyrosol stimuleraient la production d'oxyde nitreux, médiateur de l'activité relaxante ayant aussi une action anti-thrombotique et anti-oxydante.

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 antioxydantes importantes.

IV.4.2. 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'hépto-toxicité [62].

IV.5. Domaine d'utilisation de l'huile de noyaux de dattes.**IV.5.1. Alimentaire**

- Elle est utilisée comme huile diététique de table ou de friture [62].
- 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 [51].

IV.5.2. 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 [41 – 49].
- Elle contribue à la protection de l'épiderme contre les effets néfastes des UV_A, UV_B du soleil [57].

- Elle protège contre les radicaux libres responsables du vieillissement cellulaire [57].

IV.5.3. Savonnerie

L'huile de noyaux de dattes contribue à améliorer le pouvoir moussant du savon par ses AG à courte chaîne (C_{12} et C_{14}) [57].

V. Analyse de l'huile de noyaux de dattes

V.1. Analyses physicochimiques

V.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 [63].

V.1.2. Indice de réfraction

On entend par indice de réfraction d'une substance 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 [64].

V.1.3. Indice d'acidité

L'acidité est le pourcentage d'acide gras libre dans la matière grasse (huile).

V.1.4. Indice de peroxyde

Sa détermination renseigne sur le degré d'oxydation de l'huile [65].

V.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 [66].

V.1.6. Pourcentage en insaponifiables

On appelle insaponifiable l'ensemble des constituants naturels ou accidentels, qui ne réagissent pas avec la soude ou la potasse pour donner des savons et qui après saponification restent solubles dans les solvants classiques des corps gras (hexane, éther de pétrole...) [66].

V.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.

V.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.

V.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 [67].

NB. Les travaux sur l'huile de noyaux de dattes sont très récents, ils 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 [68]. D'autres résultats figurent dans des travaux précédents : humidité, indice d'acidité, indice de peroxyde, viscosité [58].

Tableau I.8 : Teneurs des paramètres physicochimiques de l'HND [58-68-69].

Paramètres	Teneur
Humidité (%)	6-7
Indice de réfraction	1,448 – 1,452
Indice d'acidité (% acide oléique)	0,3 – 0,6
Indice de peroxyde (méq O ₂ /Kg de CG)	< 5
Indice d'iode (gI ₂ /100g CG)	14,1 – 21,0
Pourcentage en insaponifiables (g/kg)	≤ 10
Pourcentage en AG (%)	< 98
Densité (à 40°C)	0,899 – 0,914
Viscosité (mPa.S)	20 – 40

V.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

V.2.1. Définition

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse spectrale rapide, sensible, précise et non destructive qui permet la caractérisation des groupements fonctionnels et des composants majeurs de différents échantillons. Cette méthode d'analyse qualitative et à la fois quantitative, est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine infrarouge correspondant à la longueur d'onde comprise entre 0,75 μm et 1000 μm que l'on peut diviser en trois régions présentées dans le tableau ci-dessous (tableau I-7).

Tableau I.9 : longueur d'onde et fréquences de la région IR.

Région		Longueur d'onde (μm)	Nombre d'onde (cm^{-1})
proche IR	Near IR (NIR)	0.75-2.5	4000 -14000
moyen IR	Mid IR (MIR)	2,5– 25	400 – 4000
lointain IR	Far IR (FIR)	25– 1000	10 – 400

V.2.2. Principe

Les atomes et les groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires, si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence de vibration est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs fréquences de vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau, incident. Il y a alors absorption d'énergie.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibration d'élongation ou de déformation) [70].

Dans un spectromètre infrarouge, un rayon de lumière infrarouge est produit et séparé en deux faisceaux. L'un passe au travers de l'échantillon, l'autre au travers d'une référence. Les faisceaux sont ensuite réfléchis jusqu'à un détecteur, après être passés par un séparateur qui alterne rapidement les faisceaux entrant dans le détecteur. Les deux signaux sont comparés et le spectre ainsi obtenu est tracé.[70]

V.2.3. Spectrophotomètres Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Ce sont les spectromètres les plus utilisés dans l'industrie et la recherche. Le cœur de tout spectrophotomètre IRTF est un interféromètre, l'interféromètre de Michelson consiste essentiellement en un diviseur de faisceaux et deux miroirs plans. L'un des miroirs est fixé dans un bras de l'interféromètre, l'autre miroir est mobile dans le deuxième bras de l'interféromètre. Les séparateurs de faisceau MIR les plus courants sont en KBr.

Leur fonctionnement repose sur le principe que le rayon lumineux peut prendre deux trajets optiques différents, ce qui crée alors une interférence. Cette différence de trajet est réalisée par la séparatrice et les deux miroirs. 50% de la partie réfléchie atteint le miroir fixe et 50% de la partie transmise atteint le miroir mobile. Ces faisceaux sont ensuite captés par l'échantillon puis par le détecteur. Le signal rendu par le détecteur se présente sous la forme d'un interférogramme, correspondant à la somme des signaux sinusoïdaux rendus pour chaque longueur d'onde. Le spectre classique (intensité lumineuse fonction de la longueur d'onde) est ensuite traduit par la transformée de Fourier.

Les spectrophotomètres Infrarouge à transformée de Fourier possèdent de nombreux avantages tels que : 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 [70,71].

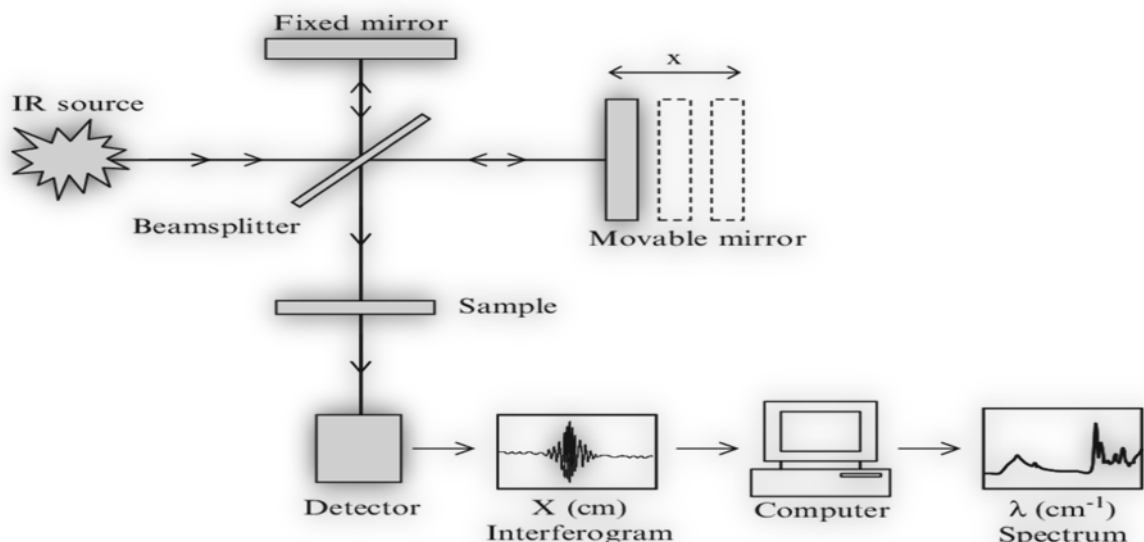


Figure I.6 : Schéma d'un spectrophotomètre d'infrarouge à transformée de Fourier.

V.2.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse qualitative par infrarouge est la méthode la plus universelle, Le spectre infrarouge d'une molécule est fonction des atomes constituant cette molécule et des forces de liaison qui les lient.

L'analyse se fait pour identifier un composé à partir de sa signature spectrale (empreinte spectrale) par comparaison avec des spectres de référence dont il existe plusieurs fichiers [72].

L'analyse quantitative a pour objectif de déterminer la concentration d'un constituant dans un mélange, en particulier lorsque les constituants dans le mélange sont chimiquement similaires ou ont des propriétés physiques très semblables. Pour cela, il doit exister une relation entre la grandeur à quantifier (la teneur en un composant) et une grandeur physique (l'intégration d'une bande d'absorption infrarouge) [73].

L'analyse infrarouge quantitative peut être appliquée sur des systèmes simples, mais elle peut aussi être effectuée à des systèmes multi-composants.

V.2.4.1. Méthode de calibration monovariée

La calibration monovariée, 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 [74].

V.2.4.1.1. 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 [75] :

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

Dans laquelle :

- 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 [76].

V.2.4.1.2. Les Paramètres analytiques

V.2.4.1.2.1. Coefficient de corrélation (R)

Le coefficient de corrélation permet d'estimer la bonté de l'ajustement des points de la droite [77].

V.2.4.1.2.2. 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) [78].

Ce paramètre est calculé selon la formule suivante :

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

Où :

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

a : est la pente de la droite

V.2.4.1.2.3. 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 [79].

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

V.2.4.1.2.4. Coefficient de Variance (CV) (déviation standard relative)

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

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

Où :

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

X : la concentration de la solution médiane.

V.2.4.1.2.5. Domaine Linéaire

Intervalle de validité de la loi de Beer Lambert [80].

V.2.4.1.2.6. 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 [76].

V.2.4.2. Calibration multi-variée

Au cours de ces dernières années, la chimie analytique s'est naturellement orientée vers le développement de techniques de plus en plus rapides et qui demandent un minimum de préparation des échantillons. Les techniques modernes d'analyse s'appuient sur différents domaines scientifiques tels que l'informatique, les mathématiques et les statistiques dans le but d'accroître les performances analytiques. Parmi les différentes techniques analytiques, les méthodes spectroscopiques sont parmi les plus prometteuses pour des analyses rapides. Par conséquent, afin de tirer le meilleur parti du grand nombre de données, l'utilisation de méthodes sophistiquées de calculs mathématiques et statistiques est nécessaire, et c'est là que l'on fait appel à la chimiométrie [81].

Le terme « chimiométrie » vient de l'anglais « chemometrics ». C'est une discipline mathématique. Elle peut être définie comme l'ensemble des méthodes statistiques, graphiques ou symboliques permettant d'améliorer la compréhension d'informations

obtenues dans le domaine de la chimie. La première société de chimiométrie fut fondée à Seattle en 1974 [82].

La chimiométrie est devenue aujourd'hui une branche à part entière de la chimie, appliquée surtout à la spectroscopie, elle permet d'établir une relation entre la concentration de l'analyte d'une part et les valeurs d'intensité de quelques raies spectrales préalablement sélectionnées [83]. La chimiométrie est aujourd'hui appliquée à de nombreux domaines de la chimie, notamment aux méthodes séparatives telles que la chromatographie [84,85] et l'électrophorèse [86] et aux méthodes spectroscopiques telles que Raman [87], MIR [88], NIR [89]. Plusieurs domaines d'application bénéficient déjà des avantages apportés par la chimiométrie comme l'agroalimentaire [90], l'environnement et les géosciences [91], la pharmaceutique [92].

On peut distinguer parmi les nombreuses méthodes disponibles pour l'analyse quantitative la régression des moindres carrés partiels (PLS).

V.2.4.2.1. Définition de la régression linéaire des moindres carrés partiels (PLS)

La méthode linéaire des moindres carrés partiels (PLS) est une méthode d'analyse des données proposées par Wold dans les années 70 [93]. Elle est très utilisée dans le domaine de la chimie, particulièrement dans les applications concernant des données de chromatographie ou de spectroscopie [94].

C'est l'une des méthodes de calibration multivariée, utilisée dans la détermination simultanée des teneurs des composés présents dans un mélange complexe, cette méthode permet de construire des modèles prédictifs quand les variables sont nombreuses et souvent corrélées.

V.2.4.2.2. 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 [95].

- **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 [95].
- **RMSEP** (*Erreur Quadratique Moyenne de Prédiction*) : Erreur utilisée pour estimer la qualité de la prédiction du modèle [95].

VI. Travaux antérieurs réalisés sur l'huile de noyaux de dattes

Il existe différentes méthodes d'extraction et d'analyses regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.10 : méthode d'extraction et d'analyse d'HND

Réf/ Année	Matrice	Analyte	But du travail	Méthode d'extraction	Méthode d'analyse
[96] 2015	Graines de palmier dattier	Huile de noyaux	Ce travail vise à étudier l'extraction de HND comme matière première pour la production de bio-huile et à déterminer la composition en acides gras de la bio-huile	Soxhlet	FT-IR et CPG-SM
[97] 2012	Noyaux des dattes	Huile de noyaux	Etude des propriétés physico-chimiques d'HND de 2 variétés Soudanaises	Soxhlet	HPLC et GC-MS
[98] 2014	Noyaux des dattes	Huile de noyaux	Etude de la composition chimique et l'activité antioxydante d'HND de 2 variétés algériennes	Soxhlet	GC et HPLC
[99] 2012	Noyaux des dattes	Caroténoïdes. Vitamines	Comparaison des Caroténoïdes, vitamines liposolubles et profils d'acides gras de 18 variétés d'HND	Soxhlet	HPLC LC-MS CG
[100] 2017	Noyaux des dattes	Huile de noyaux	La comparaison en terme de quantité et de qualité l'HND extraites avec des procédures vertes de trois variétés de dattes tunisiennes	Ultrason Microonde Macération	HPTLC GC GC-FID
[101] 2016	Noyaux des dattes	Huile de noyaux	L'extraction d'HND par une nouvelle méthode « cavitation acoustique »	Ultrason Soxhlet Macération	FT-IR

CHAPITRE II

ETUDE DE SIMULATION

I. Echantillonnage d’huiles de noyaux de dattes

Les différents échantillons des huiles de noyaux de dattes commerciaux et leurs ingrédients sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.11 : Echantillonnage d’huile de noyaux des dattes

Echantillons d’huile de noyaux des dattes	Herboriste	Cosmétique	Ingrédient	Aspect
E1	+	-	-	Liquide
E2	+	-	Huile végétale Extraite de noyaux de dattes	Liquide
E3	-	+	Huile de noyaux de dattes, huile de sésame, extrait de romarin, parfums	Liquide

II. Définition du logiciel TQ ANALYST

C’est un progiciel quantitatif et qualitatif à la fois, c’est une plateforme complète de développement de méthodes analytiques pour les applications spectroscopiques, il permet de créer des méthodes performantes et robustes.

Par ce logiciel on peut créer les méthodes quantitatives suivantes :

- La loi de Beer-Lambert
- Moindres carrés classiques (Classical Least Squares CLS)
- Régression linéaire multiple pas à pas (Stepwise Multiple Linear Regression SMLR)
- Moindres carrés partiels (Partial Least Squares PLS)

➤ Régression en composantes principales (Principal Component Regression PCR)

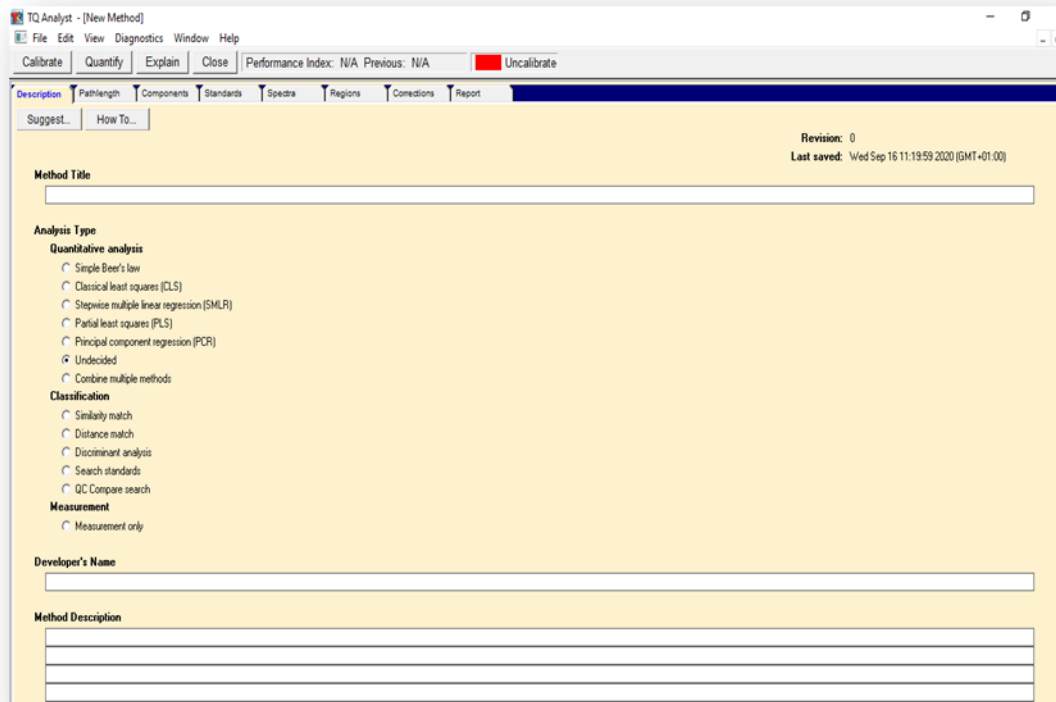


Figure II.7 : fenêtre de logiciel TQ analyst d'OMNIC

II.1. Les étapes de la création d'une méthode TQ analyst

Les différentes étapes de la création de méthodes TQ analyst sont très faciles, répétitives et pratiques à exécuter, en premier temps il faut comprendre les commandes, ces étapes sont comme suit :

- **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 « **calibrat without validation standards** », puis sur « **continue** » ; la droite de calibration, l'équation et le coefficient de corrélation sont obtenus.
- **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.

III. Analyse d'huile de noyaux de dattes par FTIR

La figure II.8 montre le spectre IRTF d'HND. Les groupes fonctionnels identifiés à partir du spectre IRTF de l'huile sont comme suit : la bande d'absorption des vibrations d'élongation de =C-H d'acides gras insaturés a été observée à 3009 cm^{-1} et la bande située autour de 2958 cm^{-1} provient de vibrations d'élongation asymétriques de C-H du groupement -CH_3 . Les bandes situées à 2921 et 2852 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'élongation de C-H du groupement -CH_2 , asymétriques et symétriques, respectivement. La bande intense apparaissant à 1743 cm^{-1} est due à l'étirement de la fonction ester C=O , tandis que celle à 1654 cm^{-1} résulte des vibrations d'élongation de C=C cis. Les autres bandes à 1460 et 1378 cm^{-1} proviennent respectivement des vibrations de cisaillement des

groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$; celles à 1241, 1162, 1121 et 1095 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation de CO.

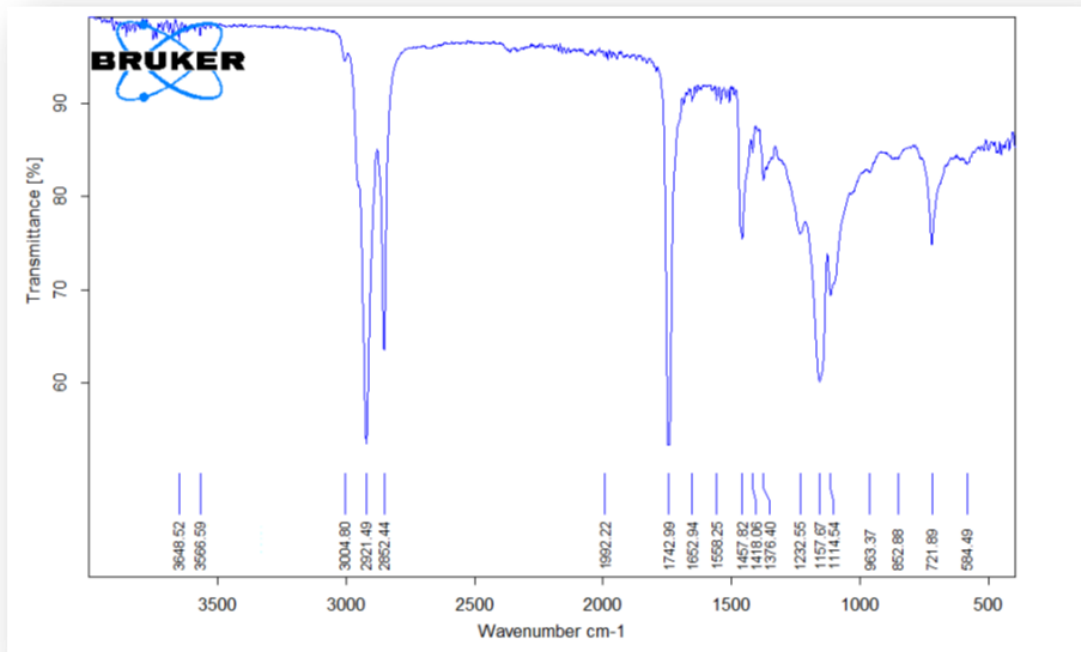


Figure II.8 : spectre IFTR d'HND [102]

IV. Détermination de la teneur de l'huile de tournesol dans l'HND par calibration monovariante

Les spectres ont été analysés par un spectromètre réflexion totale atténuée-infrarouge à transformée de Fourier (ATR-IRTF) de marque Bruker Tensor27, et l'acquisition des spectres a été effectuée avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de scan égal à 50, les spectres ont été enregistrés par le logiciel OPUS et le traitement de ces derniers est réalisé avec le logiciel OMNIC.

IV.1. Caractéristiques analytiques de l'huile de tournesol

La figure II.9 illustre le spectre de l'huile de tournesol, et ce, dans un domaine de concentration allant de $0,25$ à 5 mg.ml^{-1} dans le domaine spectral compris entre 4000 et 500 cm^{-1} .

On constate d'après la figure, que le spectre présente une bande de vibration des liaisons O-H au voisinage de 3500 cm^{-1} de très faible intensité, ils montrent aussi une bande à 3006 cm^{-1} correspondant aux insaturations de configuration cis $=\text{C-H}$, et une bande vers

1741 cm^{-1} caractéristique de la fonction C=O d'un acide carboxylique, Les autres bandes à 1457 et 1370 cm^{-1} proviennent respectivement des vibrations de cisaillement des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ et autre bande à 1155 attribuée aux vibrations d'élongation de CO.

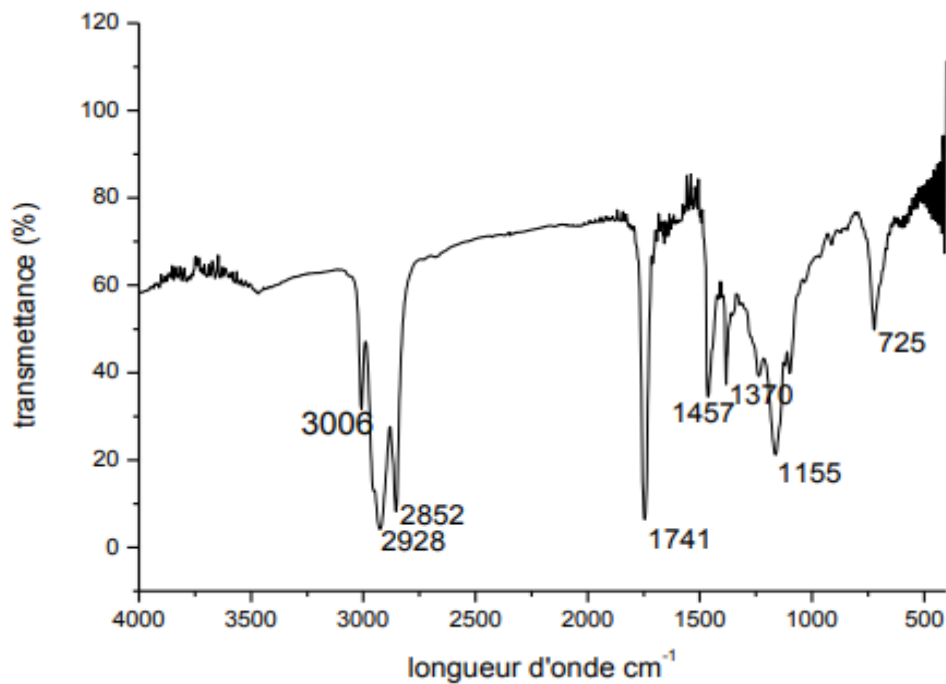


Figure II.9 : Spectre IRTF de l'huile de tournesol, pour un domaine de concentration compris entre 0,25 - 5 mg. ml^{-1} [103].

Les caractéristiques analytiques de la série de solutions de l'huile de tournesol, sont résumées dans le tableau II.12. Pour chaque solution, 3 répliques spectrales sont sélectionnées.

Tableau II.12 : Caractéristiques analytiques de l’huile de tournesol dans un domaine de 0.25 – 5 mg.ml⁻¹

Max Ligne de base (cm ⁻¹)	Paramètres analytiques				
	Droite d'étalonnage	(R)	LD mg.mL ⁻¹	LQ mg.mL ⁻¹	CV (%)
1539 1563-1500	Y= 0.0214 C+0.0138	0.9978	0.280	0.934	7.17
1677 1731-1643	Y= 0.0374 C+0.00339	0.9980	0.239	0.799	1.75
1610 1643-1573	Y= 0.0523C+0.00932	0.9993	0.135	0.453	0.71

C : Concentration en mg.mL⁻¹, CV (%) : coefficient de variance (pour C= 1 mg. ml⁻¹), R : . Coefficient de corrélation, LD : Limite de détection en mg. ml⁻¹, LQ : Limite de quantification en mg.ml⁻¹.

Les résultats montrent une linéarité moyenne aux bandes d’absorbance considérées, et des limites de détections et quantification acceptables avec une bonne précision environ de 1et 7 %.

Parmi les 3 bandes étudiées, on a choisi d’utiliser la bande dont le nombre d’onde est de 1610 cm⁻¹, pour la détermination de la teneur de l’huile de tournesol par calibration monovariante, car elle fournit les meilleurs résultats des paramètres analytiques par rapport aux autres bandes.

IV.2. Quantification de la calibration mono-variée de l’huile de tournesol avec l’extrait d’HND

Le résultat de la quantification de l’huile de tournesol dans l’extrait d’HND pour la bande choisie (1610 cm⁻¹) donné par le logiciel est égal : 0.17 mg/ml.

V. construction d'un modèle de la calibration PLS

V.1. La calibration

Les modèles PLS –MIR ont été développés à partir des données spectrales de seize mélanges d'échantillons d'huile de noyaux de dattes, huile de tournesol, huile d'olive et huile de vaseline, Pour la détermination simultanée des adultérant, en tenant compte des différentes régions spectrales et en testant différents prétraitements spectraux afin de sélectionner le meilleur modèle de calibration, à savoir : le centrage moyen, première et seconde dérivées.

Ces mélanges ont été considérées à deux niveaux de concentrations différents selon un plan expérimental de 4². A cette fin, l'huile d'olive et l'huile de vaseline ont été considérées, séparément, à des niveaux de concentrations de 0,025 et 0,25 mg mL⁻¹, l'huile de Tournesol à 0,25 et 5,0 mg mL⁻¹ et l'huile de noyaux de dattes (HND) à 0,1 et 1,0 mg/mL.

Les compositions des seize mélanges en termes de concentrations, sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau II.13 : Composition des solutions étalons (matrice de calibration).

Echantillons	Composants (mg.mL ⁻¹)			
	H.Tournesol	HND	H.Olive	H.Vaseline
1	5	1	0.25	0.25
2	5	1	0.25	0.025
3	5	1	0.025	0.25
4	5	0.1	0.25	0.25
5	5	1	0.025	0.025
6	5	0.1	0.025	0.25
7	5	0.1	0.025	0.025
8	5	0.1	0.25	0.025
9	0.25	0.1	0.025	0.025
10	0.25	0.1	0.025	0.25

11	0.25	0.1	0.25	0.025
12	0.25	1	0.025	0.025
13	0.25	0.1	0.25	0.25
14	0.25	1	0.25	0.025
15	0.25	1	0.25	0.25
16	0.25	1	0.025	0.25

V.2. La validation

Cette étape sert à vérifier par des mélanges synthétiques de concentrations connues la fiabilité des modèles construits.

Tableau II.14 : Composition des mélanges synthétiques (matrice de validation).

Mélange synthétique	Composant (mg.mL⁻¹)			
	H.Tournesol	HND	H.Olive	H.Vaseline
Ech1	2.28	0.492	0.114	0.114
Ech2	2.0	0.0	0.0	0.0
Ech3	2.0	0.0	0.0	0.0

V.3. Prédiction interne et externe

Cette étape consiste à déterminer la concentration de chacun des constituants à doser [104].

Tableau II.15 : Les valeurs des échantillons de prédiction.

Echantillon	Composant (mg.mL⁻¹)			
	H.Tournesol	HND	H.Olive	H.Vaseline
Ech1	3.53	0.792	0.214	0.264
Ech2	3.50	0.4	0.15	0.1

V.4. Résultats de PLS d'une matrice à 4 étalons (calibration et prédiction)

Des modèles de (PLS) ont été construits pour la détermination de l'adultération dans les échantillons de l'huile de noyaux de dattes. Différentes stratégies spectrales de prétraitement et différentes régions spectrales, ont été envisagées afin de créer des modèles multivariés suffisamment fiables. Les meilleurs modèles de PLS sont résumés dans le tableau II-20 pour l'huile de noyaux de dattes, l'huile de tournesol, l'huile d'olive, et l'huile de vaseline respectivement.

Fréquemment, la validation croisée a été utilisée pour optimiser et sélectionner le modèle PLS présentant les meilleures capacités prédictives. Cependant, dans ce travail, l'erreur quadratique moyenne de prédiction (RMSEP) pour un ensemble d'échantillons, non utilisés pour la calibration, a été utilisée, comme paramètre principal pour sélectionner les meilleurs modèles pour chaque composé (voir tableau II-20). Le nombre de facteurs de chaque modèle a également été choisi selon les valeurs minimales de RMSEP.

Tableau II.16 : résultats des meilleurs modèles de PLS pour la détermination de **H.Tournesol**

Traitement spectral	Régions spectrales	Facteur	RMSEC	R	RMSEP	R	RMSECV	R
Pas de prétraitement	3785,65 - 3451,96 1803,12 -1478,16	4	0,0660	0,9996	0,380	0,7866	0,0966	0,9992
	1222,65 - 923,74 885,17 - 802,24	5	0,0625	0,9997	0,287	0,8170	0,0949	0,9992
	649,89 - 487,90	6	0,0589	0,9997	0,512	0,7015	0,0962	0,9992
Première dérivée	3785,65 - 3451,96 1803,17 -1478,16	4	0,0678	0,9996	0,0445	0,9822	0,0986	0,9992
	1222,65 - 923,74 885,17 - 802,24	5	0,0636	0,9996	0,153	0,8608	0,0949	0,9992
	649,89 - 487,90	6	0,0605	0,9997	0,198	0,7674	0,0961	0,9992
Seconde dérivée	3785,65 - 3451,96 1803,17 -1478,16	4	0,0664	0,9996	0,0676	0,9113	0,106	0,9990
	1222,65 - 923,74 885,17 - 802,24	5	0,0628	0,9997	0,0357	0,9666	0,100	0,9991
	649,89 - 487,90	6	0,0618	0,9997	0,369	0,9702	0,104	0,9991

Tableau II.17 : résultats des meilleurs modèles de PLS pour la détermination de HND

Traitements spectral	Régions spectral	Facteur	RMSEC	R	RMSEP	R	RMSECV	R
Pas de prétraitement	3785,65 - 3451,96 1803,12 - 1478,16	3	0,0241	0,9986	0,354	0,8342	0,0305	0,9979
	1222,65 - 923,74 885,17 - 802,24 649,89 - 487,90	4	0,0218	0,9988	0,221	0,8992	0,0391	0,9964
		5	0,0213	0,9989	0,207	0,9109	0,0380	0,9967
Première dérivée	3785,65 - 3451,96 1803,12 - 1478,16	3	0,0423	0,9956	0,124	0,9864	0,0562	0,9923
	1222,65 - 923,74 885,17 - 802,24 649,89 - 487,90	4	0,0307	0,9977	0,226	0,9211	0,0517	0,9940
		5	0,0237	0,9986	0,263	0,8894	0,0490	0,9949
Seconde dérivée	3785,65 - 3451,96 1803,12 - 1478,16	3	0,0261	0,9983	0,0505	0,9976	0,0671	0,9889
	1222,65 - 923,74 885,17 - 802,24 649,89 - 487,90	4	0,0228	0,9987	0,0586	0,9554	0,0489	0,9943
		5	0,0217	0,9988	0,0623	0,9961	0,0395	0,9962

Tableau II.18 : résultats des meilleurs modèles de PLS pour la détermination de **H.Olive**

Traitements spectral	Régions spectral	Facteur	RMSEC	R	RMSEP	R	RMSECV	R
Pas de prétraitement	3785,65 - 3451,96 1803,12 -1478,16	3	0,0167	0,9889	0,114	0,8392	0,0226	0,9798
	1222,65 - 923,74 885,17 - 802,24 649,89 - 487,90	4	0,0165	0,9892	0,166	0,7842	0,0303	0,9649
		5	0,0156	0,9904	0,132	0,8394	0,0340	0,9581
Première dérivée	3785,65 - 3451,96 1803,12 -1478,16	3	0,018	0,9872	0,0216	0,9894	0,0241	0,9768
	1222,65 - 923,74 885,17 - 802,24 649,89 - 487,90	4	0,0163	0,9894	0,0422	0,9620	0,0238	0,9775
		5	0,0156	0,9903	0,0770	0,9046	0,0265	0,9726
Seconde dérivée	3785,65 - 3451,96 1803,12 -1478,16	3	0,0200	0,9841	0,0184	0,9944	0,0312	0,9610
	1222,65 - 923,74 885,17 - 802,24 649,89 - 487,90	4	0,0183	0,9867	0,0165	0,9947	0,0267	0,9714
		5	0,0177	0,9875	0,0236	0,9890	0,0271	0,9707

Tableau II.19 : résultats des meilleurs modèles de PLS pour la détermination de **H.Vaseline**

Traitements spectral	Régions spectral	Facteur	RMSEC	R	RMSEP	R	RMSECV	R
Pas de prétraitement	3785,65 - 3451,96 1803,12 - 1478,16	4	0,0364	0,9463	0,115	0,1191	0,0858	0,6832
	1222,65 - 923,74 885,17 - 802,24 649,89 - 487,90	5	0,0210	0,9825	0,451	0,6810	0,0372	0,9441
		6	0,0164	0,9893	0,370	0,7338	0,0349	0,9561
Première dérivée	3785,65 - 3451,96 1803,12 - 1478,16	4	0,0328	0,9567	0,325	0,3319	0,0725	0,7679
	1222,65 - 923,74 885,17 - 802,24 649,89 - 487,90	5	0,0271	0,9706	0,311	0,2388	0,0471	0,9089
		6	0,0223	0,9802	0,183	0,1134	0,0414	0,9302
Seconde dérivée	3785,65 - 3451,96 1803,12 - 1478,16	4	0,0579	0,8576	0,149	0,0784	0,0854	0,6666
	1222,65 - 923,74 885,17 - 802,24 649,89 - 487,90	5	0,0307	0,9621	0,120	0,0216	0,0478	0,9157
		6	0,0265	0,9718	0,101	0,1098	0,0464	0,9226

Comme le montre le tableau II-20, les valeurs minimales de RMSEP ont été trouvées pour les modèles de H.de Tournesol et H.d'olive en considérant 4 et 3 facteurs respectivement. Pour le HND et H.de vaseline, 3 et 6 facteurs ont été sélectionnés respectivement pour la construction de modèles. L'utilisation d'un nombre élevé de facteurs n'entraîne pas d'amélioration significative de la capacité de prévision du modèle et pourrait facilement conduire à un surajustement. Les valeurs des coefficients de corrélation pour la calibration (R^2 Cal) et la validation croisée (R^2 CV) indiquent l'adéquation des modèles de calibration construits.

Tableau II.20 : Résumé des paramètres optimums des modèles PLS optimisés pour la détermination de l'adultération dans HND.

	HND	H.Tournesol	H.Olive	H.Vaseline
Traitement Spectral	Seconde dérivée	Première dérivée	Première dérivée	Sans prétraitement
Région spectrale	3785,65-3451,96 1803,12 -1478,16 1222,65 - 923,74 885,17 - 802,24 649,89 - 487,90	3785,65 - 3451,96 1803,12 -1478,16 1222,65 - 923,74 885,17 - 802,24 649,89 - 487,90	3785,65 - 3451,96 1803,12 -1478,16 1222,65 - 923,74 885,17 - 802,24 649,89 - 487,90	3785,65 - 3451,96 1803,12 -1478,16 1222,65 - 923,74 885,17 - 802,24 649,89 - 487,90
Facteur	3	4	3	6
RMSEC	0.0261	0.0678	0.018	0.0164
R.cal	0.9983	0.9996	0.9872	0.9893
RMSEP	0.0505	0.0445	0.0216	0.370
R.pré	0.9976	0.9822	0.9894	0.7338
RMSECV	0.0671	0.0986	0.0241	0.0349
R.CV	0.9889	0.9992	0.9768	0.9561

V.5. Résultats de prédiction interne et externe

A partir des spectres IRTF (Annexe 1) des différents échantillons, les concentrations des différentes huiles ont été prédites par la méthode PLS développée pour chaque huile utilisée dans cette étude et pour l'huile de noyaux de dattes.

Comme le montre le tableau II-21, les résultats obtenus des valeurs prédites sont comparables avec celles des valeurs réelles.

Tableau II.21 : Résultats de prédiction interne et externe des adultérant (**huile de tournesol, huile d’olive, huile de vaseline**). Analyse par IRTF en utilisant la calibration PLS.

Composés	Echantillon Prédiction	Valeur réelle	Prédiction interne	Prédiction externe
			Valeur calculée ($x \pm \delta$)	Valeur calculée ($x \pm \delta$)
H.Tournesol	EchP.1	3.530	$3.54 \pm 4.9.10^{-3}$	$3.54 \pm 4.9.10^{-3}$
	EchP.2	3.500	3.602 ± 0.013	3.602 ± 0.013
HND	EchP.1	0.792	0.726 ± 0.010	$0.727 \pm 8.6.10^{-3}$
	EchP.2	0.400	0.403 ± 0.016	0.403 ± 0.016
H.Olive	EchP.1	0.214	0.202 ± 0.037	0.202 ± 0.036
	EchP.2	0.150	0.127 ± 0.025	0.126 ± 0.025
H.Vaseline	EchP1	0.264	0.369 ± 0.012	0.369 ± 0.012
	EchP.2	0.100	0.0805 ± 0.079	0.0788 ± 0.096

($x \pm \delta$) : valeur moyenne \pm déviation standard pour (n=4), quatre valeurs dépendantes

V.6. Résultats de Calibration avec des spectres des échantillons commerciaux.

Qualitativement, nous observons que nos échantillons ne sont pas purs, ils contiennent d’autres composés, et pour prouver et vérifier la qualité de notre huile nous avons effectué la calibration TARGET, et d’après les résultats trouvées nous remarquons que nos échantillons ont été adultérés par des produits, à savoir l’huile de Tournesol, l’huile d’Olive, l’huile de Vaseline puisque les concentrations d’huile de Tournesol et d’huile de Vaseline sont élevées par rapport à la concentration d’HND dans les échantillons.

Tableau II.22 : Résultats de Calibration TARGET des spectres des échantillons commerciaux

Echantillons	H.Tournesol	HND	H.Olive	H.Vaseline
réels	La concentration mg/ml	La concentration mg/ml	La concentration mg/ml	La concentration mg/ml
E1	0.000	0.355	0.081	1.274
E2	0.822	0.257	0.129	1.067
E3	0.402	0.212	0.000	0.000

CONCLUSION

CONCLUSION

L'huile de noyaux de dattes est une huile très intéressante, elle est soumise à de nombreux contrôles analytiques (analyse spectroscopique IR et analyse physicochimique), ces derniers ont pour objectif de définir sa qualité.

La qualité d'une huile de noyaux de dattes est définie par certains critères qui déterminent :

- Son degré de détérioration par la mesure de l'indice d'acide.
- Son degré d'oxydation et son éventuel rancissement par la détermination de l'indice de peroxyde et l'indice d'iode.
- D'autres paramètres physicochimiques contribuent également à une meilleure connaissance de la qualité de l'huile : Humidité, Densité, viscosité...

La qualité de l'huile ne peut pas être déterminée que par l'analyse physicochimique, l'utilisation de la spectroscopie infrarouge présente une grande importance pour donner les bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans cette huile, elle permet aussi la détection éventuelle d'adultération et la salubrité de l'huile.

Nous avons réalisé un travail de simulation, à travers lequel nous avons appris à maîtriser le logiciel OMNIC et TQ ANALYST, ainsi que les deux méthodes de calibration mono-variée et multi-variée (PLS) pour la détermination simultanée des concentrations des adultérant (H.Tournesol ou H.Olive ou H.Vaseline) dans HND.

On a réussi à faire une calibration mono-variée pour la quantification de l'huile de tournesol présent dans notre matrice, en exploitant une gamme de calibration de cinq solutions étalons qui ont les concentrations suivantes : 0.25- 0.5- 1- 2.5- 5 mg/ml.

Les trois bandes choisies pour faire la calibration mono-variée sont (1539-1677-1610 cm^{-1}), et les meilleurs paramètres analytiques sont fourni par la troisième bande 1610 cm^{-1} ($R = 0.9993$, $LD = 0.135 \text{ mg/ml}$, $LQ = 0.453 \text{ mg/ml}$, $CV = 0.71\%$).

Nous avons exploité le modèle de calibration mono-variée construit pour la quantification de l'huile de tournesol dans l'extrait d'HND, comme résultat nous avons trouvé 0.17 mg/ml.

Pour construire les modèles de calibration de PLS, seize mélanges d'échantillons d'huile de noyaux de dattes, huile de tournesol, huile d'olive et huile de vaseline ont été utilisées. Les modèles PLS construits pour la simulation des analytes ont donné des erreurs de calibration (RMSEC) comprises entre 0.0156 et 0.0678, et erreurs de prédiction (RMSEr)

comprises entre 0.0216 et 0.512, et les coefficients de détermination (R) sont compris entre 0.0216 et 0.9997.

Les différents paramètres d'optimisation ont été étudiés : régions spectrales, les facteurs, et les prétraitements spectraux (sans prétraitement, première dérivée, deuxième dérivée).

Les résultats prouvent que les modèles PLS construits sont convenables pour la détermination simultanée des quatre analytes.

Pour la quantification nous avons exploité les différentes applications du logiciel (TARGET et QUANTIFY).

Le développement de modèle d'analyse quantitative par PLS-FTIR, estimé est simple, rapide, précis fiable et disponible.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] : Dubost D, (1990), Mutation du système de production oasien en algérie. Ed. CRSTRA, Algérie.
- [2] : DSA, la direction des services agricole, (2016), statistique agricole.
- [3] : Girgis, B. S, El-Hendawy, A.A, (2002), porosity developpement in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, Micropor. Mesopor. Mat (52) : 105-117.
- [4] : Alhamed, Y.A, (2009). Adsorption Kinetics and performance of packed bed adorbere for phenol removal using activated carbon from dates stones, Jhazard. Mater-doi : 10.1016/j.05.002.
- [5] : Hussein A.S, Alhadrama G.A, (2003), effet of Enzyme supplementation and diets containing date pits on growth and freed utilization of broiler chicks, agricultural and marine science, vol 8, N°2, pp67-71.
- [6] : Abou Zied A-A, Baghlef A-O, (1983). Utilization of date seeds cheese whey in production of citric acid by cnadida lipolytica. Agricultural wastes, 8, 131-142.
- [7] : Ali B.H, Bashir A.K, (1999). Statut hormonal reproductif des rats traités avec des dattes, Food chemistry, vol 66, pp 437-41.
- [8] : LECHHAB Fatima, (2009-2010), extraction et caractérisation physico-chimique et biologique de matière grasse du noyau de dattes : essai d'incorporation dans une crème cosmétique de soins. Thèse magister. Université M'HAMES BOUGARA, Boumerdès.
- [9] : Journal officiel de la république Algérienne N°6 « Arrêté du (19 Ramadan1427) correspondant au (11 octobre 2006) rendant obligatoire la méthode de dosage de l'aflatoxine B1 et la somme des aflatoxines B1, B2, G1 et G2 dans les céréales, les fruits à coque et les produits dérivés », 2.Moharrem 1428, 21 janvier (2007).
- [10] RAKOTORIMANA S.R. 2010 : Contribution à l'amélioration de la comestibilité del'huile d'arachide artisanale par raffinage. Mémoire d'Ingénieur en Génie chimique.Université d'Antananarivo. P 110.

- [11] VAITILINGOM, G. (2009). Extraction, conditionnement et utilisation des huiles végétales pures carburant. Enjeux et perspectives des biocarburants pour l'Afrique, 27-29
- [12] MORIN O ; et PAGÈS-XATART-PARÈS, 2012 : Huiles et corps gras végétaux :ressources fonctionnelles et interet nutritionnel. OCL, 19 (2) : P 63-64
- [13] IJEOMA, K. H., & PRISCA, U. I. (2015). Characterization of the chemical properties of some selected refined vegetable oils commonly sold in Nigeria. British journal of applied science & technology, 538-546.
- [14] HAMIA, C. (2007). contribution a la composition et a l'étude de l'huile de fruits de l'arganier "argania spinosa". Ouargla: Université Kasdi Merbah
- [15] MARCUSSON, J., & JOUVE, A. (1929). Manuel de Laboratoire pour l'industrie des huiles et graisses.
- [16] Lion Ph., 1955. Travaux pratiques de chimie organique. Ed. Dunod, Paris.
- [17] SCHEIDECKER, D. (s.d.). Lipide - Technique d'extraction et de dosage - Principaux indices des matiers grasses. O.R.S.T.O.M. Fond documentaire.
- [18] FAO, 1979: Manuel of food quality control. Edition3. Commidities Food and Agriculture organisation of the United Nations. Rome. P409
- [19] BENMEHDI.& MEBARKI.R ; Valorisation des noyaux de dattes par production de bioénergie dans la région d'Adrar ; UNIVERSITE d'ADRAR,2019
- [20] GUENDZI Chahira . Contribution à l'analyse physico-chimique de l'huile d'arachides,d'amandes et de leur mélange. Détermination de leurs pouvoirs antimicrobiens. UNIVERSITE de TLEMCEM.2017
- [21] Kenmogne Simo & al, Etude de l'Origine et de L'Identité de quelques Types d'Huiles Végétales Raffinées Commercialisées à Douala/Cameroun, JOURNAL OF THE CAMEROON ACADEMY OF SCIENCES Vol. 15 No. 1 (2019).
- [22] M cherif Ilyas ; effets des differentes fritures sur la qualités physico-chimiques et nutritionnelles des huiles.mémoire master 2017
- CNRTL (centre national de ressources textuelles et lexicales, France , définition du terme « alterer » <https://www.cnrtl.fr/definition/adult%C3%A9rer>
- [23] Codex Alimentarius ; codex stan 210-1999, Norme pour les huiles végétales portant un nom spécifique.
- [24] Codex Alimentarius ; codex stan 33-1981, Norme pour les huiles d'olive et huiles de grignons d'olive.

- [25] "Paraffine liquide," *Pharmacopée Européenne*. p. 2797,2798, 2008.
- [26] Djerbi M, (1994), précis de phoeniculteurs, FAO, 192p.
- [27] Munier P, (1973), le palmier dattier, techniques agricoles et production tropicales. Ed maison neuve et la rose, Paris, 221p.
- [28] Toutain G, (1979), éléments d'agronomie saharienne, de la recherche au développement. Ed, Jauve, Paris, 276p.
- [29] Bakkaye S, (2006), lexique phoenicole en arabe et en mozabite. CWANA, HCA et RAB 98/G31 :14-16,24-25,31p.
- [30] Elhomaizi M, Saaidi M, Oihabi A, Cilas C, (2002), phenotypic diversity of date palm cultivars (*Phoenix dactylifera* L) from Morocco Genetic resources and crop evolution 49 (5), 483-490pp.
- [31] Chaibi N, (2002), Potentialités androgénétiques du palmier dattier *Phoenix dactylifera* L et culture in vitro d'anthères, biotechnology agronomy, society and environment 6(4),201-207pp.
- [32] Bouguederi L, Maanani F, Missaoui M, Bonaga N, El Dore J.C ; (1994), analyse typologique d'une population de palmier dattier males (*Phoenix dactylifera* L) au moyen de différentes approches multiparamétriques, Améliorant. Prod-Agro. Milieu Aride.6 :263-277pp.
- [33] Ghazi F, Sahraoui S, (2005), évolution des composés phénoliques et des caroténoïdes totaux au cours de la maturation de deux variétés de dattes communes : Tant Bouchet et Hamraia. Mémoire d'ingénieur. Institute national d'agronomie. Alger, 81p.
- [34] Imad A, Abdul wahab K.A et Robinson R.K, (1995), chemical composition of date varieties as influenced by the stage of ripening, food chemistry, 54 : 305-309pp.
- [35] Uhl N.Z et Dransfield J, (1987), Genera palmarum : a classification of palms based on the word of Harold E, Moore, Jr.Allen press, 610p.
- [36] Espirad E, (2002), Introduction à la transformation industrielle des fruits, Ed. Tech-Doc-Lavoisier, 360p.

- [37] Bessas A, Benmoussa L, kerarma M (2008), dosage biochimique des composés phénoliques dans les dattes et le miel récoltes dans le sud algérien, mémoire d'ingénieur d'état en contrôle de qualité et analyse. Université Djillali liabes, Sidi Bel Abbes pp120.
- [38] 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 8-13.
- [39] Buelguedj M, (2001), caractéristiques des cultivars de dattes dans les palmeraies du Sud Est Algériens. Ed-dossier-Document –Débat, pp : 289.
- [40] Hannachi S, Khitri D, Benkhalifa A et Brac de perrière, R.A, (1998), inventaire variétal de la palmeraie algérienne, 255p.
- [41] Dammak I, Ben Abdallah F, Boudaya S, Besbes S, Keskes L, El Gaid A, Turki H, Attia H, Hentati B, (2007), Date seed oil limit oxidative injuries induced by hydrogen peroxide in human skin organ culture, *BioFactors*, 29, pp137-145.
- [42] Darleen A, demason R, Sexton M, Gorman, Reid J.S.G, (1985), structure and biochemistry of endosperun breakdown in date palm (*Phoenix dactylifera* L) seeds, *protoplasma*, 126 : 159-167p.
- [43] Achour S, Tama M, (1997), caractérisation physicochimique des principaux cultivars de datte de la région de Ziban revue recherche agronomique, Ed, INRAA, N°1, pp59-66.
- [44] Khalifa A, (1980), effect of source of pollen on the physical and chemical quality of (Amhat) date variety, *date palm journal*, vol -2(2), p88-92.
- [45] 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.
- [46] Rahman M.S, Kasapis S, Al-kharusi N.S.Z, Al-Malubi IM, Khan A.J, (2007), composition characterisation and thermal transition of dates powders, *Journal of Food Engineering*, 801-10.
- [47] 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.

- [48] 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.
- [49] Chaira N, Ferchichi A, Mrabet A, Sghairoun M, (2007), chemical composition of flesh and pisol date palm fruit and radical scavenging activity of their extracts, Pakistan journal of biological sciences, 2020-2207p.
- [50] El-shazly K, Ibrahim E.A, Karam H.A, (2009), Nutritional value of date seeds for sheep J Anim Sci, 1963.22 : 894-897.
- [51] 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.
- [52] Boudechiche L, Araba A, Tahar A, Ouzront R, (2009), étude de la composition chimique des noyaux de dattes en vue d'une incorporation en alimentation animale, institut d'agronomie centre universitaire d'El Taraf.
- [53] Besbes S, Christophe B, Claude D, Nouredine D, Hamadi A, (2004 a), date seeds : chemical composition and characteristic profils of the lipid fraction, Food chemistry, vol84, pp577-584.
- [54] Barreveld WH, (1993), date palm products, FAO agricultural services bulletin N°101, Food and Agriculture Organization of united Nations Rome, p39.
- [55] Anonyme, (2013), fiche technique huile végétale vierge de dattier du désert bio.
- [56] El-Shurafa M.Y, Ahmed A-S, Abu-Naj S.E, (1982), date palm J-1,75.
- [57] 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.
- [58] Zahida Boussena, Mustapha Khalil, (2016), extraction et composition chimique de l'huile de noyaux de dattes Algériennes, Nutr-santé, V05 N°2 :100-106.
- [59] Besbes S, Christophe B, Claude D, Naila B, Georges L, Nouredine D, El Hamadi A, (2004)b, Date seed oil phenolic, tocopherol and sterol profiles, journal of Food lipides, vol 11, pp251-265.

- [60] Salvador, MD, Aranda F, Go'nez- Alone S, fregapane G, (2001), Cornicabra Virgin olive oil a study of five corps seasons : composition, quality oxidative stability, Food chemistry, vol74, pp274-276.
- [61] Ghedira k, (2005), les flavonoïdes : structure propriétés biologiques, rôle prophylactique et emplois en thérapeutique, phytothérapie, 4 : 162-169.
- [62] Jassim S.A.A, Naji MA, (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.
- [63] ISO 934, (1980), corps gras d'origines animale et végétale, détermination de la Teneur en eau.
- [64] ISO 6320, (2000), Corps gras d'origines animale et végétale- détermination de l'indice de réfraction.
- [65] ISO 660, (1996), corps gras d'origines animale et végétale-détermination de l'indice d'acide et de l'acidité.
- [66] iso 3960, (2017), animal and vegetable fats and oils –determination of peroxide value-Iodometric (visual) endpoint determination.
- [67] iso 3961, corps gras d'origines animal et végétale-détermination de l'indice d'iode.
- [68] ISO 3596, (2000), corps gras d'origine animale et végétale –détermination de la teneur en matière insaponifiable –Méthode par extraction à l'oxyde diéthylique.
- [69] Codex Alimentarius ; codex stan 210-1999, Norme pour les huiles végétales portant un nom spécifique.
- [70] 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 .
- [71] Cécile Fontange, Fabien Chauchard,2009, Introduction à l'apport des techniques proche infrarouge pour le contrôle des procédés de l'industrie pharmaceutique et démarche PAT, Spectra analyse n°269 éditée par Presse communication internationale.

- [72] « METHODES SPECTROMETRIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION » centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [73] C.WOJCIECHOWSKI,1998.thèse doctorat « APPORTS DE LA CHIMIOMETRIE A L'INTERPRETATION DES DONNEES DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE:CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES ET MATERIAUX D'EMBALLAGE EN AGRO-ALIMENTAIRE, université des sciences et technologie de Lille.
- [74] J.El Haddad,2013 ;thèse doctorat « CHIMIOMETRIE APPLIQUÉE À LA SPECTROSCOPIE DE PLASMA INDUIT PAR LASER (LIBS) ET À LA SPECTROSCOPIE TERAHERTZ » ; université Bordeaux .
- [75] H.Ibrahim&Y.Ouazine . 2014,mémoire « Utilisation de la spectrophotométrie UV-visible pour l'étude de l'extraction solide-liquide du thym » Université A.MIRA-BEJAIA
- [76] Pr.Y.Daghbouche (2019); cour : les trois principales étapes de l'étalonnage monovariante, master des produits naturels, université de blida Saad Dahleb.
- [77] DR HAMIDA S.COURS ET EXERCICES DE CHIMIOMETRIE
- [78] Validation des méthodes d'analyse, Journées Qualité et Chimie 2010, Marie-Dominique Blanchin, université Montpellier
- [79] *Max Feinberg*1,2010.Principes et vocabulaire pour la validation des méthodes. Le Cahier des Techniques de l'Inra.
- [80] D.KARA-ABDELFFETTAH(2014) ;Application de la chimiométrie pour l'étude de la détermination spectrophotométrique simultanée de composés phénoliques dans des mélanges binaire et ternaire, université A. MIRA Bejaia.
- [81] R. Kowalski Bruce, Chemometrics: Theory and Application, Preface, in,AmericanChemical Society, 1977.
- [82] F. Laura (2012) ; Utilisation de la spectroscopie proche infrarouge comme un outil PAT pour la quantification de substances en solution. Université JOSEPH FOURIER
- [83] S. Wold, Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it?, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 30 (1995) 109-115.
- [84] C.-C. Wang, C.-C. Lu, Y.-L. Chen, H.-L. Cheng, S.-M. Wu, Chemometric Optimization of Cation-Selective Exhaustive Injection Sweeping Micellar Electrokinetic Chromatography for Quantification of Ractopamine in Porcine Meat, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 61 (2013) 5914-5920.

- [85] S. Ruiz-Castelar, A. Checa, R. Gargallo, J. Jaumot, Combination of chromatographic and chemometric methods to study the interactions between DNA strands, *Analytica chimica acta*, 722 (2012) 34-42.
- [86] G. Hanrahan, F.A. Gomez, *Chemometric Methods in Capillary Electrophoresis*, Wiley, 2009.
- [87] E. Gerbino, P. Mobili, E.E. Tymczynszyn, C. Frausto-Reyes, C. Araujo-Andrade, A. Gomez-Zavaglia, Use of Raman spectroscopy and chemometrics for the quantification of metal ions attached to *Lactobacillus kefir*, *Journal of applied microbiology*, 112 (2012) 363-371.
- [88] B. Pavoni, N. Rado, R. Piazza, S. Frignani, FT-IR Spectroscopy and Chemometrics as a Useful Approach for Determining Chemical-Physical Properties of Gasoline, by Minimizing Analytical Times and Sample Handling, *Annali di Chimica*, 94 (2004) 521-532.
- [89] Y. Roggo, P. Chalus, L. Maurer, C. Lema-Martinez, A. Edmond, N. Jent, A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 44 (2007) 683-700
- [90] G. Downey, Food and food ingredient authentication by mid-infrared spectroscopy and chemometrics, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17 (1998) 418-424. Bibliographie 129
- [91] G.W. Johnson, R. Ehrlich, State of the Art Report on Multivariate Chemometric Methods in Environmental Forensics, *Environmental Forensics*, 3 (2002) 59-79.
- [92] J. Mocák, *Chemometrics in Medicine and Pharmacy*, *Nova Biotechnologica et Chimica*, 11 (2012).
- [93] H. Martens, T. Naes (1989), *Multivariate Calibration*, Ed. John Wiley & Sons
- [94] Y. Zhang, T. Fearn; (2015) A linearization method for partial least squares regression prediction uncertainty, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*
- [95] M. FEKHAR (2017) ; mémoire: Estimation d'un modèle de calibration multivariée appliquée au dosage de métabolites secondaires dans des produits naturels, Université BLIDA 1.
- [96] : A. Mortadha et al, 2015 ; EXTRACTION OF DATE PALM SEED OIL (PHOENIX DACTYLIFERA) BY SOXHLET APPARATUS, *International Journal of Advances in Engineering & Technology*. pp. 261-271

[97] : R. Abdalla et al., 2012 ; Physico-Chemical Characteristics of Date Seed Oil Grown in Sudan, American Journal of Applied Sciences 9 (7): 993-999.

[98] : M. Boukouada et al., 2014 ; Chemical Composition and Antioxidant Activity of Seed oil of Two Algerian Date Palm Cultivars (*Phoenix dactylifera*), Natural product communication. Vol. 9 (12).

[99] : H. Habib et al., 2012 ; Carotenoids, fat soluble vitamins and fatty acid profiles of 18 varieties of date seed oil. Industrial Crops and Products, Elsevier, 42, 567– 572

[100] : S. Ben-Youssef et al., 2017 ; Green extraction procedures of lipids from Tunisian date palm seeds ; Industrial Crops & Products, Elsevier. 108.520–525.

[101] : J. Jadhav et al., 2016 ; Acoustic Cavitation as a Novel Approach for Extraction of Oil from Waste Date Seeds, ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 4, 4256–4263

[102] A. Mortadha et al., 2015 ; EXTRACTION OF DATE PALM SEED OIL (PHOENIX DACTYLIFERA) BY SOXHLET APPARATUS, International Journal of Advances in Engineering & Technology. 8, 261-271.

[103] SADOUDI Rabah, 2014 ; thèse de doctorat CONSEQUENCES METABOLIQUES DE LA CONSOMMATION DE L'HUILE DE TOURNESOL THERMOOXYDEE CHEZ LE RAT BLANC, ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'AGRONOMIE D'EL HARRACH

[104] Christine WOJCIECHOWSKI. (1998) ; thèse de doctorat APPORTS DE LA CHIMIE METRIQUE A L'INTERPRETATION DES DONNEES DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE: CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES ET MATERIAUX D'EMBALLAGE EN AGRO-ALIMENTAIRE. UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Annexes

Annexe 1 :

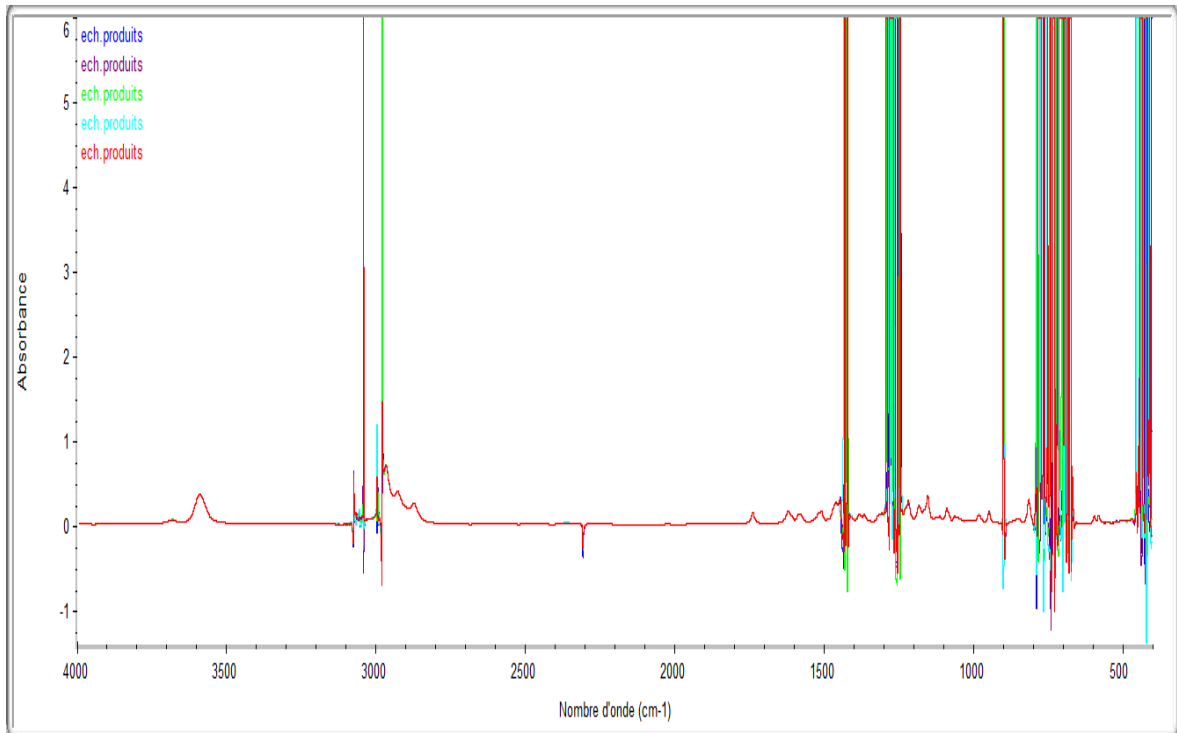


Figure 01 : les spectres de prédiction de l'échantillon 1 (EchP.1)

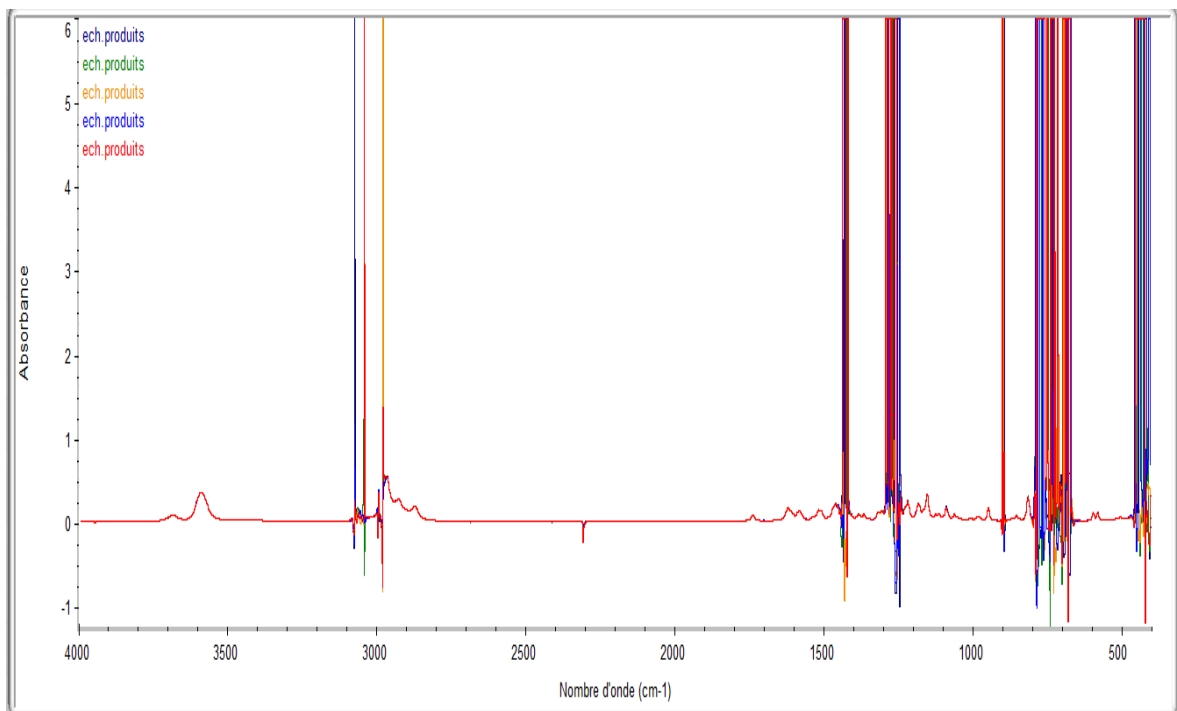


Figure 02 : les spectres de prédiction de l'échantillon 2 (EchP.2)

Annexe 02 :

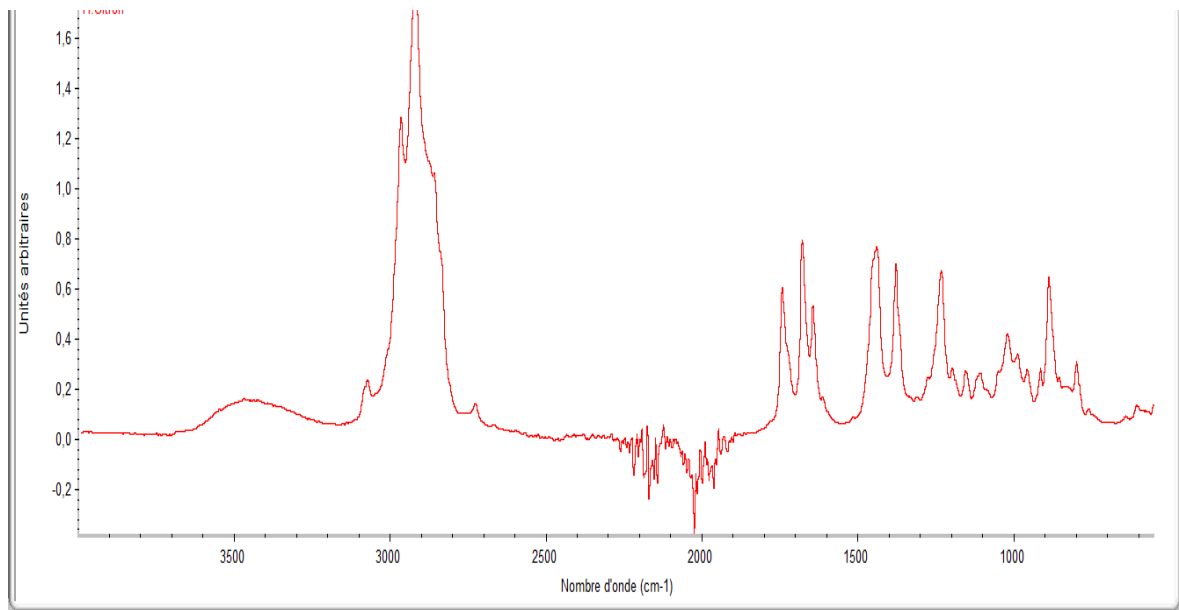


Figure 03 : spectre de l'échantillon réel 1

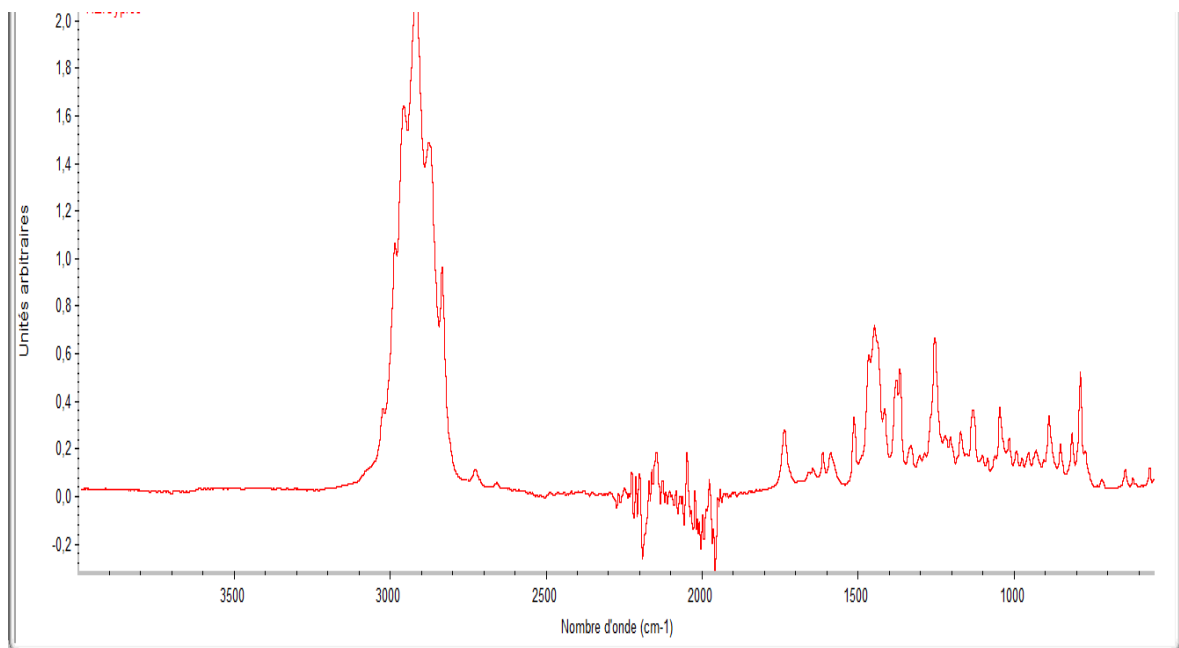


Figure 04 : spectre de l'échantillon réel 2

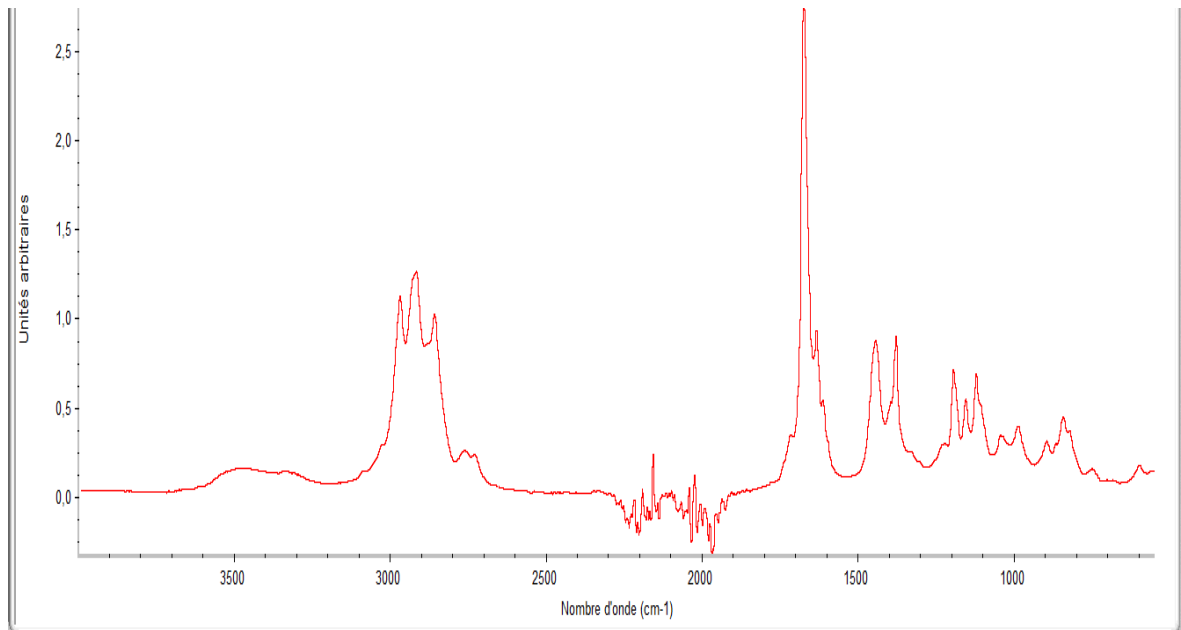


Figure 05 : spectre de l'échantillon réel 3