

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université M'HAMED BOUGARA Boumerdès.



Faculté Des Sciences de L'Ingénieur
Département Technologie Alimentaire
Laboratoire de Recherche Technologie Alimentaire LRTA

MEMOIRE DE MAGISTER

Pour l'obtention du titre de Magister en Technologie alimentaire

Spécialité : Génie Alimentaire
Option : Technologie Alimentaire

Thème:

**Extraction et caractérisation physico-chimique et
biologique de la matière grasse du noyau des dattes : essai
d'incorporation dans une crème cosmétique de soin**

Présenté par : M^{elle} LECHEB Fatma

Soutenu devant le jury composé de :

Mr HACHEMI Messaoud	Professeur (UMBB)	Président
Mr NABIEV Mohamed	Professeur (UMBB)	Examineur
Mr KOCEÏR Elhadj-Ahmed	Professeur (USTHB)	Examineur
Mr BENAMARA Salem	Professeur (UMBB)	Promoteur

Année universitaire 2009-2010

الملخص

في هذه الدراسة، ولأول مرة على حد علمنا، تم اختبار إضافة المستخلص المائي والمادة الدسمة لنواة التمر (la Deg-Mech) لتحضير كريمة التجميل والعناية بالبشرة. في البداية، قمنا بدراسة الخصائص الفيزيائية للنواة: النسبة الكتلية ($19.64 \pm 0.21\%$). كمية المادة الدسمة (12.13% ، الوزن الجاف) والفينولات (22.89 g مستخرج الايثانول 50%) وزيادة على ذلك، تم تحليل القوة المضادة للأكسدة بطريقتين: قوة الإرجاع وقوة تثبيط الجذور الحرة (DPPH). من جهة أخرى المستخلص المائي لنواة التمر سمح لنا بالحصول على كمية معتبرة من مادة البوليفينول $7.7\text{ غ}/100\text{ غ}$. هذا المستخلص تم جمعه مع زيت النواة لصنع كريمة التجميل والتي تضم أيضا: زيت الزيتون وزيت اللوز وشمع العسل والليسيثين.

بالإضافة إلى احتوائه على الأحماض الدهنية الغير المشبعة (75%) أثبتت التحاليل أن الخصائص الفيزيوكيميائية لزيت نواة التمر مشابهة لتلك الزيوت الغذائية المكررة. كما أن لها قوة تثبيط الجذور الحرة (DPPH) بمعدل تثبيط 93% (تركيز $2\text{ ملغ} / \text{مل}$ من مستخرج الهكسين).

يهدف صنع الكريمة وكذا دراسة استقرارها، قمنا باتباع خطتين منهجيتين: خطط الخلائط والتصاميم الكاملة.

هذه النتائج أثبتت انه من الممكن تثمين نواة التمر في مجال الصناعات الغذائية والغير غذائية.

الكلمات الدالة

نواة التمر، الخواص الفيزيوكيميائية، مواد التجميل، التثمين، الأحماض الدهنية، مضادات الأكسدة.

Résumé

Dans ce travail, et pour la première fois à notre connaissance, un essai d'incorporation d'un extrait aqueux et de l'huile du noyau de dattes *Mech-Degla* dans une crème cosmétique hydratante de soin et de type bio est réalisé. Dans un premier temps, les caractéristiques physicochimiques du noyau de dattes sont déterminées. La fraction pondérale du noyau représente $19,64 \pm 0.21$ %. Sa teneur en matière grasse et en polyphénols totaux est d'en moyenne 12,13 % (M.S) et 22,89 g/100 g dans le cas de l'extrait éthanolique à 50% respectivement. De plus, le pouvoir antioxydant du noyau a été analysé par deux méthodes : pouvoir réducteur et activité antiradicalaire. D'autre part, l'extrait aqueux permettant d'aboutir à une concentration en polyphénols de 7,7 g/100g d'extrait est incorporé, ensemble avec l'huile du noyau, dans la formulation d'une crème cosmétique de type bio. Cette dernière contient en outre l'huile d'olive, l'huile d'amande, la cire d'abeille et la lécithine. L'huile extraite du noyau de dattes, en plus qu'elle présente une teneur importante en acides gras insaturés (75,78 %) possède les caractéristiques physico-chimiques semblables à celles des huiles raffinées alimentaires. Elle montre par ailleurs une activité antiradicalaire (DPPH) significative avec un taux d'inhibition de 93% pour une concentration de 2 mg/ml d'extrait d'hexane. Pour la formulation de la crème ainsi que pour l'étude de sa stabilité, les méthodologies des plans des mélanges et des plans factoriels complets ont été respectivement appliquées. Ces résultats montrent que la valorisation des noyaux de dattes dans des applications aussi bien alimentaires et que non alimentaires est possible.

Mots clés

Noyau de dattes, caractérisation physico-chimique, valorisation, acides gras, antioxydantes, crèmes cosmétiques.

Abstract

In this work, and for the first time in our knowledge, a test of incorporation of an aqueous extract and oil from date seeds (*Mech-Degla*) in a cosmetic cream bio was investigated. Also, physicochemical characteristics of the date seed are determined. The weight fraction of the seed is of $19.64 \pm 0.21\%$. Its fat and polyphenol contents are on average 12.13% (DW) and 22.89 g/100 g (ethanol extract 50%) respectively. Moreover, the antioxidant power of the core was analyzed by two methods: reducing power and scavenging activity. On the other hand, the aqueous extract with 7.7 g/100g polyphenol concentration is incorporated, together with the seeds oil, in the formulation of a biological cosmetic cream. The latter also contains olive oil, almond oil, beeswax and lecithin. The oil extracted from the dates seeds has a high content of unsaturated fatty acids (75.78 %) and it possesses physicochemical characteristics similar to those of refined foods oils. It also shows a significant scavenging activity with an inhibition rate of 93% for a concentration of 2 mg / ml (hexane extract). For the formulation of the cream, as well as for studying its stability, methodologies of melange and experience designs were applied respectively. These results show that the valorisation of dates seeds in food and none food applications is possible.

Keywords

Date seed, characterization physical-chemical, valorization, fatty acid, antioxidants, creams cosmetics.

Remerciements

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à toutes les personnes et organismes ayant contribué à ce travail, particulièrement :

- Le Professeur Salem BENAMARA d'avoir accepté d'être le promoteur de ce travail.
- Je remercie Mr HACHEMI Messaoud (Professeur à la FSI, Boumerdès), pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.
- Je remercie également Mr NABIEV Mohamed (INH, Boumerdès), pour avoir accepté d'examiner ce travail.
- Je remercie Mr KOCEÏR Elhadj-Ahmed (USTHB, Bab-Ezzouar). pour avoir accepté d'examiner ce travail.
-
- Mr NOUANI A (chef du Département de Technologie Alimentaire) de m'avoir accueilli dans les laboratoires pédagogiques.
- Je remercie également Mr NOURI (directeur du Laboratoire de Recherche Technologie Alimentaire, LRTA).
- Je tiens à remercier Mme GOUGAM Hassina, Monsieur DJOUAB Amrane et Mme Hidous Karima pour toute leur aide et leur disponibilité.
- Je remercie l'ensemble des techniciennes des laboratoires (DTA) pour leur soutien technique.
- Je remercie Le Professeur Abadlia, Directeur du Laboratoire de LMMC, Monsieur Ben Monah, Mr Gueciouer Abderazek et le personnel de soutien pour m'avoir assistée au cours des analyses rhéologiques.
- Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à tous les Magisters de Technologie Alimentaire « promotion 2006 ».

Dédicace

A mon père et ma mère

A mes sœurs et mes frères

A toute ma famille

A mes amis (es)

.....

Listes des abréviations

A : Acidité

AFNOR : Association Française de la Normalisation

AO: Acide Oléique

BHA: Butylhydroxyanisol

BHT: Butylhydroxytoluène

Ca: Calcium

CG: Corps Grass

CG-MS : Chromatographie de Phase Gazeuse Couplée à un Spectrophotomètre de Masse

Cu : Cuivre

D : Diamètre

DHPA : Acide 3,4-Dihydroxyphenylacétique

DO : Densité Optique

EAG : Equivalent d'acide Gallique

EAU : Emirat Arabe Uni

ECHH : Extrait à Chaud de l'huile par l'hexane

ECNAE : Extrait à Chaud du Noyau par l'acétate d'éthyle

ECNCL : Extrait à Chaud du Noyau par le chloroforme

ECNEL : Extrait à Chaud du Noyau par l'éthanol

ECNML : Extrait à Chaud du Noyau par le méthanol

EFHH : Extrait à Froid de l'huile par l'hexane

EFNAE : Extrait à Froid du Noyau par l'acétate d'éthyle

EFNCL : Extrait à Froid du Noyau par le chloroforme

EFNEL : Extrait à Froid du Noyau par l'éthanol

EFNML : Extrait à Froid du Noyau par le méthanol

ET : Ecart Type

FB : Fibres Brutes

FD : Fibres Diététiques

Fe : Fer

h : Heur

HND : Huile du Noyau de Dattes

HPLC : Chromatographie Liquide à haute Performance

II : Indice d'Iode

IP : Indice de Peroxyde

IS : Indice de Saponification

K : Potassium

LAD : Largeur de la Datte

LAND : Largeur du Noyau de Datte

LOD : Longueur de la Datte,

LOND : Longueur du Noyau de Datte

M : Moyenne

Mg : Magnesium

MG : Matieres Grasses

Mn : Manganèse

mn : Minute

mPa.s : Micro Pascale par Seconde

MS : Matiere Sèche

ND : Non Détecté

NDMD : Noyau de Dattes *Mech-Degla*

Pa . s : Pascale Par Seconde

PD : Poids de la Datte,

PDP : Poids de la Pulpe de Datte,

PE : Pouvoir d'étalement (cm²).

PND : Poids du Noyau de Datte,

R : Numéro de la tige (viscosimètre)

SAA : Spectre d'Adsorption Atomique

T : Température (°C)

Tr/mn : Tour par Minute

UMBB : Université M'hmed Bougara Boumerdès

Vis : Viscosité (m .pas)

Vit E : Vitamine E

Zn : Zinc

Liste des figures

Figure I-1 : Noyau de dattes.....	05
Figure II- 1 : Profil des composées phénoliques de l'huile du noyau de dattes par HPLC.....	18
Figure II-2 : Profil EN stérols de l'huile du noyau de dattes par CG-MS.....	19
Figure II-3 : Profil des tocophérols de l'huile du noyau de dattes par HPLC.....	16
Figure II-4 : Structure chimique de quelques polyphénols de l'HND.....	22
Figure II-5 : Structure chimique des stérols de l'HND.....	23
Figure III-1 : Représentation simplifiée de la cinétique de formation et de décomposition des hydroperoxydes et de la cinétique de formation des produits secondaires d'oxydation.....	26
Figure III-2 : Structure de la peau humaine normale	27
Figure III-3 : Absorption épidermique des UV _A et UV _B	30
Figure IV-1 : Procédure d'extraction des différents antioxydantes.....	41
Figure IV-2 : Macération de réaction de chlorure d'aluminium avec les flavonoïdes.....	43
Figure IV-3 : Mécanisme de réduction du radical DPPH [•] Par un antioxydant	45
Figure IV-4 : Protocole d'extraction du ND et de l'HND pour la détermination de l'activité antiradicalaire	48
Figure IV-5 : Diagramme de préparation de la crème cosmétique.....	53
Figure IV-6 : La géométrie de cône plat.....	62
Figure V-1 : Pourcentage de la pulpe et du noyau dans la datte entier de <i>Mech-Degla</i>	65
Figure V-2 : L'influence du temps et du solvant sur le taux d'extraction des polyphénols de poudre du noyau des dattes (g/100g d'extrait).....	78
Figure V-3 : L'influence du temps et du solvant sur le taux d'extraction des flavonoïdes de poudre du noyau des dattes (g/100g d'extrait).....	79
Figure V-4 : L'absorbance de l'extrait de poudre du noyau des dattes en fonction du temps et du solvant (g/100g d'extrait).....	80
Figure V-5 : Corrélation entre les flavonoïdes et le pouvoir réducteur des extraits du noyau de dattes, A :Eau ,B :Ethanol ,C :Méthanol , D: Acétone , E :Hexane, F:Chloroforme , G : Ethanol 50%, H : Méthanol 50%, I : Ethanol 50%	82
FigureV-6 : Corrélation entre les polyphénols et le pouvoir réducteur des extraits du noyau de dattes, A :Eau ,B :Ethanol ,C :Méthanol , D: Acétone , E :Hexane, F:Chloroforme , G : Ethanol 50%, H : Méthanol 50%, I : Ethanol 50%	84
Figure V-7 : Taux d'extrait sec de différents types des solvants à partir du ND	85
Figure V-8 : Le pourcentage d'inhibition des radicaux libres en fonction des différentes concentrations de extrait à chaud du noyau de dattes.....	87

Figure V-9 : Le pourcentage d'inhibition des radicaux libre en fonction des différentes concentrations de extrait à froids du noyau de dattes.....	88
Figure V-10: La tenure d'inhibition des radicaux libres en fonction des différentes concentrations des extraits à froids et à chauds du noyau de dattes.....	90
Figure VI-1: Droite de Henry (viscosité).....	97
Figure VI-2: Diagramme de surface de réponse (viscosité).....	97
Figure VI-3: Diagramme de contour (viscosité).....	97
Figure VI-4: Droite de Henry (pouvoir d'étalement).....	98
Figure VI-5: Diagramme de surface (pouvoir d'étalement).....	98
Figure VI-6: Diagramme de contour (pouvoir d'étalement).....	98
Figure VI-7 : Effets de l' HND, le temps et de la température sur les réponses étudiées.....	104
Figure VI-8 : Contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement des trois crèmes.....	107
Figure VI-9 : La viscosité en fonction de taux de cisaillement.....	108
FigureVI-10 : La variation de la viscosité et la contrainte de cisaillement en fonction de l'augmentation de la vitesse de cisaillement (Dove).....	108
Figure VI-11 : La variation de la viscosité et la contrainte de cisaillement en fonction de l'augmentation de la vitesse de cisaillement (Standard).....	109
Figure VI-12 : La variation de la viscosité et la contrainte de cisaillement en fonction de l'augmentation de vitesse de cisaillement (Crème élaborée).....	109

Listes des tableaux

Tableau I-1 : Composition en matières protéines (% MS) du ND	06
Tableau I- 2: Composition en éléments minéraux du ND de différentes variétés de dattes.....	07
Tableau I-3 : Pourcentage des cendres existe dans le ND des différentes variétés.....	07
Tableau I-4 : Composition en carbohydrate (en g / 100 g) du noyau de dattes.....	08
Tableau I-5 : Taux de fibres dans quelques variétés de dattes.....	08
Tableau I-6 : La teneur en g/100g des sucres présente dans les noyau de dattes.....	09
Tableau II-1. Valeurs moyennes de quelques indices physiques de l'HND selon certains auteurs.....	14
Tableau II-2 : Composition moyennes des acides gras des différentes variétés de l'HND étudiés par plusieurs auteurs.....	15
Tableau II-3: Principaux constituant en composé phénolique de l'huile du noyau de dattes	19
Tableau II-4: Principaux constituants des stérols de l'huile du noyau de dattes en %.....	20

Tableau II-5 : Principaux constituants en tocophérols de l'huile du noyau de dattes en %.....	
Tableau III-1 : Structure chimique de la barrière épidermique.....	24
Tableau IV-1 : Préparation des dilutions de l'acide gallique pour la réalisation de la courbe standard des polyphénols totaux.....	43
Tableau IV-2 : Préparation de la courbe d'étalonnage des flavonoïdes.....	44
Tableau IV-3 : Matrice d'expérience des réponses.....	55
Tableau IV-4 : Plans de la matrice factorielle.	61
Tableau V-1 : Caractéristiques morphologiques de dattes et du noyau étudié (<i>Meche-Degla</i>)	63
Tableau V-2 : Caractéristiques morphologiques des dattes (<i>Mech-Degla</i>) et leurs noyaux	64
Tableau V-3 : Valeurs moyennes des constituants chimiques des noyaux de dattes (<i>Mech-Degla</i>)....	66
Tableau V-4 : Teneur en éléments minéraux du noyau de dattes (<i>Mech-Degla</i>) (mg/100g).....	69
Tableau V-5 : Teneurs moyennes des paramètres physico-chimiques des ND.....	71
Tableau VI-1 : Plan de mélange et pouvoir d'étalement.....	92
Tableau VI-2 : Plan de mélange et viscosité.....	93
Tableau VI-3 : Analyse organoleptique de la crème cosmétique.....	93
Tableau VI-4 : Les réponses calculées à partir du modèle.....	95
Tableau VI-5 : Matrice des réponses.....	100
Tableau VI-6 : Matrice des effets (indice de peroxyde).....	101
Tableau VI-7 : Matrice des effets (pouvoir d'étalement).....	101
Tableau VI-8 : Matrice des effets (la viscosité).....	102
Tableau VI-9 : Tableau des effets	102
Tableau VI-10 : Valeurs du pH et du PE des trois crèmes comparées.....	111

Photos

Photo IV-1 : A) Noyaux de dattes (<i>Mech-Degla</i>).B) Poudre du noyau de dattes (<i>Mech-Degla</i>).....	32
Photos V-1 : La poudre du noyau et sa matière grasse (variété <i>Mech-Degla</i>).....	66
Photos V-2 : Résultats de l'activité antibactérienne de l'extrait aqueux du noyau de dattes	91
Photos VI-1 : la crème élaborée.....	99
Photos VI-2 : Viscosimètre (Thermo HAAKEVT-550).....	106

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale	01
-----------------------------	----

Etude bibliographique

CHAPITRE I : Noyau de dattes

I.1. Historique	03
I.2. Introduction	04
I.3. Noyau de dattes.....	04
I.4. Caractérisations physico-chimiques des DN	05
I.4.1.Caractéristiques physiques (morphologie) du ND	04
I.4.2. Compositions chimiques du ND.....	05
I.4.2. 1. Composition en matière protéique	05
I.4. 2.2. Composition en éléments minéraux de ND.....	06
I.4.2. 3. Les cendres	07
I.4.2.4. Hydrates de carbone (Carbohydrates)	07
I.4. 2.5. Les fibres.....	08
I.4.2.6. Les sucres	08
I.4.2.7. Teneur en polyphénols.....	09
I.5. Action pharmacologiques	09
I.5.1. Fonction antiseptique.....	09
I.5.2. Fonction Cosmétologique.....	10
I.5.3. L'activité antivirale	10
I.6. Différentes utilisations du noyau de dattes.....	10
I.6.1. Alimentation animale	10
I.6.2. Fabrication de charbon actif	11
I.6.3. D'autres utilisations.....	11
I.7. Conclusion.....	12

CHAPITRE II : Huile du noyau de dattes

II.1. Introduction.....	13
II.2. Caractéristiques organoleptiques de HND	13
II.2. 1. La viscosité.....	12
II.2.2. La couleur et l'odeur	13
II.3. Caractérisations physiques	13
II.4. Compositions chimiques de l'HND.....	14
II.4.1. Composition en acide gras	14
II.4.2. Composés en antioxydants naturels	16
II.4.2.1. Les polyphénols	16
II.4.2.2. Les stérols.....	17
II.4.2.3. Les tocophérols.....	17
II.5. Actions pharmacologiques de l'huile du noyau de dattes.....	20
II.5.1. Propriétés antioxydant.....	20
II.5 .2. Autres actions.....	24

CHAPITRE III : Crèmes cosmétiques biologiques et la peau

III.1. Définition.....	25
III.1.1. Définition d'un produit cosmétique naturel	25
III.1.2. Définition d'un produit cosmétique biologique	25
III.1.3. Les ingrédients autorisés dans la fabrication des crèmes cosmétiques.....	26
III.1.4. Les produits cosmétiques et l'oxydation.....	26
III.1.5. L'absorption percutanée des produits cosmétiques.....	26
III.2. La peau	27
III.2.1. Définition	27
III.2.1.1. L'épiderme	28
III.2. 1.2. Le derme	28
III.2.1.3. L'hypoderme	28
III.2.2. Le métabolisme lipidique.....	28
III.2.3. Fonctions métaboliques	28
III.2.4. Composition chimique de la peau	29
III.2.5. La protection pigmentaire	30
III.2.6. Le pH de la peau	30

III.3.Les émulsions	30
III.3.1. Mécanisme des émulsions.....	31

Etude expérimentale

Matériel et méthodes

IV.1. Matériel végétal.....	32
IV.1.1. Le choix de la variété	32
IV.2. Méthodes d'analyses.....	32
IV.3. Caractérisation physique de datte et du noyau de la dattes (<i>Mech-Degla</i>)	33
IV.3.1. Analyses physico-chimiques du noyau	33
IV.3.1.1. Détermination de la teneur en eau.....	33
IV.3.1.2. Détermination de l'acidité titrable	34
IV.3.1.3. Détermination de la teneur en protéines (<i>Méthode de kjeldhal</i>)	35
IV.3.1.4. Détermination de la teneur en cendres	36
IV.3.1.5. Détermination de la teneur en matière gras.....	36
IV.3.1.6. Détermination de la teneur en éléments minéraux par spectroscopie d'absorption atomique	38
IV.3.1.7. Détermination de la teneur en sucres	38
A. Dosage des sucres réducteurs	38
B. Dosage des sucres totaux	39
IV.3.1.8. Les caroténoïdes	39
IV.4. Dosage des antioxydants.....	40
IV.4.1. Préparation des extraits	40
IV.4.2. Dosage des polyphénols	42
IV.4.2.1. Dosage des polyphénols totaux.....	42
IV.4.2.2. Dosage des flavonoïdes.....	43
IV.4.3. Détermination du pouvoir antioxydant.....	44
IV.4.3.1. Pouvoir réducteur	44
IV.4.3.2. Pouvoir anti-radicalaire	45
IV.5. L'activité antibactérienne de l'extrait aqueux du noyau de dattes.....	48
IV.6. Caractérisation physique et chimique de l'huile du noyau de dattes.....	49
IV.6.1. Humidité	49
IV.6.2. Détermination de l'acidité	50

IV.6.3. Détermination de l'indice de peroxyde	51
IV.6.4. Détermination de l'indice d'iode	52
IV.6.5. Pourcentage en acides gras.....	53
IV.6.6. Pourcentage en insaponifiables	54
IV.6.7. Les polyphénols de l'huile du noyau de dattes.....	54
IV.7. Essai d'élaborer une crème cosmétique biologique par l'incorporation de l'huile du noyau de dattes (<i>Mech-Degla</i>)	55
IV.7.1. Optimisation d'une crème cosmétique par les plans d'expériences	55
IV.7.2. Elaboration d'une crème cosmétique passe par un plan de mélange réduit	55
IV.7.3. Préparation de la crème (Huile/Eau)	56
IV.7.3.1. Matières premières.....	57
IV.7.4. Préparation de la crème	58
IV.8. Analyses physiques des crèmes formulées	59
IV.8.1. Analyse des caractères organoleptiques	59
IV.8.1. 2. Mesure de la viscosité.....	59
IV.8.1.3. Le pouvoir d'étalement	59
IV.9. Réalisation expérimentale des plans factoriels complets	60
IV.9.1. Méthodologie expérimentale	60
IV.9.2. Le but de l'étude	60
IV.9.3. Les facteurs.....	60
IV.9.4. Les réponses désirées	61
A. Indice de peroxyde.....	61
B. Indice de peroxyde	61
C. Pouvoir d'étalement	61
IV.10. Contrôle du produit fini.....	61
IV.10.1. Teste de rhéologique	62
IV.10.2. Le pH.....	62
IV.10.3. Teste de stabilité.....	62

Résultats et discussion

Chapitre V

V. Caractéristiques physiques de dattes <i>Mech-Degla</i>	63
V.1. Caractéristiques morphologiques	63

V.2. Compositions biochimiques du noyau des dattes <i>Mech-Degla</i>	65
V.2.1. Humidité	65
V.2. 2. Acidité titrable	66
V.2.3. Protéines (Matières azotées totales).....	67
V.2. 4. Cendres	67
V.2.5. Identification des éléments minéraux des ND.....	68
V.2.6. Dosage des matières grasses.....	69
V.2.7. Sucres	70
V.2.8. Les carotenoides de ND.....	71
V.3. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile du noyau des Dattes (HND) de la variété étudiée (<i>Mech-Degla</i>).....	71
V.3.1. Indice d'iode	72
V.3.2. Indice d'acide	72
V.3.3. Indice de peroxyde.....	72
V.3.4. Pourcentage en acide gras et en insaponifiables	73
V.4. Polyphénols et activité antioxydante du ND et l'HND.....	73
V.4.1. Les polyphénols	74
V.4. 2. Les flavonoïdes	75
V.4. 3. Le pouvoir réducteur	76
V.4.4. Les corrélations entre les flavonoïdes, les polyphénols et le pouvoir réducteur...	81
V.4.5. Activité antiradicalaire	85
V.4.5.1. Rendement en extrait sec.....	85
V.4.5.2. Le pouvoir antiradicalaire des extraits du noyau	87
V.4.5.3. L'activité antiradicalaire de l'huile du noyau de dattes.....	89
V.5. L'activité antibactérienne.....	90

Chapitre VI

VI. Elaboration d'une crème cosmétique de soins.....	92
VI.1. Optimisation par un plan de mélange.....	92
VI.2. Traitement statistique des résultats d'expériences.....	94
VI.3. Etude de la stabilité par application d'un plan factoriel complet	100
VI.3.1. Effets des facteurs sur la stabilité de la crème formulée.....	100

VI.3.2. Modélisation mathématique	102
VI.4. Etude du comportement rhéologique de la crème formulée.....	106
VI.5. Analyses physiques de la crème formulée.....	110
Conclusion	112
Références bibliographiques	
Annexe	

INTRODUCTION

Introduction

La valorisation des sous-produits organiques dans l'industrie agroalimentaire par des moyens chimiques a attiré l'intérêt de beaucoup de chercheurs pour deux buts principaux : protection de l'environnement et l'exploitation économique.

L'agriculture oasienne en général et le palmier dattier en particulier jouent un rôle très important tant sur le plan culturel et socio-économique que sur le plan écologique. En effet, le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) est une plante vitale pour les régions désertiques où il constitue une base de survie à leurs populations (El Nemr et al., 2007).

On compte actuellement, de par le monde, plus de 2000 variétés ou cultivars différents, mais seul un nombre limité est valorisé pour la qualité de leurs fruits (Al-Hooti et al., 2002).

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

De nombreux travaux de recherche sont consacrés à la valorisation du noyau de dattes sous différentes formes : charbon actif (Girgis et al., 2002 ; El Nemr et al., 2007; Alhamed et al., 2009), supplément en alimentation de bétail (Hussein et Alhadrami, 2003), préparation de l'acide citrique et de protéines (Abou-Zeid et al., 1985 ; Ogaidi et al., 1988), en médecine traditionnelle (Elgasim et al., 1995; Ali et al., 1999; Hamada et al., 2002) et pour ses propriétés antimicrobienne et antivirale (Mossa et al., 1986 ; Sabah et al., 2007).

D'autres travaux concernant sa caractérisation ont relevé sa richesse en diverses substances biochimiques et minérales de valeur à savoir: fibres diététiques (22,5–94%), protéines (2,3–6,4%), cendre (0,9–1,8%), sucres (5-6%), composés phénoliques (3102–4430 mg/100g), et matière grasse (7 à 13 %) (Abdel Nabey, 1999 ; AL-Farsi et al., 2007,2008; Chaira et al., 2007). Cette dernière est composée d'acides gras (l'acide oléique : 56,1 %, acide linoléique : 11,6 %, acide laurique : 8,3 %, acide myristique : 6,0 % ...) (Al-Hooti et al., 1998). Il s'ensuit que des formulations aussi bien alimentaires que non alimentaires

intégrant le noyau de dattes sous de multiples formes peuvent apporter à celui-ci une valeur ajoutée conséquente.

La cosmétique biologique englobe la famille de produits contenant un maximum d'ingrédients naturels, issus du règne végétal, comme l'huile d'olive, d'amande ou d'argan, le karité ou les extraits de fruits, les huiles essentielles et les eaux florales (**Anonyme, 2003**) .

A cheval entre les médicaments et les cosmétiques, apparait le terme « cosméceutiques » sensés améliorer la beauté et la santé de la peau en usage externe (**Millikan, 2001**). En fait, l'usage traditionnel des plantes contre les maladies de la peau et tout spécialement à des fins cosméceutiques est une pratique assez commune dans la médecine domestique de beaucoup de culture (**Pieroni et al., 2004**). Comme ces mêmes auteurs l'ont souligné, il n'y a pas à notre connaissance, à l'échelle nationale en tout cas, d'études interdisciplinaires spécifiques au savoir traditionnel concernant les produits cosmétiques

Le présent travail porte dans une première partie sur la caractérisation physicochimique et antioxydante des noyaux de dattes et/ou de leurs extraits alors que la deuxième partie est consacrée à la possibilité de valorisation par leur incorporation dans une crème cosmétique biologique de soins. Nous avons adopté pour le dernier aspect de l'étude la méthodologie préconisée par les plans d'expérience et les plans de mélange.

PARTIE
THEORIQUE

CHAPITRE I

Noyau de Dattes

1. Historique

Le genre *Phoenix dactylifera* L. fait parti de la classe des Monocotylédones, d'une famille de plantes tropicales (*Palmoe* ou *Arecaceae*) est représentée par 200 genres et 2700 espèces réparties en six sous familles ; la sous famille des Coryphoideae elle-même subdivisée en trois tribus (**Ridakare et al., 1990**).

Le palmier dattier est une plante dioïque. Il comporte des pieds mâles (*dokkar*) et des pieds femelles (*nakhla*) (**Bakkaye, 2006**). Il se multiplie aussi bien par semis de graines (*noyau*) que par plantation de rejets (*djebbar /tmoutit*) (**Munier, 1973 ; Ben abdellah, 1990 ; Belguedj, 2002 ; Zaid, 2002**).

L'Algérie produit annuellement 450.000 tonnes de dattes qui peuvent présenter au minimum 10 % (45000 tonnes) de noyaux par an. Cette fraction est raisonnable pour des installations de leurs transformation comme matière première dans la production de charbon actif, la méthode de traitement est économique, peu coûteuse et le charbon actif issu est recommandé comme adsorbant efficace pour éliminer les chromes des effluents ayant une valeur industrielles (**Banat et al., 2003 ; El Nemr et al., 2007**).

« Lorsque ALLAH fit sortir Adam du Paradis, il lui ordonna d'emporter avec lui le palmier. Adam le planta à la Mecque. Tous les palmiers qui en sont la postérité directe appartiennent à l'espèce Ajwa. Tous les autres palmiers, dans les orientes et les occidents de la terre, sont issus des noyaux de ces dattes » **Imam Jaafar As Sadiq dans « Note sur le symbolisme du palmier » cité par Abbas, 2006.**

Ben abdellah, 1990 et Belguedj, 2002 ont fait une bonne description de la phase de multiplication dont nous donnons une synthèse dans ce qui suit. La multiplication du noyau (semis) ne reproduit pas fidèlement la « variété » dont il est originaire ; on obtient en moyenne, par semis, des noyaux à 50 % de sujet mâles et 50 % de sujets femelles. L'hétérozygotie des plants originaux provoque une très forte hétérogénéité de la descendance. Cette méthode de multiplication permettait aux phoenicicultures de réaliser des sélections parmi les meilleurs plants issus des noyaux et de les multiplier ensuite par voie végétative. En fin de compte, les variétés, résultant de cette sélection, représentent des cultivars ou phénotypes/écotypes.

I.2. Introduction

Les noyaux du palmier dattier sont des déchets de beaucoup d'industries de sa transformation (Al-Obaidi et al., 1976; Khatchadourian et al., 1983; Abou Zied et al., 1983,1991,1993; Youssif et al., 1990,1996; Nacib et al., 1997; Al-Hooti et al., 1997; Hobani, 1998; Nacib et al., 1999).

Plusieurs études sont consacrées à la caractérisation physico-chimique des noyaux de dattes (Almana et Mahmoud, 1994; Hamada et al., 2002; Besbes et al., 2004a,2004b, 2005 ; Chaira et al., 2007 ; Al-Farsi et al., 2007,2008). Par ailleurs, une abondante bibliographie est disponible concernant l'activité antioxydante des pépins et des noyaux de plusieurs espèces végétales : pépins d'agrumes (Bocco et al., 1998), grignons d'olives (Bouzide et al., 2005), grains d'écrou (Yang et al., 2009), pépins de raisins (Yilmaz et al., 2006 ; Bozan et al., 2008). Par contre, seuls Chaira et al., (2007) et Al-Farsi et al., (2008) se sont intéressés à notre connaissance à la caractérisation des propriétés antioxydantes des noyaux de dattes. Ces dernières représentent 6 à 15 % du poids total de la datte selon la variété et la qualité des dattes (Barreveld, 1993. Jassim et Naji, 2007 ;).

I. 3. Noyau de dattes (ND)

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 un sillon ventral; l'embryon est dorsal, sa consistance est dure et cornée (Figure I-1) (Dammak et al., 2007).

Le noyau possède un albumen (endosperme) dur et corné dont l'embryon dorsal est toujours très petit par rapport à l'albumen (2 à 3 mm) (Darleen et al., 1985).

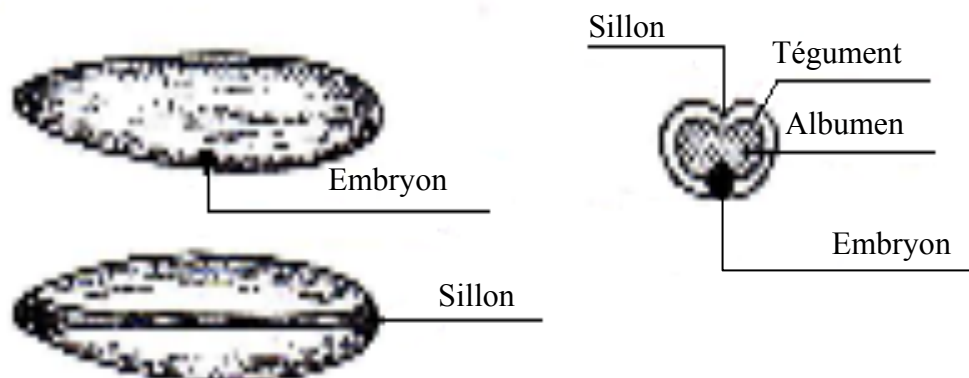


Figure I-1 : Noyau de dattes (**Munier, 1973**).

I.4. Caractéristiques physico-chimiques des ND

La caractérisation physico-chimique et structurale nous semble nécessaire pour une meilleure compréhension des aptitudes technologiques des noyaux de dattes, n'oublions pas que notre intérêt pour le noyau est dicté par la recherche d'une formulation cosmétologique naturelle.

I.4.1. Caractéristiques physiques (morphologie) du ND

Selon **Acourene et Tama (1997)**, une différence significative entre arbres a été relevée sur le diamètre, le poids, la longueur du noyau même si les palmiers pris en compte proviennent d'une même exploitation.

De plus, ces différences peuvent être induites par les types de pollen utilisés par les phoeniculteurs (**Khalifa, 1980**). Ce dernier auteur a démontré l'effet significatif des pollens sur les caractères morphologiques du noyau.

Les études effectuées par **Acourene et Tama, (1997)**, 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 – 1,69 g, diamètre : 0,58 – 1 cm et longueur: 2,9 – 3,15 cm.

I.4.2. Composition chimique du ND

I.4.2.1. Composition en matière protéique

Plusieurs auteurs ont déterminé la composition en protéine du noyau de dattes de différentes variétés (Sawaya et al., 1984 ; Besbes et al., 2004a ; Aldhaferi et al., 2004 ; Al-Farsi et al., 2007).

Les données moyennes (tableau I-1) des analyses montrent que les noyaux de dattes sont riches en protéines lesquelles représentent une biosubstance de valeur.

Tableau I-1 : Composition en matières protéines (% MS) du ND.

Variété	protéines (quand ce n'est pas spécifié : moyenne de plusieurs variétés)	Références
Oman		
Mebseeli	3,92	Al-Farsi et al., 2007
Om-Salah	5,40	Al-Farsi et al., 2007
Shahal	2,29	Al-Farsi et al., 2007
Autres	7,08	Rahman et al., 2007
A. saoudite	6,50	Khiyami et al., 2008
Egyptienne	6,00	El-shazly et al., 2009
EAU	6,00	Aldhaferi et al., 2004

I.4.2.2. Composition en éléments minéraux

L'analyse des éléments minéraux révélée par Chaira et al. (2007) Besbes et al. (2004a) et Devshony et al. (1992) montre que le potassium est le plus abondant dans le noyau de dattes, suivi par le phosphore, le magnésium puis le calcium.

Ce dernier avec le phosphore sont deux minéraux souvent en carence dans la nourriture (Chaira et al., 2007). Le sodium vient en dernier. Alors que parmi les micro-éléments, le fer a la teneur la plus élevée suivie par le zinc.

Le tableau I-2 résume les compositions en éléments minéraux des noyaux des dattes des différentes variétés selon les auteurs cités précédemment.

Tableau I- 2: Composition en éléments minéraux du ND de différentes variétés.

	Chaira et al. (2007) (Variétés tunisienne)	Besbes et al. (2004a) (Variétés tunisienne)	Devshony et al. (1992) (Variétés Israéliennes) (%)
K	0,23 – 0,28% (MS)	229 – 293**	25,4 – 28,9
Ca	0,026 – 0,034% (MS)	28,9 – 38,8**	1,35 – 1,87
Mg	0,048 % (MS)	51,7 – 58,4**	-
P	0,058 – 0,07% (MS)	68,3 – 83,6**	6,74 – 9,36
Na	9,57 – 10,37*	10,4 – 10,25**	0,38 – 1,48
Fe	1,76 – 1,88*	2,3 – 2,21**	0,22 – 1,68
Zn	1,17 – 1,36*	-	-
Cu	1,04 – 1,12*	-	0,07 – 0,2
Mn	0,27 – 0,35*	-	0,06 – 0,09

* mg 100.g⁻¹ de MS ; ** mg / 100g

I.4.2.3. Les cendres

La teneur en cendres de quelques variétés de dattes est donnée dans le tableau I-3.

Tableau I-3. Pourcentage des cendres existant dans le ND des différentes variétés de dattes.

Les variétés	Les cendres (% de MS)	Références
<i>Tunisienne</i>		
Allige	1,10 ± 0,005	Chaira et al., 2007
Deglet Nour	1,17 ± 0,056	
<i>Tunisienne:</i>		
Allige	1,15 ± 0,02	Besbes et al., 2004a
Deglet Nour	1,12 ± 0,05	
<i>Omanienne</i>		
Mabsili	1,03 ± 0,07	Al-Farsi et al., 2007
Om-sellah	1,16 ± 0,04	
Shahal	0,89 ± 0,02	
<i>Egyptienne</i>	2,9	El-shazly et al., 2009
<i>EAU</i>	1,0	Aldhaheiri et al., 2004
<i>Omanienne</i>	0,98	Rahman et al., 2007

I.4.2.4. Hydrates de carbone (Carbohydrates)

La concentration des carbohydrates dans quelques variétés du noyau de dattes est donnée dans le tableau I-4.

Tableau I-4 : composition en carbohydrates (en g / 100 g) du noyau de dattes.

Les variétés	Composition en carbohydrates (en g/100g)	Références
Omanienne		
Mabsili	86,89 ± 0,80	Al-Farsi et al., 2007
Om-sellah	83,14 ± 0,73	
Shahal	86,54 ± 0,51	
Tunisienne		
Allige	81,00 ± 0,91	Besbes et al., 2004a
Deglet Nour	83,10 ± 0,33	
A saoudien	60	Khiyami et al., 2008
Omanienne	62,31	Rahman et al., 2007

I.4.2.5. Les fibres

Pour l'ensemble des cultivars étudiés par différents auteurs, les noyaux de dattes ont un taux en fibres (brut et diététiques) variant de 71 – 94 % (tableau I-5). Les valeurs en : pectine soluble (0,67 %), acide de pectine brute (3,12 %), prépectine (1,43 %) et la pectine totale (3,21 %) sont supérieures à celles de la pulpe de dattes (respectivement : 0,51% ; 2,65 %; 1,02 % ; 2,77 %) (Barreveld, 1993).

Tableau I-5 : Taux de fibres dans quelques variétés du noyau de dattes.

Les variétés	Composition en fibres (en % (m ND))	références
Oman :		
Mabsili	79,84 ± 1,85	Al-Farsi et al., 2007
Om-sellah	80,15 ± 3,19	
Shaha	77,75 ± 1,97	
Oman		
Mabsili	81 – 94	Al-Farsi et al., 2008
EAU	FB : 13,5 FD : 58,3	Aldhaheiri et al., 2004

FB : fibres brut, **FD** : fibres diététiques.

I.4.2.6. Les sucres

La teneur en sucres totaux ainsi que la proportion en sucres réducteurs et de saccharose du noyau de dattes varient selon les variétés (**Bennamia et Messaoudi, 2006**) dans les limites de 4,4 à 4,6 % pour les sucres totaux, et de 2,2 % du poids du noyau en sucres réducteurs (**Chaira et al., 2007**).

Les teneurs (en g) en mannose, glucose, allose, galactose, arabinose, xylose, rhamnose et en fructose du noyau de dattes sont de 20,9 ; 2,01 ; 1,96 ; 0,35 ; 0,99 ; 0,48 ; 0,03 ; 0,01 respectivement (**Aldhaheiri et al., 2004**).

Tableau I-6 : La teneur en g/100g des sucres présente dans les noyau de dattes.

Les variétés	Composition en sucres	références
Tunisienne :		
Allige	5,44 ± 0,05	Chaira et al., 2007
Deglet Nour	5,65 ± 0,18	
Egyptienne :	2,22 - 3,99	Ibrahim et al., 1999

I.4.2.7. Teneur en polyphénols

L'étude de la composition du noyau de dattes en polyphénols a attiré l'intérêt de beaucoup d'auteurs (**Besbes et al., 2004b,2005 ; Dammak et al., 2007 ; Khanavi et al., 2010**).

Besbes (2004b) et ses collaborateurs ont mené une étude sur des variétés des noyaux de dattes récoltées sur des palmeraies tunisiennes. Les différentes variétés analysées ont présenté un contenu phénolique dans la gamme de 215 et 526 mg / kg de MS.

Mansouri (2005) et ses collaborateurs ont mené une étude sur des variétés de dattes mûres récoltée sur des palmeraies de *Ghardaia*. Les différentes variétés analysées ont présenté un contenu phénolique dans la gamme 2,49 - 8,36 mg/100 g du poids à l'état frais. Ces résultats ont prouvé que la datte a un contenu phénolique bas comparé à d'autres fruits. La quasi-totalité des dattes est marquée par une astringence plus ou moins prononcée due au dépôt d'une couche de tanins en dessous de la peau au cours du stade *loulou*. Les teneurs en tanins insolubles pour les dattes vertes, mûres stockées sont respectivement de l'ordre de 55,39 et 219 mg /100 g de M.S.

I.5. Actions pharmacologiques

I.5.1. Fonction antiseptique

Selon **Al-Qarawi et al. (2005)**, les extraits des noyaux de dattes ont l'aptitude de reconstituer les fonctions normales des foies empoisonnés. Ils les protègent également contre l'hypatotoxicité (**Jassim et Naji, 2007**).

I.5.2. Fonction cosmétologique

Selon **Bouza et al. (2002)** cités par **Chaira et al., (2007)** l'extrait du noyau de dattes abaisserait clairement et rapidement les rides du visage.

I.5.3. L'activité antivirale

L'utilisation du noyau ou des grains de différents fruits et légumes est connue depuis l'antiquité comme un complément alternatif dans la médecine. Selon **Jassim et Naji (2007)**, les noyaux/pépins possèdent des actions bénéfiques contre le stress et les symptômes secondaires. Ils ont souligné l'exemple de la poudre des noyaux d'abricots employée par les mexicains comme un remède traditionnel dans le traitement du cancer ce qui est connu aussi en Russie dès 1845.

Les études réalisées par **Jassim et Naji (2007)** montrent qu'une faible concentration d'un extrait acétonique (100 – 1000 µg/ml) du noyau de dattes (variété *Abu Dhabi*) est capable d'inhiber les états infectieux.

I.6. Différentes utilisations du noyau de dattes

I.6.1. Alimentation animale

Pour augmenter le taux de croissance chez les animaux, la poudre du noyau de dattes est additionnée à l'alimentation de bétail, elle a une action qui contribue à une augmentation des œstrogènes et /ou testostérone dans le plasma (**Jassim et Naji, 2007**).

L'utilisation des sous produits de dattes dans l'alimentation du bétail a été étudiée pour la première fois par **Ali et al. (1956)** et dans l'alimentation des poissons par **Youssif et al. (1996)**. De son côté, **Osman et al., (1999)** ont signalé les effets semblables des noyaux et des pulpes de dattes dans l'alimentation des poissons et des animaux laitiers .

Actuellement, les noyaux de différentes variétés de dattes sont principalement utilisés dans l'alimentation du bétail (bovin, mouton, chameaux, et les volailles) (**Al-Farsi, 2008 ; Rahman et al., 2007**).

I.6.2. Fabrication de charbon actif

La propriété principale des charbons actifs semble liée à la présence de micropores responsables de leur pouvoir adsorbant tandis que les macropores et les mésopores s'apparentent à des conducteurs de fluides vers la surface interne (**Addoun et al., 2000**).

Les précurseurs du charbon peuvent être d'origine botanique (les noyaux de fruits entre autres), minérale (charbon par exemple) ou issus de matériaux polymères (caoutchouc notamment) (**Banat et al. (2003)**). Selon **Garcia (2002)** environ 50% de charbon actif utilisé dans la pratique industrielle sont d'origine botanique (**Banat et al., 2003**).

Les déchets agricoles lignocellulosiques (substances organiques et inorganiques) contiennent des valeurs élevées en carbone (**Banat et al., 2003**) sont considérés comme une bonne source de production du charbon actif (**Haimour et Emeish, 2006**). D'après **Addoun et al. (2000)**, les résultats obtenus, montrent que la carbonisation de noyaux de dattes ; peuvent conduire à l'obtention de charbon actif, qui pourrai avoir des applications diverses : purification des gaz, élimination des phénols, traitement des eaux polluées et dans la pharmacologie (**Alhamed., 2009 ; Bouchelta et al., 2008**).

Le charbon actif produit par les noyaux de dattes a une capacité d'adsorption élevée qui permet d'éliminer le chrome (Cr) toxique de différentes solutions, due à sa caractéristique physico-chimique, **El Nemer et al. (2007)**. Leur processus a été employé pour évaluer la capacité maximum d'adsorption.

I.6.3. Autres utilisations

Les noyaux sont un sous produit intéressant de dattes. En effet, de ces derniers, il est possible de fabriquer de l'acide citrique et des protéines à l'aide des microorganismes suivants : *Candida lipolytica*, *Aspergillus oryzae* et *Candida utilis* (**Jassim et Naji, 2007**).

Selon **Rahman et al. (2007)**, le noyau de dattes torréfié est peut être additionné à une boisson traditionnelle décaféinée qui peut substituer le café quand la caféine est une contrariété.

D'autres études révélées par **Al-Turki, 2008 ; Rahman et al., 2007**, indiquent qu'une telle boisson est aussi utilisée depuis longtemps dans le monde arabe, un mélange de poudre de noyau de dattes grillées de manière semblable avec la poudre du café comme une boisson chaude, cette dernier permet de réduire la caféine.

I.7. Conclusion

Si on considère que la datte entière est composée de la pulpe et du noyau, on peut conclure que si la pulpe est très riche en sucres soit un grand pouvoir énergétique, elle est riche aussi en éléments minéraux et en vitamines. La composition chimique du noyau n'est pas insignifiante, sa richesse en glucides et matière grasse contribue à l'enrichissement de la datte.

CHAPITRE II

Huile du Noyau de Dattes

II.1. Introduction

Les noyaux de dattes, en plus de leurs applications en pharmacologie, peuvent être une source potentielle d'huile de table (**Jassim et Naji, 2007**).

II.2. Caractéristiques organoleptiques de l'huile du noyau de dattes (HND)

II.2.1. La viscosité

Peu d'études sont consacrées aux caractères rhéologiques de l'huile du noyau de dattes. **Besbes et al. (2004a)** a évalué la viscosité des huiles de noyaux de deux variétés de dattes *Deglet Nour* et *Allig* qui sont respectivement de : 20- 40 mPa.s . Cette dernière semble, en se référant à la littérature scientifique, légèrement plus faible que celle de l'huile d'olive (60 mPa.s) (**Fomuso et Akoh, 2002**). Par ailleurs, **Oomah, et al. (2000)** ont montré que la viscosité de l'huile de framboise est semblable à celles de l'HND. En fait, la viscosité est directement liée à la présence des acides gras à courtes chaînes (**Gustone et al., 1986; Geller et Goodrum, 2000**).

II.2.2. La couleur et l'odeur

L'huile extraite des noyaux de dattes est de couleur jaunâtre verte pâle avec une odeur agréable (**Barreveld, 1993**). Ceci est confirmé dans une étude effectuée par **Besbes et al., (2005)** concernant la couleur de l'huile du noyau de dattes de deux variétés tunisiennes *Deglet Nour* et *Allig*. Cette même étude montre que ces dernières donnent une couleur jaune plus foncée par rapport aux huiles de palme, de soja, de maïs, de tournesol et d'olive (**Hsu et Yu, 2002**). Selon **Besbes et al. (2004a)** cette couleur des huiles est due à la présence des caroténoïdes.

II.3. Caractéristiques physiques de l'HND

Le Tableau II-1 récapitule quelques indices physiques de HND des différentes variétés étudié par plusieurs auteurs.

Tableau II-1 : Valeurs moyennes de quelques indices physiques de l'HND selon certains auteurs.

Caractérisations physiques \ Auteurs	El-Shurafa et al., 1982 (Dattes libyennes)	Devshony et al., 1992 (Dattes Israéliennes)	Mehran et Filsoof, 1974 (Dattes Iraniennes)
Indice d'iode (II)	54,8	49 ,5	51,03
Indice de saponification (IS)	207	221,0	-
Indice d'acide (IA)	1,75	3,76	-
Insaponifiable (%)	-	0,78	-

II.4. Composition chimique de l'HND

II.4.1. Composition en acide gras

Selon les études effectuées par plusieurs auteurs (**Barreveld, 1993 ; Abdel Nabey, 1999, Besbes et al., 2005**) le pourcentage en matières grasses de l'huile du noyau de dattes varie de 7 à 13 % ce qui peut justifier sa valorisation. **Besbes et al., (2004a, 2005)** ont prouvé que l'huile de noyaux de deux variétés de dattes tunisiennes (*Daglet Nour et Allig*) est mono-insaturée.

Par ailleurs, les acides gras de l'huile du noyau de dattes se présentent sous deux formes : saturée et insaturée selon le type de noyaux. **Al-Shahib et Marshall (2003)** ont effectué des études sur quatorze (14) variétés de dattes, lesquelles montrent que 14 types d'AG peuvent exister dans l'huile de ND alors que seulement huit (8) sont relevés dans la pulpe du fruit et à de faibles concentrations.

Al-Showiming (1990), Al-Hooti et al (1998), Al-shahib et Marshall (2003), Besbes et al (2004a) rapportent un taux élevé en acide oléique (41,1 – 58,8 g/100g) dans 20 variétés de dattes analysées.

La teneur en acides gras de différents HND est récapitulée dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Composition moyenne en acides gras de différentes variétés de l'HND étudiées par plusieurs auteurs.

	Auteurs Acide gras	Al-Showiming (1990)	Al-Hooti et al (1998)	Al-shahib et Marshall (2003)	Besbes et al. (2004a)
Acides gras saturés	C _{8 : 0}	-	-	-	-
	C _{10 : 0}	0,3 – 0,5	6,3 – 7,1	0 - 0,8	0 ,07 – 0,8
	C _{12 : 0}	15,4 - 4,7	5,2 – 10,9	0 – 6	5,81 - 17,8
	C _{14 : 0}	7,4 - 11,8	5,3 – 13	8,4 – 24,1	3,12 – 9,84
	C _{16 : 0}	6,7 - 10,1	10,6 – 12,00	10,7 – 12,7	10,9 -15,0
	C _{17 : 0}	0,1 - 0,5	1,4 – 3,7	11,1 – 13,0	-
	C _{18 : 0}	0,2 - 1,3	0,7 – 3,0	-	3,0 – 5,67
	C _{20 : 0}	0,5 - 1,3	0,5 – 0,8	2,8 – 4,8	-
	C _{21 : 0}	0,1 - 0,6	0,6 – 0,7	-	-
Acides gras insaturés	C _{22 : 0}	0,2 - 2,2	-	-	-
	C _{23 : 0}	0,1	-	-	-
	C _{14 : 1}	0,1 - 0,5	57,1 – 58,3	-	-
	C _{16 : 1}	42,6 - 56,9	11,6 – 58,8	40,6 – 52,8	0,11 – 1,52
	C _{18 : 1 (9)}	0,2 - 3,4	-	6 – 10,1	41,3 – 47,7
	C _{18 : 2}	0,3 - 1,3	0,1 – 0,2	-	12,2 – 21,0
	C _{18 : (9 ,12)}	-	-	-	0,81 – 1,68
	C _{18 : 3}	-	-	-	-

II.4.2. Composés en antioxydants naturels

Des auteurs suggèrent exploiter l'huile du noyau de dattes comme source assez riche en antioxydants naturels : polyphénols, stérols, tocophérols et caroténoïdes (**Besbes et al., 2007**). Selon ces derniers, ces substances ont une activité antioxydante supérieure à celle des antioxydants synthétiques (BHA, BHT). D'autre part, elles présentent un avantage émanant de leur origine naturelle ; de ce fait, leur utilisation rationnelle n'implique pas de risque sur la santé humaine contrairement aux antioxydants synthétiques.

Les mêmes auteurs ont identifié par Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et chromatographie de phase gazeuse couplée à un spectrophotomètre de masse (CG-MS) les composés phénoliques, les stérols et les tocophérols contenus dans l'huile du noyau de dattes (Voir figures II-1, II-2, II-3 et tableau II-4, II-5, II-6).

II.4.2.1. Les polyphénols

L'huile du noyau de dattes est riche en composés phénoliques (**Besbes et al., 2004b**). La composition en polyphénols de l'huile du noyau de dattes dépend des conditions de stockage (**Marinova et Yanishlieva 2003**).

Dans la figure II-1, deux pics (1 et 8) ne sont pas identifiés. Selon toujours **Besbes et al. (2004b)**, ils pourraient être responsables de l'activité antioxydante et que d'autres composés sont présents dans l'huile du noyau de dattes : Hydroxytyrosol, Acide gallique, Tyrosol, Acide 3,4-dihydroxyphenylacétique...etc (tableau II-3).

Selon **Visioli et Galli (1998)**, **Ucella (2001)**, **Malik et Bradford (2006)** l'oleuropéine, le tyrosol, l'hydroxytyrosol et le demethyl-oleuropeine possèdent des propriétés biologiques et fonctionnelles attribuées à leur capacité antioxydante. Ces composés protègent des risques cardiovasculaires et des risques de cancers tout en réduisant l'excrétion urinaire du F₂-isoprostane, biomarqueur du stress oxydant (**Visioli et al., 2000**).

La classification des polyphénols est basée sur le nombre et la nature des substituants dans le noyau aromatique. La présence de groupements hydroxyles et la structure aromatique, confèrent à ces composés des propriétés antioxydantes par transfert d'hydrogène, chélation de métaux, ou inhibition enzymatique (**Robards et al., 1999**; **Garcia-Alonson et al., 2004** ; **Halliwel et al., 2005**; **Dimitrios, 2006**). Cette activité est fonction du nombre et de la position des groupements hydroxyles (**Williamson et Manach, 2005** ; **Villano et al., 2007** ; **Aoshima et Ayabe, 2007**).

II.4.2.2. Les stérols

Selon **Salvador et al. (2001)**, les stérols contenus dans l'huile du noyau de dattes (3000 à 3500 mg/kg) sont plus élevés que ceux de l'huile d'olive (1500 mg/kg). Selon toujours ces auteurs, dans l'huile d'olive, le β -sitostérol est majoritaire (75 à 87 %) alors que **Besbes et al. (2004b)** révèlent que dans l'huile du noyau de dattes cette molécule est associée au Campesterol (90 %) tout en notant la présence de β -sitostérol dans les huiles végétales (de grains de raisins, l'huile d'arachide, l'huile de tournesol).

II.4.2.3. Les tocophérols

L'huile du noyau 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 (β , γ et δ) sont présents à l'état de traces (**Besbes et al., 2004b**).

Les tocophérols présentent une activité antioxydante importante en prévenant l'action de l'oxygène singulet, initiateur de la peroxydation des lipides (**Chan, 1998; Lu Curto et al., 2001 ; Hastya et al., 2007**). Par son caractère hydrophobe, l' α -tocophérol peut s'insérer au niveau des membranes biologiques et neutraliser les radicaux peroxydes ($\text{LOO}^\bullet$) ; en outre, ce tocophérol présente un effet synergique avec le β -carotène en le protégeant contre l'oxydation (**Perrin, 1992**).

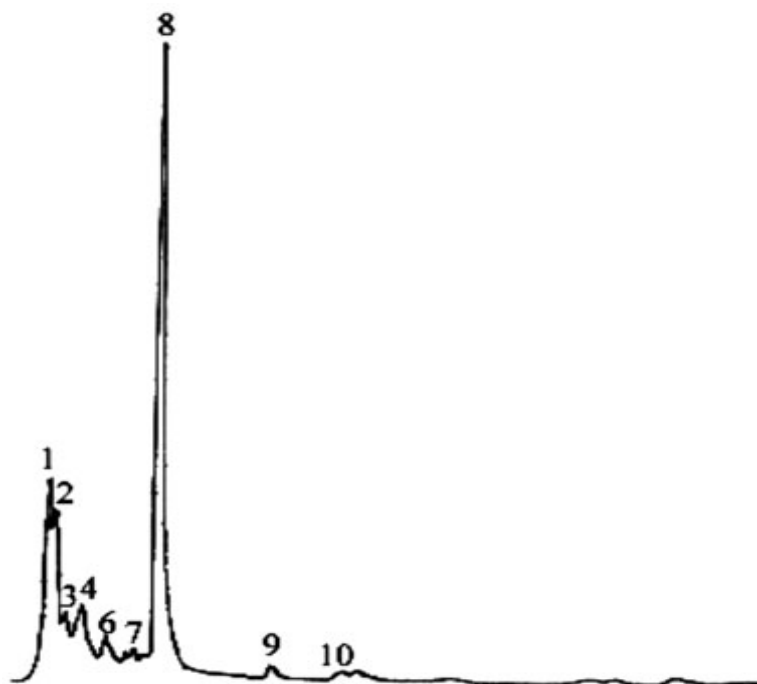


Figure II- 1 : Profil des composées phénoliques de l'huile du noyau de dattes par HPLC
(Besbes et al., 2004b)

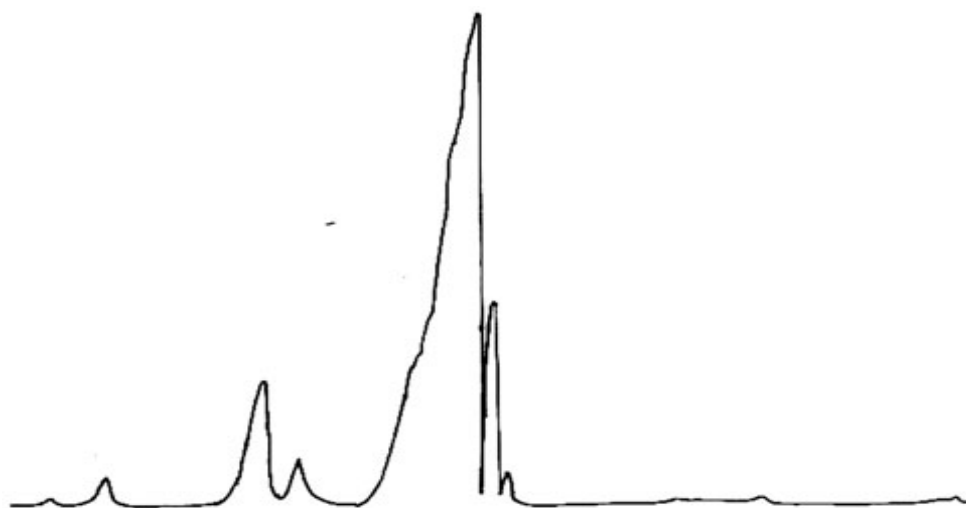


Figure II-2: Profil en stérols de l'huile du noyau de dattes par CG-MS (Besbes et al., 2004b)

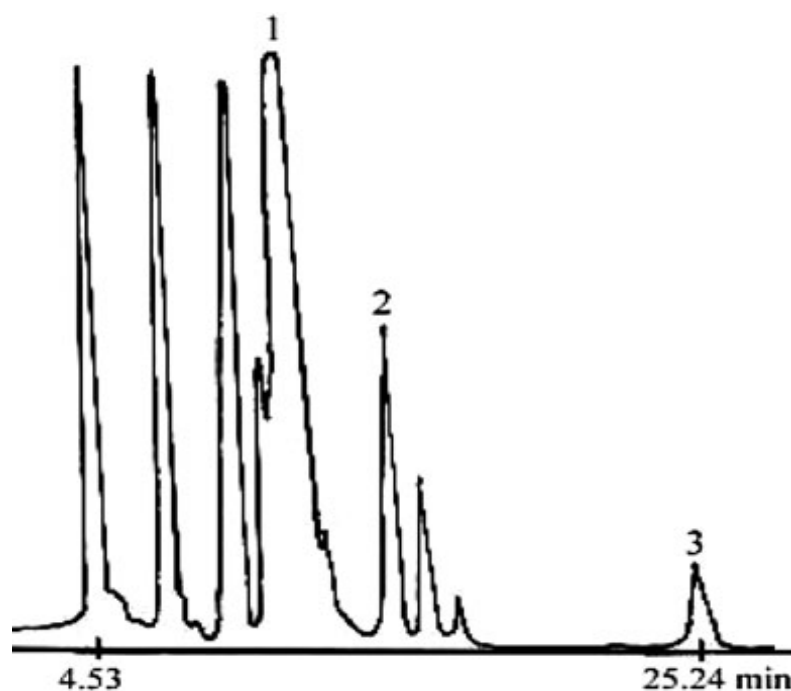


Figure II-3: Profil des tocophérols de l'huile du noyau de dattes par HPLC
(Besbes et al., 2004b).

Tableau II-3: Principaux constitués en composé phénolique de l'huile du noyau de datte en %.

Polyphénols	Composition (%) (Besbes et al., 2004b)
Non identifié	50 - 66
Hydroxytyrosol	6,94 – 10,22
Acide gallique	2,48 - 4,11
Acide protocatechiques	4,26 - 9,62
Acide 3,4-dihydroxyphenylacétique	1,56
Tyrosol	4,50 - 8,10
Acide caféique	1,30 – 4,95
Acide <i>p</i> -coumarique	0,22 - 0,26
Oleuropeine	0,11 - 0,18

La structure chimique de quelques composés phénoliques est donnée dans la figure II-4.

Tableau II-4: Principaux constituants des stérols de l'huile du noyau de dattes en %.

Stérols	Concentration (%) (Besbes et al., 2004b)
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 structure chimique de quelques composés de stérol est donnée dans la figure II-5.

Tableau II-5 : Principaux constituants en tocophérols de l'huile du noyau de dattes en %.

Tocophérols	Composition (%) (Besbes et al., 2004b)
α - tocophérol	24,97 - 38,85
γ - tocophérol	3,76 - 5,40
σ - tocophérol	1,22 - 2,40

La structure chimique de quelques composés de tocophérol est donnée dans la figure II-6.

II.5. Actions pharmacologiques de l'huile du noyau de dattes

II.5.1. Propriétés antioxydantes

Les agents antioxydants rencontrés dans l'huile du noyau de dattes sont la vitamine E, les caroténoïdes, les composés phénoliques (des phénols simples comme l'hydroxytyrosol et des phénols complexes comme l'oleuropéoside), des stérols et des tocophérols (**Besbes et al., 2004b**). L'activité a été vérifiée *in vitro* et *in vivo* par **Dammak et al. (2007)**. Rappelons que la vitamine E est un mélange de α , β , γ et σ tocophérol (**Wilfred et Ralph, 2008**).

Il convient de noter que 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 antioxydante synergique très bénéfique dans la prévention de certaines formes de cancers et du vieillissement (**Ghedira ., 2005**).

Les études au laboratoire ont montré que les dérivés de l'hydroxytyrosol stimuleraient la production d'oxyde nitreux, médiateur de l'activité relaxante ayant aussi une action antithrombotique et antioxydante (**Léger, 1999**).

Les polyphénols peuvent être conjugués avec un ou plusieurs résidus glycosyls ou liés avec d'autres composés chimiques tels que des amines ou les lipides (**Nève, 2002**). Cette structure leur confère des propriétés biologiques et anti-oxydantes importantes (**Blokhina et al., 2003 ;Vattem et al., 2005**).

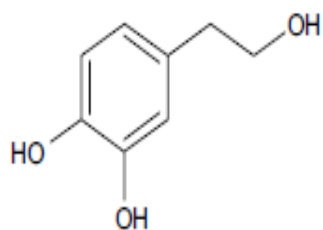
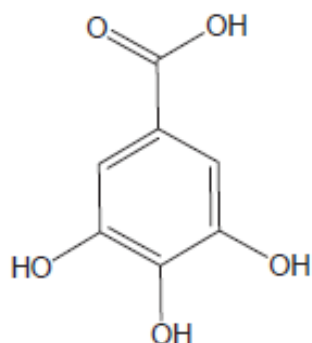
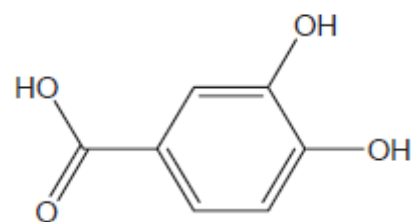
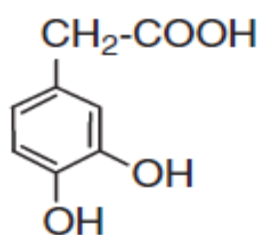
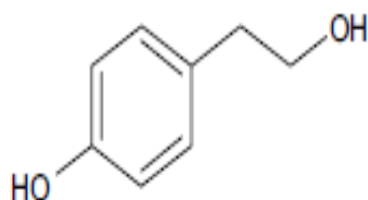
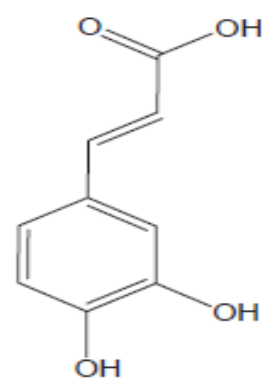
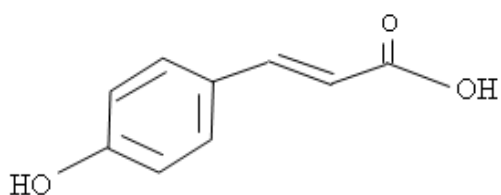
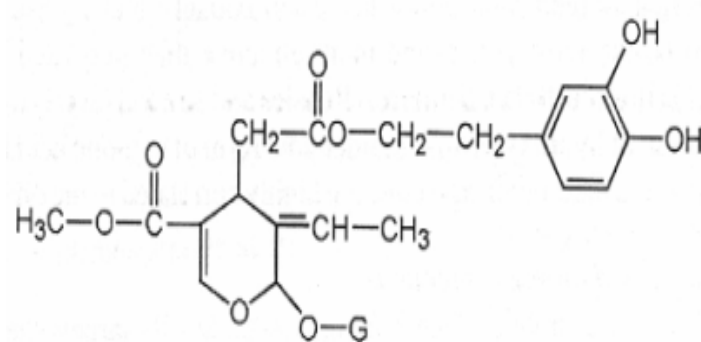
**Hydroxytyrosol****Acide gallique****Acide protocatechiques****Acide 3,4-dihydroxyphenylacétique****Tyrosol****Acide caféique****Acide p-coumarique****Oleuropeine**

Figure II-4: Structure chimique de quelques polyphenols de l'HND.

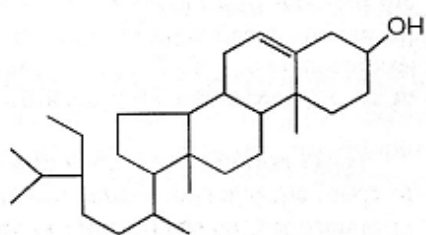
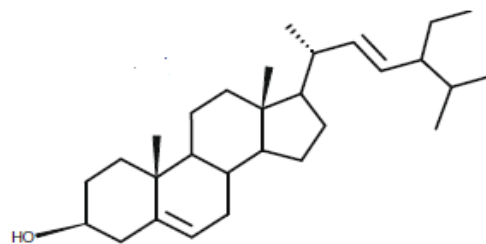
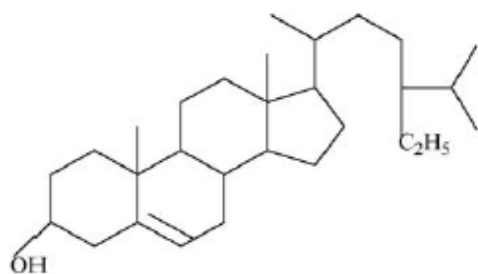
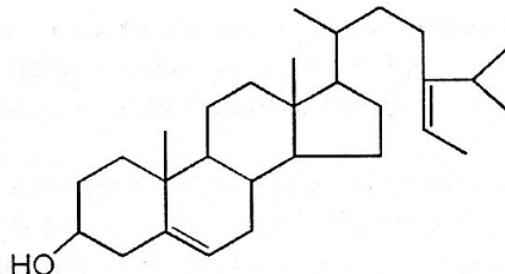
 **β - sitostérol****Stigmastérol****Campesterol****D5-avenasterol**

Figure II-5 : Structure chimique des stérols de l'HND.

II.5 .2. Autres actions

L'huile du noyau de dattes est non siccative et se caractérise par une :

- Composition équilibrée en acides gras (**Besbes et al., 2004a, 2005**) ;
- Résistance à l'oxydation, puissante au chauffage et au stockage (**Besbes et al. 2005**) ;
- Richesse en polyphénols antioxydantes (**Besbes et al., 2004b ; Chaira et al., 2007**) ;
- Richesse en caroténoïdes (β -carotène) lui donnant une coloration jaune dorée (**Barreveld, 1993**) ;
- Voie de protection contre les UV_A, UV_B, UV_C responsables du vieillissement cellulaire (**Besbes et al. 2004a, 2005**).

Ces propriétés lui ouvrent des perspectives dans de nombreux domaines :

➤ *Alimentaire* :

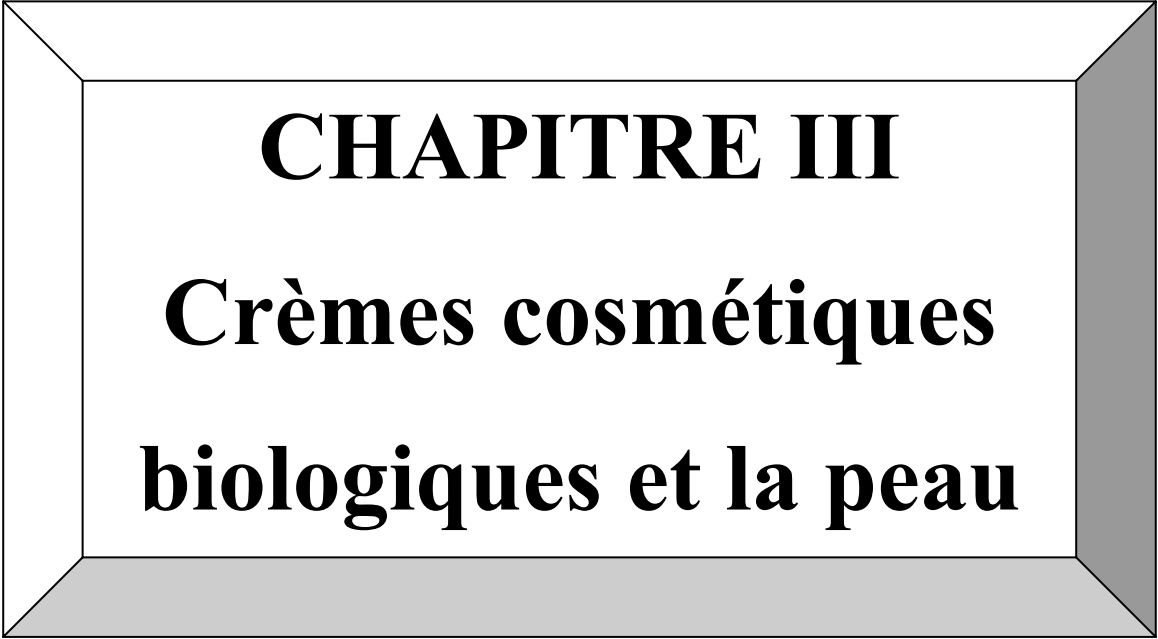
- Comme l'huile diététique de table ou de friture (**Jassim et Naji, 2007**) ;
- Comme matière première dans la fabrication de la margarine à la quelle elle associe la couleur du beurre et la protection contre l'oxydation (**Besbes et al., 2005**).

➤ *Cosmétique* :

- Incorporé dans des crèmes cosmétiques de soins (**Dammak et al., 2007**), elle contribuera à protéger l'épiderme contre les effets néfastes des UV_A, UV_B du soleil et contre les radicaux libres responsables du vieillissement cellulaire (**Besbes et al., 2005**) telle que les composées phénoliques, les caroténoïdes...etc.

➤ *Savonnerie* :

- Elle contribue à améliorer le pouvoir moussant du savon par ses AG à courte chaîne (C₁₂ et C₁₄) (**Besbes et al., 2005**).



CHAPITRE III

Crèmes cosmétiques biologiques et la peau

VI.1. Définition

Parmi toutes les définitions rencontrées concernant les cosmétiques, nous en avons repris deux :

- 1) celle donnée par **Padilla et al. (2005)** : les produits cosmétiques sont des émulsions d'un mélange de deux phases différents ;
- 2) celle donnée par le Comité d'Experts sur les Produits Cosmétiques du Conseil de l'Europe (**Anonyme, 2003**) : on entend par produit cosmétique, toute substance ou préparation destinée à être mise en contact avec les diverses parties superficielles du corps humain, notamment l'épiderme, les systèmes pileux et capillaire, les ongles, les lèvres et les organes génitaux externes, ou avec les dents et les muqueuses buccales, en vue, exclusivement ou principalement, de les nettoyer, de les parfumer, d'en modifier l'aspect, de les protéger, de les maintenir en bon état ou de corriger les odeurs corporelles.

Du point de vue étymologique, le mot cosmétique vient du grec ***kosmêtikos***, de ***kosmos*** qui désigne la beauté, l'ordre, l'ornement, la parure, la belle apparence.

Toutes les définitions des crèmes cosmétiques qui suivent sont tirées de ce deuxième document source.

VI.1.1. Définition d'un produit cosmétique naturel

Un « produit cosmétique naturel » signifie tout produit qui se compose de substances naturelles de toutes origines et qui est préparé dans des conditions bien définies.

En fait, un produit fini ne peut être qualifié de « naturel » que s'il ne referme aucun produit de synthèse à part les conservateurs, les parfums et les propulseurs. Les composants utilisés en phytothérapie constituent essentiellement les ingrédients des cosmétiques naturelles.

VI.1.2. Définition d'un produit cosmétique biologique

Il s'agit ici de produits contenant un maximum d'ingrédients naturels, issus du règne végétal. Cela sous-entend que cette catégorie de cosmétiques renferme une plus grande proportion d'ingrédients naturels comparativement aux cosmétiques naturelles. On précise cependant, que les fabricants s'interdisent de recourir à des substances indésirables (la plupart des substances de synthèse comme les silicones et les conservateurs puissants ainsi que les matières premières non renouvelables et à risque mortel pour les animaux). En réalité, il n'y a pas pour le moment de réglementation spécifique relative au taux d'ingrédients naturels.

Il importe de relever l'absence pour l'heure de référentiel officiel relatif aux cosmétiques BIO ce qui a conduit à l'élaboration de plusieurs « textes repères » privés (**Anonyme, 2003**). Nous avons tiré de ce dernier quelques informations données en annexe I.

VI.1.3. Les ingrédients autorisés dans la fabrication des crèmes cosmétiques

Tous les ingrédients naturels ou synthétiques autorisés sont résumés dans l'annexe I.

VI.1.4. Les produits cosmétiques et l'oxydation

Les conséquences de l'oxydation d'un corps gras dans une formule cosmétique sont l'aspect et la texture, nutritionnel (acides gras polyinsaturés, vitamines) et sensoriel (odeur, couleur et goût). Elles affectent directement la qualité marchande du produit (**Judde, 2004**).

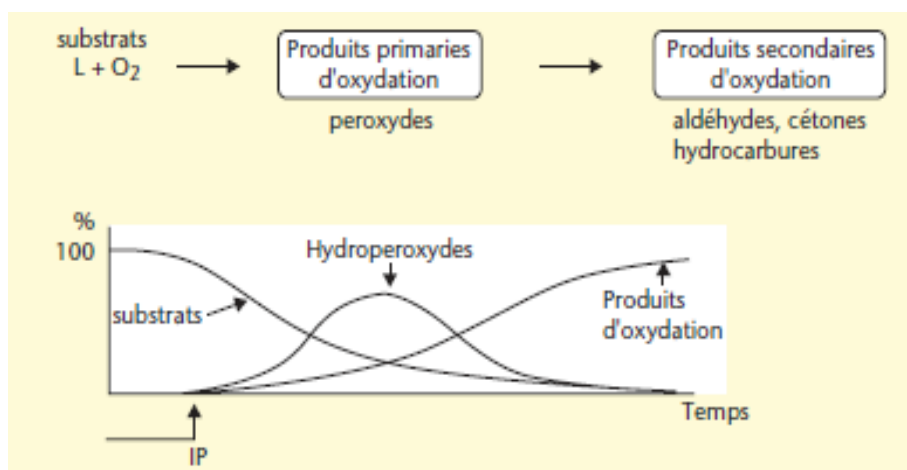


Figure III-1: Représentation de la cinétique de formation et de décomposition des hydroperoxydes et de la cinétique de formation des produits secondaires d'oxydation (**Judde, 2004**).

Dans les produits cosmétiques, les cinétiques des réactions d'oxydation atteignent rarement le stade de terminaison (stade finale d'oxydation) (voir figure III-1) (**Judde, 2004**).

VI.1.5. L'absorption percutanée des produits cosmétiques

Les préparations cosmétiques ont pour but principal de nettoyer, protéger, maintenir en bon état, modifier l'aspect, parfumer ou corriger l'odeur des parties superficielles du corps humain avec lesquelles elles sont soumises en contact (**Anonyme, 2007**).

L'absorption percutanée d'une substance, en accord avec **Rothaman (1954)**, peut être définie comme étant la somme de deux phénomènes qui sont, d'une part, une pénétration d'une molécule du milieu extérieur au sein de la peau entière et, d'autre part, une résorption depuis les structures cutanées par la circulation sanguine ou lymphatique.

VI.2. La peau

VI.2.1. Définition

La peau est un organe complexe recouvrant le corps en entier. On peut citer quelques unes de ses caractéristiques (**Girotti-Chanu, 2006**) : poids (15% du poids total du corps adulte), surface (en moyenne 2 m²), épaisseur (1,5 – 4 mm selon la région anatomique), nombreux vaisseaux sanguins qui (transportant 8 à 10 % du sang en circulation dans le corps). La peau humaine normale (figure III.2) est constituée de trois compartiments distincts (**Girotti-Chanu, 2006**) :

- L'épiderme,;
- Le derme ;
- L'hypoderme.

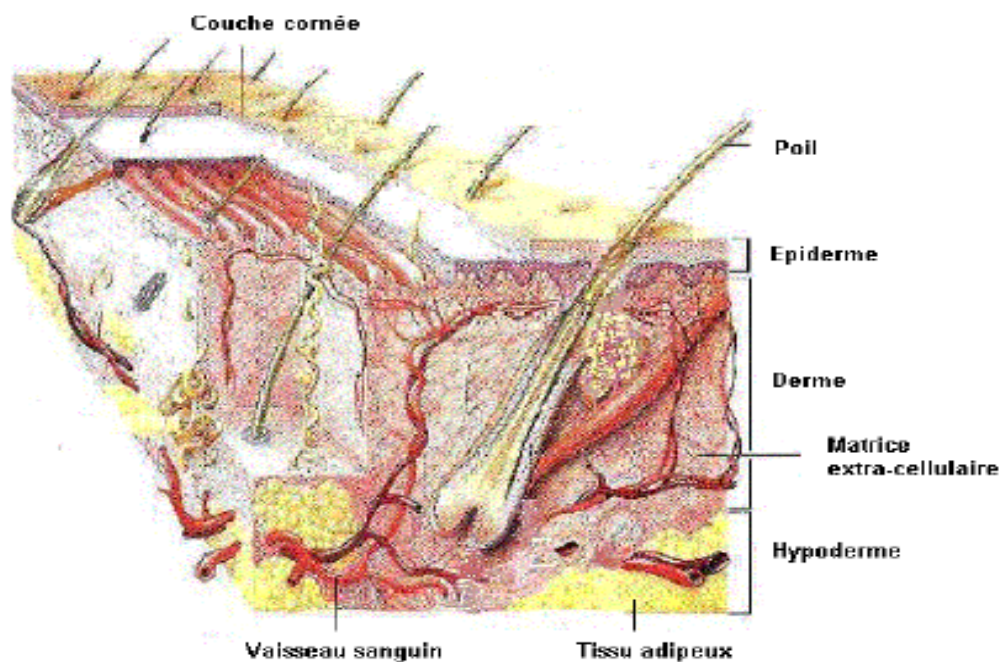


Figure III-2 : Structure de la peau humaine normale ((**Girotti-Chanu, 2006**) :

VI.2.1.1. L'épiderme

Il est constituée de quatre types cellulaires :

- les kératinocytes en grande majorité (90%) ;
- les mélanocytes ;
- les cellules de Langerhans ;
- les cellules de Merkel.

Notons, par ailleurs, que l'épiderme est constitué à son tour de cinq couches superposées de structure différentes.

VI.2. 1.2. Le derme

Les fibres de collagène s'entrecroisent en faisceaux dans le derme pour conférer à la peau résistance, tonicité et élasticité. Le derme lui même est constitué de vaisseaux sanguins et lymphatiques, terminaisons nerveuses, glandes sébacées et sudoripares ainsi que des follicules pileux.

VI.2.1.3. L'hypoderme

L'hypoderme est la couche la plus profonde de la peau. Il est spécialisé essentiellement dans la fonction de thermorégulation. Tout comme les deux tissus précédents, l'hypoderme est constitué, en plus des adipocytes, de plusieurs formations anatomiques dont, entre autres, les macrophages...

VI.2.2. Le métabolisme lipidique

Le tissu adipeux blanc assure la régulation des besoins énergétiques de l'organisme. Au cours de la lipolyse, le catabolisme des lipides permet de libérer des substrats énergétiques qui seront utilisés par les tissus périphériques, tandis que la lipogenèse assure le stockage des acides gras sous forme de triglycérides (**Girotti-Chanu, 2006**).

VI.2.3. Fonctions métaboliques

La peau est une enveloppe qui recouvre le corps. Selon **Girotti-Chanu, 2006** elle a plusieurs fonctions :

- ***l'exsudation*** : avec drainage d'eau, mais aussi de NaCl et d'autres minéraux (de 2 à 3,5 g par litre de sueur). Celle-ci est soumise à l'hypophyse et aux surrénales ;

- **la respiration percutanée** : l'évaporation est importante, à raison de 270 g pour 1 m² de peau. L'hydratation de la peau et la respiration percutanée sont augmentées chez l'enfant et réduites chez le vieillard ;

- **le rôle de réserve** : cette réserve a surtout lieu dans le tissu adipeux (de 10 à 15 kg chez l'adulte), ce sont des réserves liquidiennes et électrolytiques. Cette fonction de réserve dépend des matières à stocker, mais aussi d'une bonne structure conjonctivale et une bonne circulation artérioveineuse qui apportent et retiennent les différents éléments.

VI.2.4. Composition chimique de la peau

La surface épidermique n'est pas uniforme, puisqu'elle donne passage aux conduits excréteurs des glandes sudoripares, au système pileux accompagné de la voie d'excrétion des glandes sébacées. Ces voies transépidermiques sont des voies de passages directes vers le derme où logent ces organes (Tableau III-1). La glande sudoripare a un conduit étroit qui ne permet guère un passage, par ailleurs repoussée par le flux de sueur (Goetz et Busser, 2007).

Tableau III-1: Structure chimique de la barrière épidermique (Goetz et Busser, 2007).

Membrane	Composition
Membrane cellulaire	5% •Lipides •Protéines non fibrillaires
Membrane intracellulaire	85 % •Lipides (20 %) •Protéines a (50 %) •Protéines b (20 %) •Protéines non fibrillaires (± 10 %)
Membrane extracellulaire	10 % •Lipides •Protéines •Mucopolysaccharides

VI.2.5. La protection pigmentaire (mélanique)

La protection s'exerce aussi à des phénomènes physiques comme les irradiations, et dans les conditions naturelles de l'irradiation solaire. Quand les irradiations arrivent au niveau du derme, il y aura eu une absorption de 20 à 30 % des UV_A et 10 % des UV_B (figure III-3) par la structure *hydrolipidique* et *stratum corneum* (Goetz et Busser, 2007).

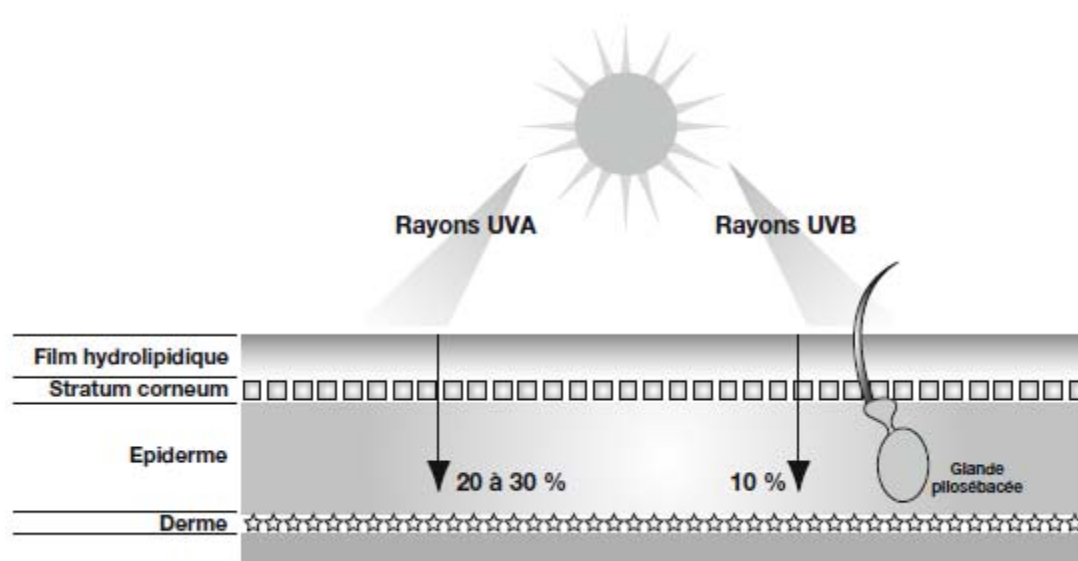


Figure III-3: Absorption épidermique des UV_A et UV_B (Goetz et Busser, 2007).

VI.2.6. Le pH de la peau

Le pH de la peau est plus important qu'on ne peut le croire, puisqu'il conditionne l'ionisation et la capacité d'absorption des principes actifs. Ce pH est variable sur les divers endroits divers du corps, mais aussi en fonction de la sueur, de sécrétions séborrhéiques, ou d'états pathologiques de la peau. Voisin d'un pH 5, il peut être facilement influencé par le pH du véhiculeur (Goetz et Busser, 2007).

VI.3. Les émulsions

L'émulsion de type l'huile dans l'eau ou l'eau dans l'huile représente la majorité des produits cosmétiques et pharmaceutiques. Elles sont généralement instables, ils sont souvent séparés en deux phases (Miller et al., 1999).

VI.3.1. Mécanisme des émulsions

Selon **Tal-Figiel (2007)** et (**Miller et al., 1999**), une collaboration de l'énergie et une agitation à grande vitesse est nécessaire pour une simple préparation des macro-émulsions. Ces dernières, comportent les trois phases : huile, eau et tensioactif. Par contre, une préparation des microémulsions est difficile, elle exige de grandes quantités de tensioactifs et/ou d'énergie.

Dans la deuxième étape, une homogénéisation de haute pression est nécessaire pour avoir des émulsions de diamètre moyen de 100-500 nm. Une énergie est requise pour avoir des émulsions très fines.

L'ajout des tensioactifs dans la formation des émulsions a un rôle important dans la diminution de la tension pour réduire la pression. Selon **Rosen (2004)**, ils ont un autre rôle important qui permet d'empêcher les coalescences au cours de l'émulsification.

PARTIE
PRATIQUE

CHAPITRE IV
Matériel et méthodes

IV.1. Matériel végétal

IV.1.1. Le choix de la variété

Les noyaux étudiés proviennent de la datte de la variété *Mech-Degla* (Kentichi) achetée au marché local de Boudouaou (Boumerdès) en 2007 /2008. Les noyaux obtenus après dénoyautage sont lavés, séchés à 50°C pendant 48h puis finement broyés (manuellement) conformément à la procédure décrite par, la masse broyée est conservée au réfrigérateur (4°C) jusqu'à l'analyse (Besbes et al., 2005).

IV.1.2. Présentation de la variété



**Photo IV-1: A) Noyaux de dattes.
B) Poudre des noyaux de dattes.**

IV.2. Méthodes d'analyses

Elles se rapportent aux expériences suivantes :

1. Caractérisation morphologique de la variété de datte étudiée (pulpe et noyau) ;
2. Caractérisation physico-chimique et biologique du noyau de dattes et de leur matière grasse (extraction de l'huile du noyau, indices physiques et composition chimique) ;
3. Valorisation et extraction des composés responsables de l'activité antioxydante et aniradicalaire du noyau de dattes et de leur matière grasse (optimisation par différents solvants d'extraction)

4. Essai d'élaboration d'une crème cosmétique hydratante, par incorporation de l'huile et de l'extrait aqueux du noyau de dattes, avec application des plans d'expériences :

- Optimisation des processus d'élaboration d'une crème cosmétique bio, obtention et analyse de cette crème.
- Etude par modélisation de la stabilité de la crème en fonction des facteurs influents (le temps, la température et le pourcentage en huile du noyau).

IV.3. Caractérisation physique de la datte entière et du noyau de la datte (*Mech-Degla*)

La caractérisation est réalisée sur 10 fruits de dattes et de son noyaux prélevés au hasard sur lesquels on a déterminé :

- 1- les dimensions de la datte entière et de son noyau (longueur et largeur), à l'aide d'un pied à coulisse avec une précision de 0,01cm.
- 2- Les poids de la datte entier ; de sa pulpe et de son noyau, à l'aide d'une balance analytique de précision de $\pm 0,001\text{g}$.

IV.3.1. Analyses physico-chimiques du noyau

IV.3.1.1. Détermination de la teneur en eau (NF V 03-903)

Le test de l'humidité est réalisé dans le but d'estimer la teneur en eau du noyau de dattes et de leur matière grasse.

- **Principe**

La teneur en eau est déterminée sur une partie aliquote de 1 g d'échantillon broyé étalé dans une capsule en porcelaine puis séché dans une étuve réglée à une température de $103 \pm 2^\circ\text{C}$, jusqu'à obtention d'un poids constant.

- **Mode opératoire**

- Sécher des capsules vides à l'étuve durant 15 mn à $103 \pm 2^\circ\text{C}$;
- Tarer les capsules après refroidissement dans un dessiccateur ;
- Peser dans chaque capsule 1 g d'échantillon préalablement broyé et les placer dans l'étuve réglée à $103 \pm 2^\circ\text{C}$ pendant 3 heures ;
- Retirer les capsules de l'étuve, les placer dans le dessiccateur et après refroidissement les peser. L'opération est répétée jusqu'à obtention d'un poids constant (en réduisant la durée de séchage à 30 mn) pour éviter la caramélisation.

- **Expression des résultats**

La teneur en eau est déterminée selon la formule suivante :

$$H\% = 100 \times (M_1 - M_2) / P$$

Soit :

$H\%$: Humidité.

M_1 : Masse de la capsule + matière fraîche avant séchage (g).

M_2 : Masse de la capsule + matière fraîche après séchage (g).

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

IV.3.1.2. Détermination de l'acidité titrable (NF V 05-101, 1974)

- **Principe**

Le principe est basé sur le titrage de l'acidité d'une solution aqueuse du noyau de dattes avec une solution d'hydroxyde de sodium.

- **Mode opératoire**

- On pèse à 0,01g près au moins 1 g du noyau de dattes broyée ;
- On place l'échantillon dans une fiole conique avec 10 ml d'eau distillée chaude récemment bouillie et refroidie, puis mélanger jusqu' à l'obtention d'un liquide homogène ;
- On adapte un réfrigérant à reflux à la fiole conique puis chauffer le contenu au bain-marie pendant 30 mn ;
- Refroidir, transvaser quantitativement le contenu de la fiole conique dans une fiole jaugée de 250 ml et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée récemment bouillie et refroidie, bien mélanger puis filtrer ;
- On prélève à la pipette 25, 50 ou 100 ml de l'échantillon pour essai selon l'acidité présumée, et les verser dans un bécher sous agitation.

On titre avec une solution d'hydroxyde de sodium.

- **Expression des résultats**

L'acidité titrable est exprimée selon la formule suivante :

$$A\% = \frac{250 \times V_1 \times 100}{V_0 \times M \times 10}$$

Soit :

M : Masse de produit prélevé (g).

V_0 : Volume de la prise d'essai (ml).

V_1 : Volume de la solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 N (ml).

IV.3.1.3. Détermination de la teneur en protéines (*Méthode de Kjeldhal*) (NF-V 03-050, 1970)

• Principe

Le principe de la méthode est basé sur la transformation de l'azote organique en sulfate d'ammonium sous l'action de l'acide sulfurique en présence d'un catalyseur. Le sulfate d'ammonium obtenu est distillé sous forme d'ammoniac et dosé après déplacement, en milieu alcalin.

• Mode opératoire

On introduit dans un matras de minéralisation 1 g de poudre fine du noyau de dattes obtenue et une pincée de catalyseur (sulfate de cuivre et de potassium), puis on ajoute 15 ml d'acide sulfurique pur ; On applique un chauffage progressif : d'abord une attaque à froid pendant 15 min jusqu'à l'apparition de vapeur blanche d'anhydride sulfurique, puis le chauffage est rendu plus énergique, attaque à chaud pendant 4 à 5 heures ; Quand la solution devient limpide, elle est refroidie et complétée à 100 ml avec de l'eau distillée. La distillation est réalisée dans un distillateur semi automatique (VELP) où l'ajout de 20 ml de lessive de soude à 35 % dans le matras et 25 % d'acide borique dans une fiole de 250 ml est réalisé. Le dégagement d'ammoniac est récupéré dans une solution d'acide borique contenant l'indicateur coloré (mélange de bleu de méthylène et rouge de méthyle). L'ammoniac est alors dosé par l'acide sulfurique 0,05 N.

Un témoin est réalisé dans les mêmes conditions sans échantillon.

• Expression des résultats

La teneur en azote total est déterminée par la formule suivante :

$$N \text{ (%) } = \frac{\frac{V}{V'} \cdot (N - N') \cdot 0,05 \cdot 1,4}{P}$$

Où

V : Le volume de la solution minéralisée (ml) ;

V' : Le volume de la solution de soude ajoutée (ml) ;

N : La quantité d'acide sulfurique lue après titrage (ml) avec l'acide sulfurique de normalité 0,05 N ;

N' : Le volume de l'acide sulfurique ajouté dans le titrage du témoin (ml) ;

P : Le poids de la prise d'essai (g).

La teneur en protéines est calculée en multipliant le taux d'azote total N (%) par le coefficient de 6,25.

IV.3.1.4. Détermination de la teneur en cendres (NF V 05-113, 1972)

• Mode opératoire

Pour l'incinération, 2g de poudre du noyau de dattes sont mis dans une capsule en porcelaine puis incinérés dans un four à moufle à environ 550 ± 5 °C pendant 8h jusqu'à obtention d'une couleur grise, claire ou blanchâtre. Le taux de cendres est exprimé en pourcentage de la matière sèche.

• Expression des résultats

$$MO \% = 100 \times (M1 - M2) / P$$

Soit :

MO % : Matière organique.

M_1 : Masse des capsules + prise d'essai (g)

M_2 : Masse des capsules + cendres (g).

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

• Expression des résultats

La teneur en cendres (Cd) est calculée comme suit :

$$Cd = 100 - MO \%$$

IV.3.1.5. Détermination de la teneur en matière grasse (NF EN ISO 734-1, 2000)

• Principe

Les corps gras sont les substances organiques qui peuvent être extraites à partir des fruits et végétaux par des solvants organiques apolaires au moyen de l'appareil Soxhlet.

• Mode opératoire

La matière grasse contenue dans le noyau de dattes est extraite à partir de 30g de poudre en utilisant la méthode de Soxhlet, les solvants utilisés sont l'éther de pétrole ou l'hexane. Après la distillation le pourcentage des lipides est exprimé en poids de la matière sèche.

- Sécher le ballon de 500 ml à l'étuve à 105 °C pendant une heure;
- Refroidir le ballon au dessiccateur pendant 30 mn ;
- Peser le ballon à la précision de 0.001g ;
- Peser 30 g environ du noyau de dattes broyer ;
- Introduire le broyat dans la cartouche de papier filtre ;
- Placer la cartouche avec la prise d'essai à l'intérieur de l'appareil Soxhlet ;
- Verser 200 ml de solvant d'extraction dans le ballon et 50 ml dans l'extracteur ;
- Chauffer le ballon pendant 8 heures (20 siphonages par heure) jusqu'à l'épuisement de la matière grasse ;
- Après, éliminer le solvant du ballon par distillation ;
- Sécher le résidu du ballon dans une étuve à 70-80 °C ;
- Refroidir le ballon au dessiccateur pendant 30 mn ;
- Peser le ballon avec l'huile à la précision de 0.001g ;
- Répéter l'opération de séchage jusqu'à obtention d'un poids constant du ballon.

• Expression des résultats

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

$$MG\% = + \frac{(P_1 - P_2)}{P_3} \times 100$$

Soit :

P_1 : Poids du ballon vide (g).

P_2 : Poids du ballon avec l'huile extraite (g).

P_3 : Poids de la prise d'essai (g).

IV.3.1.6. Détermination de la teneur en éléments minéraux par spectroscopie d'absorption atomique (NF V 05-113, 1972)

- **Principe**

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

- **Mode opératoire**

- Dissoudre les cendres obtenues dans 1 ml d'acide chlorhydrique, puis ajouter avec précaution 10 ml d'eau distillée;
- Chauffer quelques minutes au bain-marie bouillant jusqu'à dissolution complète des cendres;
- Verser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 100 ml, puis compléter à 100 ml avec de l'eau distillée;

A partir de cette solution nous avons effectué le dosage des éléments minéraux suivants :

Le magnésium, le zinc, le fer, le cuivre et le manganèse, le cadmium et le palladium par spectrophotométrie d'absorption atomique.

IV.3.1.7. Détermination de la teneur en sucres

A. Dosage des sucres réducteurs (Miller, 1956)

- **Mode opératoire**

Une élimination préalable au dosage est nécessaire sur les échantillons fermentés afin d'éliminer les protéines (substances réductrices) pouvant interférer avec le dosage au DNS.

Ce traitement consiste à mélanger 4 ml d'échantillon avec 0,5 ml de ZnSO_4 à 5 % et 0,5 ml de Ba(OH)_2 à 0,3 N. Après un temps de contact de 10 minutes, on élimine le précipité formé par centrifugation ou filtration.

Pour réaliser le dosage, on effectue dans un tube à essai le mélange de 1 ml de réactif de DNS (8 g de soude, 5 g d'acide di-nitro-3,5 salicylique, 150 g de tartrate double de sodium et de potassium, complété à 500 ml avec de l'eau et conservé à l'abri de la lumière) avec 1 ml d'échantillon à analyser précédemment déféqué et dilué de façon à se trouver dans la gamme d'étalon (0-2 g/l équivalent glucose). Après homogénéisation du mélange, on porte le tout à 100 °C pendant 10 minutes. A la sortie du bain-marie, le refroidissement dans un bain de glace et l'ajout de 10 ml d'eau distillée arrête la réaction. La lecture de l'absorbance à 540 nm

permet de déterminer, à partir de la gamme étalon et en tenant compte des dilutions, la teneur en sucres réducteurs des différents échantillons (exprimée en g/l) (**Akin, 2008**).

B. Dosage des sucres totaux

• Principe

Les sucres totaux sont mesurés par le test au phénol (**Dubois et al., 1956**).

En présence de l'acide sulfurique concentré, les oses sont déshydratés en composés de la famille de dérivés furfuriques. Ces produits se condensent avec le phénol pour donner des complexes jaune-orangés. L'apparition de ces complexes est suivie en mesurant l'augmentation de la densité optique à 490 nm.

• Mode opératoire

Déposer avec précaution, dans un tube en pyrex, 1 ml de la solution à doser, 1 ml de la solution de phénol, préparée en dissolvant 50 g de phénol dans un litre d'eau distillée, et 5 ml d'acide sulfurique concentré (à 95 – 98 %). La solution de phénol qui doit être incolore et limpide, est stable à la température ambiante. Elle est à manipuler avec précaution. Outre le dégagement de vapeurs de phénol, sa toxicité est également due à son aptitude à être résorbée rapidement par la peau.

Après homogénéisation douce du mélange réactionnel et refroidissement, la densité optique est mesurée à 490 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre (**Jasco V-530**) (cuve de 10 mm de trajet optique), (**Goodon, 1997**).

IV.3.1.8. Dosage des caroténoïdes

Les caroténoïdes sont extraits par la méthode de **Sass-Kiss et al., (2005)**. 20 ml du mélange hexane/acétone/éthanol (2 : 1 : 1) sont ajoutés à 0,5 g de la poudre du noyau de dattes. Après agitation pendant 30 min, la phase supérieure est récupérée. 10 ml d'hexane sont ajoutés pour une deuxième extraction. Le mélange des deux phases est utilisé pour le dosage des caroténoïdes totaux par spectrophotométrie à 450 nm.

Les concentrations des caroténoïdes sont estimées en se référant à la courbe d'étalonnage utilisant le β -carotène et les résultats sont exprimés en mg /100g de matière fraîche (voir annexe II).

IV.4. Dosage des antioxydantes

Selon **Edeas, (2007)**, les polyphénols sont des molécules synthétisées par les végétaux. Ils appartiennent à leur métabolisme secondaire et participent à leur défense contre les agressions environnementales. Elle constitue environ 8 000 composées, divisée en plusieurs catégories (les acides phénoliques, les flavonoïdes, les tanins...)(**Middleton et al., 2000**) .

IV.4.1. Préparation des extraits

Dans le but d'extraire les principes actifs (composés phénoliques) du noyau de dattes, une prise d'essai de poudre de noyau des dattes (1g) est mise en contact avec 100 ml de différents solvants d'extraction. Ce dernier a subi 3 extractions (7, 14 et 30 jours). L'extraction se fait, avec 9 solvants, à l'état pur : eau, acétone, chloroforme, éthanol, méthanol et l'hexane ; et en mélanges binaires V/V : acétone/eau, éthanol/eau et méthanol/eau.

Dans la présente étude l'extraction a été réalisée selon **Al-farsi et Lee (2008)**, avec quelques modifications.

Le procédé d'extraction (figure IV-1) est réalisé comme suit :

- Dans une fiole de 500 ml, 1g de la fraction fine de poudre du noyau de dattes (1,5mm), a été ajoutée à 250ml de différents types de solvants utilisés,
- Le mélange est soumis à une agitation magnétique durant le temps d'extraction (7– 14 et 30 jours), à une température ambiante de 25 ± 2 °C et à l'abri de la lumière afin d'éviter le phénomène d'oxydation,
- La séparation des particules solides a été réalisée une centrifugation suivie d'une filtration (papier filtre Watman N°4). Les extraits sont concentrés jusqu' à 50% dans un rotavapor à une température de 40° C.

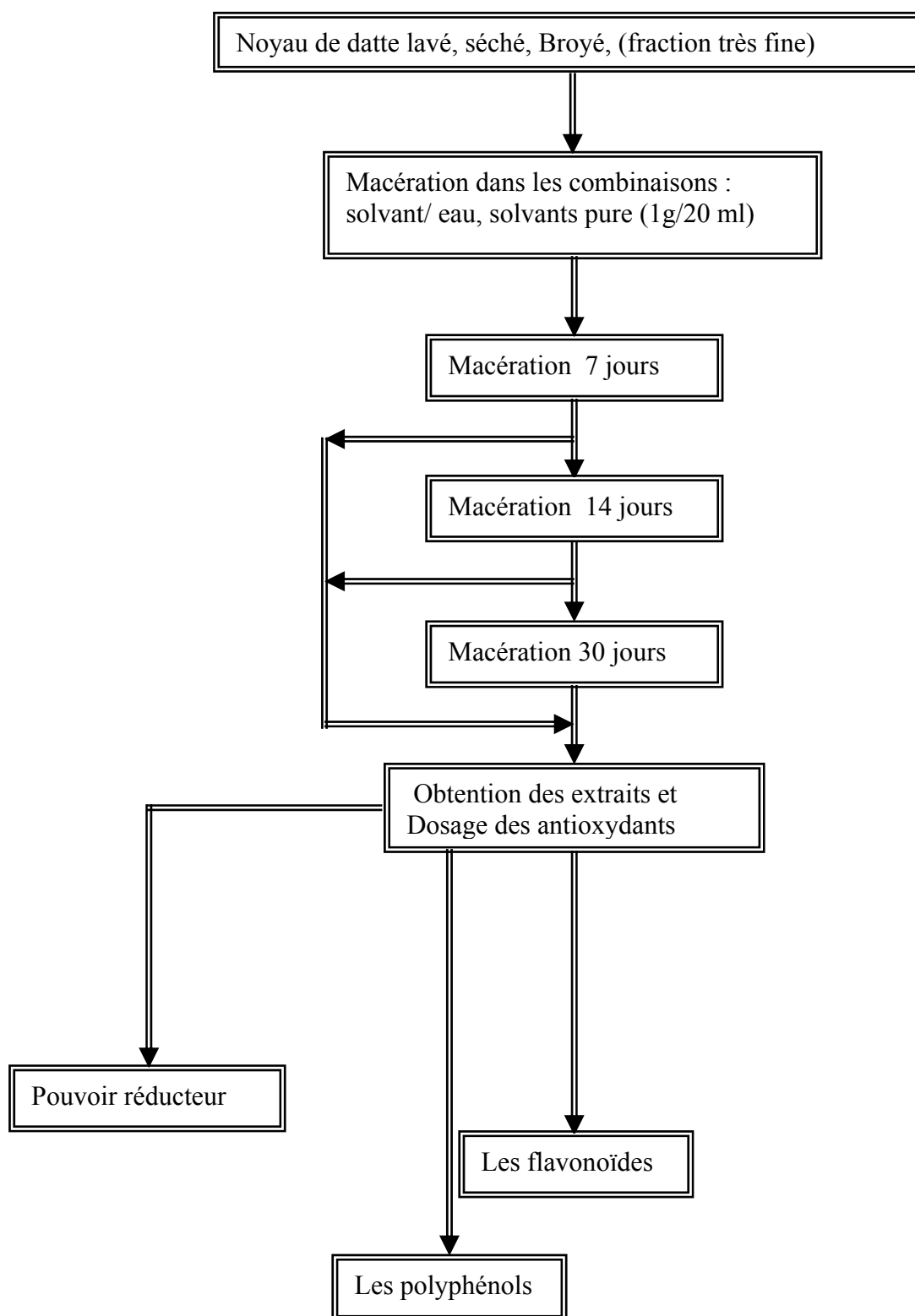


Figure IV-1 : Procédure d'extraction des différents antioxydants

IV.4.2. Dosage des polyphénols

IV.4.2.1. Dosage des polyphénols totaux

• Principe

Les composées phénoliques réagissent avec le réactif de Folin-Ciocalteu's. Ce dernier est composé d'un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) qui se réduit, lors de l'oxydation des polyphénols, en oxyde bleu de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}). Cette réaction développe une coloration bleue qui est proportionnelle au taux des composées phénoliques qui peut être dosée par spectrophotométrie UV - VIS de type (*Jasco V-530*), (*Ribéreau-Gayon et al, 1982*).

La teneur en composés phénoliques des extraits est estimée par la méthode de *Al-Farsi et Lee (2008)*.

• Mode opératoire

A 1 ml de chaque extrait sont ajoutés 1 ml de Folin -Ciocalteu's, après 5 min de repos, 10 ml de carbonate de sodium (7 %) est additionné, et finalement 25 ml d'eau distillée sont ajoutée.

Après 1 heure de la réaction, à température ambiante, l'absorbance est mesurée à 750 nm.

La teneur en composés phénoliques est déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage obtenue avec l'acide gallique. Les résultats sont exprimés en milligramme équivalent d'acide gallique (EAG) par 100 grammes d'échantillon.

• Préparation de la gamme d'étalonnage

- On pèse 200 mg d'acide gallique;
- Les dissoudre dans 100 ml d'éthanol, soit une solution (S1) avec une concentration de 2 mg/ml ;
- Diluer la solution mère comme suit :
- Prélever 5ml de la solution mère puis ajouter 5 ml d'eau distillée et l'on obtient la dilution S/2;
- Prélever 5 ml de la solution S/2 puis rajouter 5 ml d'eau distillée et l'on obtient la dilution S/4;
- Refaire la même procédure pour les autres dilutions.

Tableau IV-1: Préparation des dilutions de l'acide gallique pour la réalisation de la courbe standard des polyphénols totaux.

Dilution	S	S/2	S/4	S/8	S/16	S/32	S/64	S/128	S/256
Concentration (mg/ml)	2	1	0,5	0,25	0,12	0,06	0,03	0,01	0,007

• **Traçage de la courbe d'étalonnage de l'acide gallique**

- Prélever 1 ml de chaque dilution d'échantillon dans des tubes à essais ;
- Ajouter 1 ml de réactif de Folin-Ciocalteu's ;
- Après 5 mn, ajouter 10 ml de carbonate de sodium à 7 % ;
- Ajouter 25 ml de l'eau distillée.
- Laisser incuber pendant une heure à température ambiante et à l'abri de la lumière.

Le blanc est représenté par 1 ml d'eau distillée additionné de 1 ml de Folin-Ciocalteu's et 10 ml de carbonate de sodium à 7 % plus 25 ml d'eau distillée.

La lecture des absorbances est faite à 750 nm, après agitation et repos d'une heure. La concentration en composés phénoliques totaux est déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage obtenue en utilisant l'acide gallique comme standard d'étalonnage.

IV.4.2.2. Dosage des flavonoïdes

• **Principe**

Le chlorure d'Aluminium forme des complexes jaunâtres avec les atomes d'oxygène présents sur les carbones 4 et 5 des flavonoïdes comme le montre la figure IV-2, (Ribéreau-Gayon, 1968).

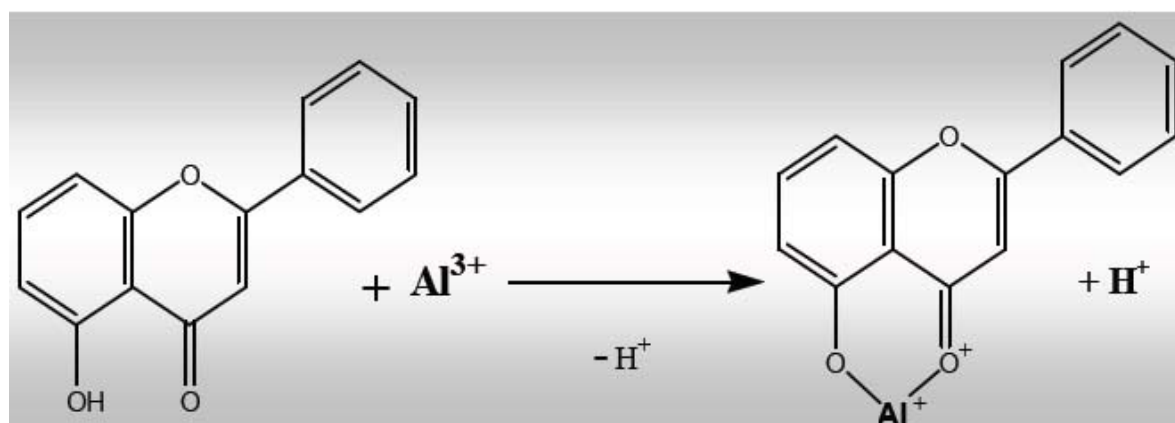


Figure IV-2 : Mécanisme de réaction de chlorure d'aluminium avec les flavonoïdes (Ribéreau- Gayon, 1968).

L'estimation quantitative des flavonoïdes totaux contenus dans les extraits des noyaux est réalisée par la méthode colorimétrique de **Kumazawa et al., (2004)**.

• Mode opératoire

0,5 ml d'extrait est mélangé avec 0,5 ml de chlorure d'aluminium à 2 % (solution éthanolique). Après 10 min d'incubation à température ambiante, l'absorbance est mesurée à 420 nm.

La préparation de la courbe d'étalonnage des flavonoïdes est illustrée dans le tableau suivant :

Tableau IV-2: Préparation de la courbe d'étalonnage des flavonoïdes.

Dilutions	S	S/2	S/4	S/8	S/16	S/32	S/64
Concentration ($\mu\text{g} / \text{ml}$)	0,4	0,2	0,1	0,05	0,025	0,0125	0,00625

La quantité de flavonoïdes contenue dans les extraits des noyaux est calculée en se référant à une courbe d'étalonnage réalisée avec la quercétine (voir Annexe II).

V.4.3. Détermination du pouvoir antioxydant

Le pouvoir antioxydant est estimé par deux approches :

- 1- L'activité anti-radicalaire
- 2- Le pouvoir réducteur

IV.4.3.1. Pouvoir réducteur

Le pouvoir réducteur mesure l'aptitude des antioxydants présents dans les extraits à réduire le fer ferrique du complexe ferricyanure – Fe^{3+} en fer ferreux. Cette réduction se traduit par une coloration verte dont l'intensité est proportionnelle au pouvoir réducteur.

Le protocole décrit par **Karagozler et al.(2008)** à été utilisé avec quelques modifications : 2,5 ml d'extrait dans 2,5 ml du tampon phosphate (0,2 M, pH 6,6) sont ajoutés à 2,5 ml de ferricyanure de potassium (1%) ; le mélange est ensuite incubé à 50°C pendant 20 min. Après addition de 2,5 ml d'acide trichloro-acétique (10 %), le mélange est centrifugé à 6000 tr/min pendant 10min. 2,5 ml du surnagant sont alors prélevés et mélangés à 2,5 ml d'eau distillée et 0,5 ml de chlorure ferrique (0,1%).

L'absorbance est mesurée immédiatement à 700 nm. Le pouvoir réducteur est exprimé en mg équivalent de BHT par 100g de matière fraîche.

IV.4.3.2. Pouvoir anti-radicalaire

• Principe

Le pouvoir anti-radicalaire ou l'effet « scavenger » sur le radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) est une méthode qui est initialement utilisée pour déterminer les donneurs de protons dans les composés phénoliques (**Prakash, 2001**).

La **figure IV-3** montre le mécanisme de réduction du radical DPPH (Molyneux, P, 2004).

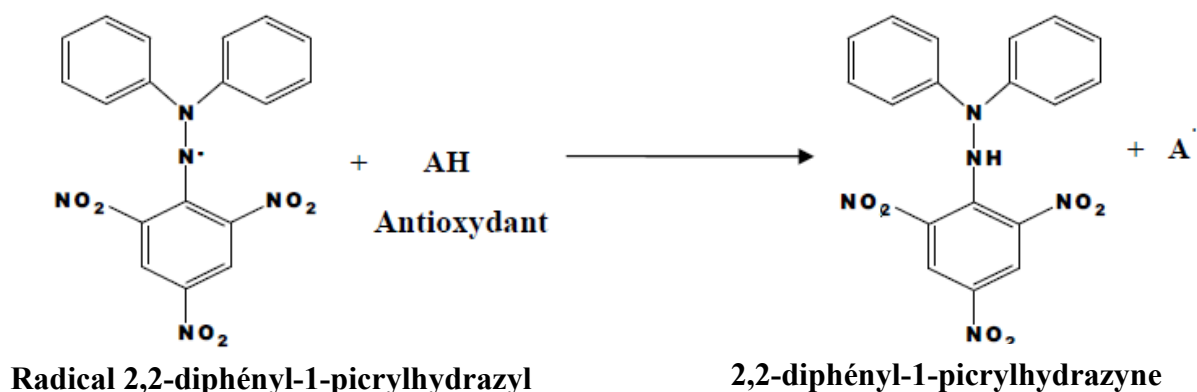


Figure IV-3 : Mécanisme de réduction du radical DPPH[•] Par un antioxydant AH (Molyneux, 2004).

La molécule DPPH[•] est un radical stable grâce à la délocalisation de son électron célibataire autour de la molécule empêchant ainsi sa polymérisation, ce qui est le cas de la plupart des radicaux. La délocalisation de l'électron est responsable d'un développement d'une couleur violet foncée.

La présence d'un antioxydant dans le milieu engendre la libération d'un proton réduisant ainsi le radical DPPH[•]. Suite à cette réaction, la couleur violette se dissipe laissant apparaître une couleur jaune pâle du groupe picryl. Le suivi de la délocalisation est réalisé par spectrophotométrie à 517 nm (**Gülcin et al., 2003 ; Molyneux, 2004 ; Roginsky et Lissi, 2005**).

• Extraction

Le procédé d'extraction des substances ayant une activité antiradicalaire est différent de celui d'écrit précédemment. La méthode réalisée est celle décrit par **Chaira et al, (2007)** et **Owen et Jhons, (1999)**, avec quelques modifications.

Dans le but de faire une étude comparative, l'extraction liquide-solide se fait par deux méthodes différentes, un à chaud et l'autre à température ambiante (voir figure IV-4).

• **Extraction à chaud (ébullition)**

- Dans un ballon de 500 ml, 2 g de la fraction fine (poudre du noyau de datte) et 250 ml de différents types de solvants d'extraction sont mis en contact avec différents de polarité (chloroforme, acétate d'éthyle, méthanol et éthanol), dans un appareil de Soxhlet.
- Après 5 heures d'extraction, la solution est filtrée, le filtrat obtenu est séché à 40° C sous vide à l'aide d'un rotavapor.
- La pesée de l'extrait a été prise après évaporation totale à 40 ° C dans l'étuve et stabilisation du poids.
- L'extrait sec obtenu est ensuite redissout dans de l'éthanol (solvant de référence), pour obtenir une solution mère de 1mg / 20ml, ce dernier est conservé au congélateur jusqu'à analyse.

• **Extraction à froid (macération)**

C'est une opération qui s'effectue à froid, le temps de macération avec le solvant est déterminé en fonction de la taille de ses fragments et leur nature, frais ou sec. Durant cette opération, une agitation est nécessaire. La séparation du solvant et l'échantillon est réalisée par filtration.

- Dans une fiole de 500 ml, 2 g de la fraction fine (poudre du noyau de datte) et 250 ml des solvants d'extraction de polarité différente sont mis en contact (chloroforme, acétate d'éthyle, méthanol et l'éthanol), la macération subit une agitation magnétique au bout de 5 heures.
- La concentration est déterminée de la même manière que pour l'extraction à chaud.

Le rendement d'extraction sec est calculé comme suit :

$$\text{Rendement d'extraction (en \%)} = 100 \times (M_1 - M_0) / E$$

Avec

m_0 : masse du ballon vide (g).

m_1 : masse du ballon après évaporation (g).

E : masse de la prise d'essai (g).

A partir des solutions mères, différentes concentrations de l'extrait sont préparées avant analyse.

• **Mode opératoire**

Une aliquote des extraits de poudre du noyau de dattes et leur matière grasses est ajoutée à 2 ml d'une solution éthanolique du radical 2-2-diphényl 1-picrylhydrazyl (DPPH) à 0,025mM. L'absorbance est mesurée à 517 nm après une incubation de 30 min à l'obscurité.

L'activité antiradicalaire est exprimée en mg équivalent quercétine par 100 g de matière fraîche.

$$\% \text{ DPPH}_{\text{reduit}} = [(\text{Abs}_{\text{contr}} - \text{Abs}_{\text{éch}}) / \text{Abs}_{\text{contr}}] \times 100$$

Où :

Abs_{contr} : Absorbance de contrôle.

Abs_{éch} : Absorbance de l'échantillon.

Pour pouvoir évaluer les antioxydants contenus dans les différents extraits, des courbes d'étalonnages sont réalisées avec BHT et Vit E .le pouvoir radicalaire est exprimé en gramme (g) équivalent de BHT et de vitamine E par 100g d'extrait sec.

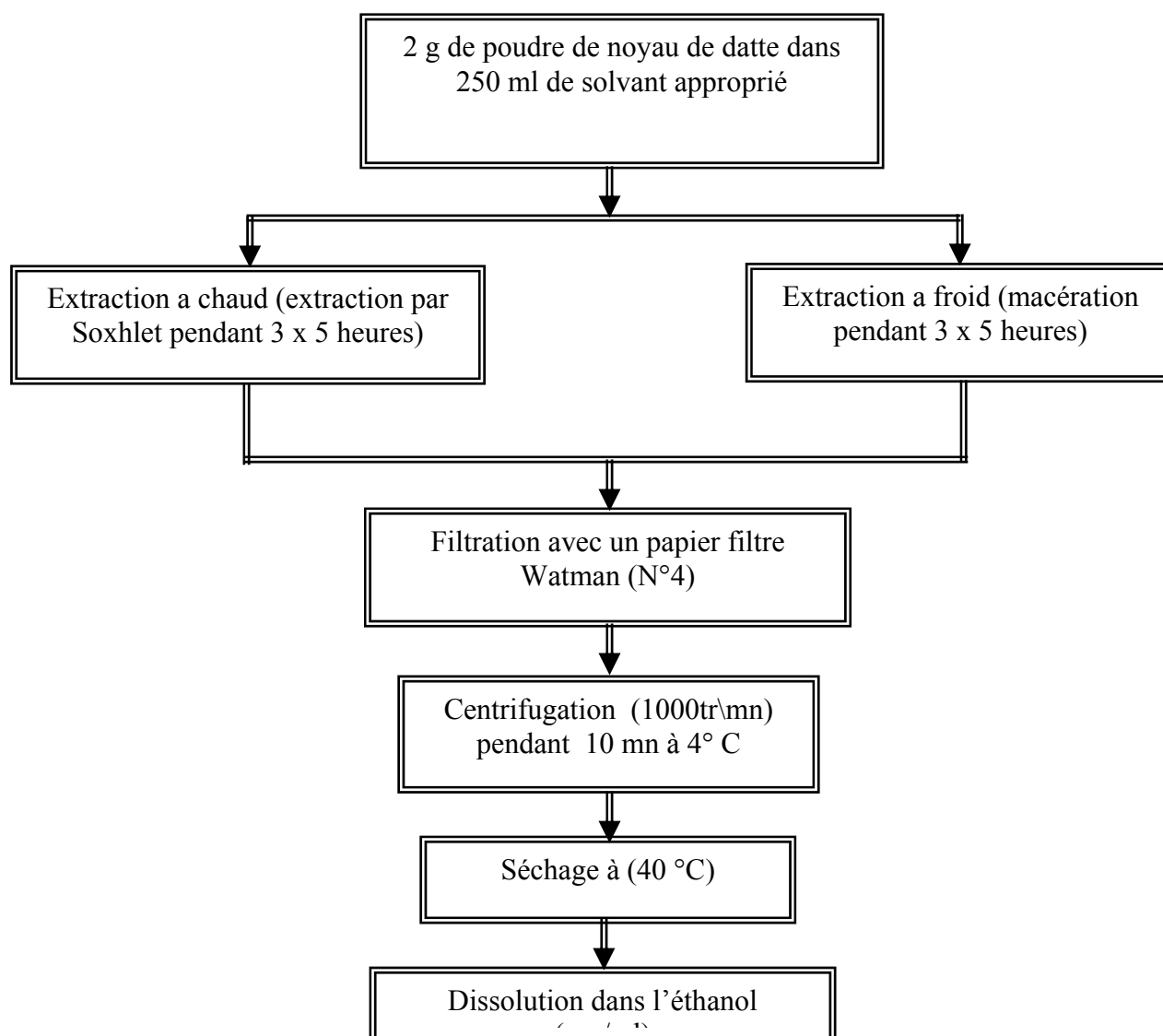


Figure IV-4 : Protocole d'extraiton du ND et de l'HND pour la détermination de l'activité antiradicalaire, **Chaira et al, (2007).**

IV.5. L'activité antibactérienne de l'extrait aqueux du noyau de dattes

• Préparation de l'inoculum

D'abord la souche de (*Staphylococcus aureus*) conservée à 4 °C, est repiquée sur un milieu sélectif, puis incubée à 37 °C pendant 18 h afin d'obtenir une culture fraîche.

Une suspension bactérienne ayant une longueur d'onde de 0,5 à 600 nm est préparée dans l'eau physiologique. Une série de dilutions décimales est effectuée à partir de la suspension initiale. 0,1 ml de la solution mère et de chaque dilution sert pour

l'ensemencement. Le dénombrement est effectué après incubation pendant 18 h à 37 °C. La solution donnant 10^6 est utilisée pour l'ensemencement.

• L'antibiogramme

La méthode des disques est la technique utilisée pour étudier l'effet antibactérien des extraits. La gélose Mueller-Hinton, coulée dans des boîtes de pétrie, est ensemencée avec la souche test. Les disques de papier buvard de 6 mm de diamètre utilisés ont été préalablement stérilisés et imbibés d'1 ml de l'extrait préparé. Dans chaque boîte, un disque est déposé au centre de la boîte, un témoin positif réalisé avec un antibiotique (Ampicilline). La concentration de l'extrait aqueux du noyau de dattes testée est de 0,05 mg / ml. La lecture des boîtes de pétrie a été effectuée après 24 heures d'incubation à 37° C. Chaque test est réalisé en triple exemplaire et les diamètres des zones d'inhibitions sont mesurés en millimètres.

IV.6. Caractérisation physique et chimique de l'huile du noyau de dattes

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

- Sa saveur, sa couleur, son odeur à l'aide de test colorimétriques et organoleptiques.
- Son degré de détérioration par la mesure de l'indice d'acide, l'indice de saponification.
- Son degré d'oxydation et son éventuel rancissement par la détermination de l'indice de peroxyde et l'indice d'iode.
- D'autres paramètres physiques et chimiques contribuent également à une meilleure connaissance de la qualité de l'huile : Humidité, composition en composées phénoliques...etc.

IV.6.1. Humidité (NF V 03-903)

• Principe

Au cours du stockage, l'humidité et la chaleur encouragent la dégradation des triglycérides par hydrolyse en donnant naissance à des acides gras libres et du glycérol, la détermination du taux d'humidité a pour but d'évaluer les risques d'altération de l'échantillon par hydrolyse.

La méthode d'analyse de l'humidité de l'huile du noyau de dattes est identique à celle des noyaux de dattes citées précédemment.

IV.6.2. Détermination de l'acidité (NF EN ISO 660, 1999)

• Principe

L'hydrolyse des corps gras, qu'elle soit d'origine chimique ou enzymatique entraîne la formation d'acides gras libres, dont la mesure permet d'évaluer l'état de son altération par hydrolyse.

L'acidité peut être exprimée de deux manières:

- L'indice d'acide (IA) qui est le nombre de mg de potasse nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans un gramme des corps gras
- L'acidité (% A) est le pourcentage d'acides gras libres exprimé conventionnellement en acide aurique pour le coprah et le palmiste, en acide palmitique pour le palme et en acide oléique pour la majeure partie des corps gras.

La détermination se fait par un titrage acido-basique.

• Mode opératoire

- Peser dans une fiole conique de 100 à 150 ml 3 à 5 g de l'huile de noyau de datte ;
- Faire dans une autre fiole, un mélange de 50 ml d'alcool éthylique-éther diéthylique dans les proportions 1: 2.
- Ajouter 1 à 2 gouttes de phénolphthaléine et titrer ce mélange par la solution de soude décimale jusqu'à coloration rose pâle persistant une dizaine de secondes ;
- Transvaser ce mélange dans la fiole contenant la prise d'essai et dissoudre l'huile en agitant énergiquement. Si l'huile se dissout mal chauffer légèrement ;
- Ajouter dans cette solution 2 à 3 gouttes de phénolphthaléine et titrer par la solution de soude.

• Expression des résultats

L'indice d'acide en mg de KOH est calculé selon la formule suivante :

$$\text{IA} = (V \times 5,61) / P$$

Soit :

V : le volume de soude employé (ml).

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

5,61 : Le nombre de mg de potasse équivalent à 1 ml de soude à 0,1 N.

L'acidité en (%) est calculée en équivalent acide oléique

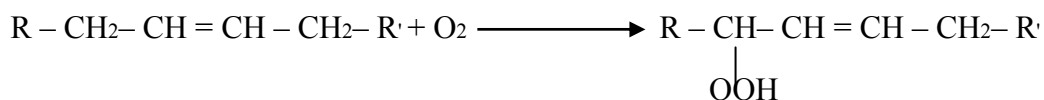
$$A\% = 0,5 \times IA$$

IV.6.3. Détermination de l'indice de peroxyde (NF T 60-220, 1995)

• Principe

L'huile est oxydée par l'oxygène de l'atmosphère, cette altération est caractérisée par le changement des propriétés physico-chimiques.

L'altération chimique des corps gras insaturés par l'oxygène de l'air débute par la formation d'un peroxyde. Ce phénomène a lieu au cours du stockage, cette réaction étant une réaction autocatalytique, elle commence très lentement, puis après une période d'induction où l'oxydation est pratiquement indécélable, s'accélère de façon exponentielle.



La détermination de la quantité des peroxydes d'un corps gras renseigne sur son altération par oxydation.

• Mode opératoire

- Peser 1 à 3 g de corps gras (en fonction de l'indice de peroxyde présumé) dans une fiole conique de 250 ml;
- Ajouter 10 ml d'alcool éthylique et dissoudre le corps gras (s'il se dissout mal, chauffer légèrement);
- Ajouter 20 ml d'acide acétique glacial et 1 ml de solution d'iodure de potassium saturée.
- Boucher aussitôt la fiole; agiter énergiquement pendant 1 mn et laisser à l'abri de la lumière pendant 5 mn;
- Rincer le bouchon avec de petites quantités d'eau distillée;
- Titrer la solution par le thiosulfate de sodium à 0.01 N jusqu'à apparition d'une coloration jaune pâle;

- Ajouter 1ml de solution d'amidon (la coloration devient bleue) et continuer le titrage jusqu'à décoloration totale.
- Un essai à blanc est préparé dans les mêmes conditions sans le corps gras.

- **Expression des résultats**

L'indice de peroxyde (*IP*) exprimé en méq/Kg, est donné par la formule suivante:

$$IP \text{ (méq g d'O}_2 \text{ /Kg de CG)} = (V_0 - V_1 / P) \times 10$$

Soit :

V_0 : le volume de thiosulfate employé pour l'échantillon (ml).

V_1 : le volume de thiosulfate employé pour l'essai à blanc (ml).

P : le poids de la prise d'essai (g).

IV.6.4. Détermination de l'indice d'iode (T 60-203)

- **Principe**

Basé sur la dissolution d'une prise d'essai dans un solvant avec addition de réactifs de Hanus. Après un temps donné de réaction, addition d'une solution d'iodure de potassium et d'eau, et titrage de l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium.

- **Mode opératoire**

Introduire la prise d'essai exactement pesée dans un flacon de 300 ml, bouchant à l'émeri préalablement lavé et séché, et la dissoudre dans 15ml de tétrachlorure de carbone, puis ajouter 25 ml, exactement mesure, du réactif de Hanus.

Boucher ; agiter légèrement et placer le flacon à l'abri de la lumière pendant une à deux heures. Au bout de ce temps, ajouter 20 ml de la solution d'iodure de potassium à 10%, et environ 150 ml d'eau, agiter et titrer l'iode libéré avec le thiosulfate de sodium (0,1N) en présence d'empois d'amidon comme indicateur, à la fin de titrage, il faut agiter vivement.

Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions sans échantillon.

- **Expression des résultats**

$$II = (V_0 - V_1) \times 1,29 / P$$

Où :

V_0 : volume du thiosulfate de sodium pour l'essai à blanc (ml) ;

V_1 : volume du thiosulfate de sodium pour l'essai avec l'huile (ml) ;

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

IV.6.5. Pourcentage en acides gras ((NF V 05-101, 1974)

- **Principe**

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.

- **Mode opératoire**

Peser à 0,01 g près dans une fiole conique de 250 ml environ 5 g de l'échantillon pour essai. Ajouter 50 ml de solution de KOH éthanolique à 1N, adapter le réfrigérant à reflux et laisser bouillir doucement pendant une heure, en agitant de temps en temps.

Arrêter le chauffage, ajouter par la haut du réfrigérant environ 50 ml d'eau distillée et agiter. Après refroidissement, transvaser dans une ampoule à décanter, et rincer la fiole conique à plusieurs reprises en utilisant au total 50 ml de solvant.

La phase savonneuse est traitée en utilisant H_2SO_4 , Extraction des acides grasses de la solution du savon par l'hexane, et puis évaporation du solvant et peser le résidu après séchage.

- **Expression des résultats**

$$\% \text{ AG} = P_1 \times (100 / P_0)$$

Où

P_1 : le poids du résidu séché d'acide gras (en g);

P_2 : le poids de la prise d'essai (en g);

IV.6.6. Pourcentage en insaponifiables ((NF V 05-101, 1974)

- **Principe**

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

- **Mode opératoire**

Saponification des corps gras par traitement à ébullition à reflux avec une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium. Extraction de l'insaponifiable de la solution du savon par l'hexane, et puis évaporation du solvant et peser le résidu après séchage.

- **Expression des résultats**

La teneur en matières insaponifiables, donnée par la formule suivante :

$$\% \text{ insp} = (m_1 \times 100) / m_0$$

Où :

m_0 : la masse du résidu séché (g) ;

m_1 : la masse de la prise d'essai (g) ;

IV.6.7. Les polyphénols de l'huile du noyau de dattes

Selon **Besbes et al (2004b)**, les composées phénoliques de l'huile du noyau de dattes sont extraites suivant la méthode de **Gutfinger, (1981)**. 10 g de l'huile du noyau de dattes sont dessous dans 20 ml d'hexane, les composées phénoliques du mélange ont été extraites avec 3x20 ml de mélange de méthanol/ eau (60/40 ; v/v), l'absorbance est déterminer à 725 nm en utilisant la méthode de Folin-Ciocalteu's, comme il est décrit par **Salvador et al (2003)**.

La teneur des polyphénols totaux de l'huile du noyau de dattes est exprimée en équivalent de l'acide gallique (mg / kg de l'huile).

- **Analyse statistique**

Une analyse descriptive des résultats est réalisée à l'aide du logiciel Microsoft Office Excel 2003 afin de déterminer les moyennes, les écart types et les coefficients de corrélation.

IV.7. Essai d'élaboration d'une crème cosmétique biologique par incorporation de l'HND (Mech-Degla)

Dans cette étude, nous avons cherché à optimiser une formulation d'une crème cosmétique hydratante de type l'huile dans l'eau (huile/eau), renfermant essentiellement deux phases, grasse (huile d'amande douce, huile d'olive, cire d'abeille et lécithine de soja (comme émulsifiant) et aqueuse (eau distillée). L'huile et l'extrait aqueux du noyau de dattes sont incorporés ensuite dans la crème finale, afin de déterminer le pouvoir de pénétration et la stabilité de la crème.

IV.7.1. Optimisation d'une crème cosmétique par les plans d'expériences

Ce travail est basé sur une méthodologie progressive qui rassemble les techniques nécessaires à la conduite des problèmes de recherche, elle nous permet de mener des études avec une grande sûreté et une grande économie de moyens.

Cette stratégie, doit nous faciliter l'organisation progressive de l'acquisition des connaissances et minimiser le plus possible le nombre d'expériences et nous donner une meilleure précision possible des résultats, avec des représentations graphiques qui illustrent de manière spectaculaire les résultats (Goupy., 2001).

IV.7.2. Elaboration d'une crème cosmétique avec application d'un plan de mélange réduit

Les propriétés d'un mélange dépendent généralement de sa composition, et il fréquent que l'on veuille traduire les variations d'une propriété en fonction de la concentration des divers constituants.

Notre travail a pour objectif la recherche d'une composition optimale d'une formule destinée à élaborée une crème cosmétique de soin, l'optimisation de la composition a été réalisé en mettant en œuvre un plan d'expérience mixte de type plan de mélange, autour d'une formule de référence.

D'abord, nous avons étudié l'influence des trois composants (la phase grasse, la phase aqueuse et la cire d'abeille) d'un mélange sur la variation de la viscosité et le pouvoir d'étalement, et l'analyse organoleptique (apparence, odeur, saveur et la répatibilité) par rapport à des crèmes de référence. La sélection préalable des ces trois constituants a été réalisée au moyen d'un plan de mélange réduit, en incorporant différentes proportions des composants en accord avec le plan d'expérimentation indiqué dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3: Matrice d'expérience des réponses.

N° essai	Phase grasse %	Phase aqueuse %	La cire d'abeille %	Pouvoir d'étalement (cm ³)	Viscosité (Pa. s)	Analyse Organoleptique
1	1	0	0	X ₁	Y ₁	Z ₁
2	0	1	0	X ₂	Y ₂	Z ₂
3	0	0	1	X ₃	Y ₃	Z ₃
4	1/2	1/2	0	X ₄	Y ₄	Z ₄
5	1/2	0	1/2	X ₅	Y ₅	Z ₅
6	0	1/2	1/2	X ₆	Y ₆	Z ₆
7	1/3	1/3	1/3	X ₇	Y ₇	Z ₇
8	2/3	1/6	1/6	X ₈	Y ₈	Z ₈
9	1/6	2/3	1/6	X ₉	Y ₉	Z ₉
10	1/6	1/6	2/3	X ₁₀	Y ₁₀	Z ₁₀

Les contraintes implicites sont inhérentes au choix de la stratégie retenue et à la nature des facteurs. Les contraintes implicites sont individuelles et relationnelles. La somme des proportions des constituants doit être constante :

$$0 \leq X_i \leq 1 \quad \text{et} \quad \sum X_i = 1 \quad (\text{Scheffe , 1958})$$

Il est à noter que la construction de la matrice produite et la génération des modèles mathématiques ont été réalisées à l'aide du logiciel Excel.

IV.7.3. Préparation de la crème (Huile/Eau)

Pour réaliser une émulsion huile dans l'eau, il faut employer certaines précautions en particulier :

- Introduction de la phase dispersée par fraction en attendant que l'émulsion le fasse.
- Respect des conditions de température et d'agitation, compte tenu de ses principes, le mode opératoire décrit ci-après a été adopté.

En premier lieu, on effectue les pesées nécessaires :

1. Phase huileuse : elle est composée essentiellement de l'huile d'olive, de l'huile d'amande douce, de la cire d'abeille et de la lécithine de soja comme émulsifiant.

2. Phase aqueuse : elle est composée de l'eau distillée en premier lieu, et ensuite, de l'extrait aqueux de noyaux de dattes (*Mech-Degla*).

IV.7.3.1. Matières premières

Toutes les matières utilisées dans cette crème cosmétique sont achetées localement :

-Huile de noyau de dattes : voir le chapitre précédent,

-Huile d'olive : extraite manuellement, la variété d'olive est récoltée de la wilaya de Boumerdès (2009) ;

-Huile d'amande douce : Provenant du marché local de Boumerdès (2007-2008).

-La cire d'abeille : Issue de la wilaya de Tizi-Ouzou, et de type *Ickowicz* (cire gaufrée) (voir annexe III).

-L'extrait aqueux : il est extrait avec l'eau distillée à partir de la poudre du noyau de dattes de la variété étudiée (0.1g /100ml d'eau distillée) à une température ambiante et pendant 7 jours. (Toutes les analyses physiques et chimiques sont effectuées dans le chapitre V de la deuxième partie).

-La lécithine : fournie d'une unité de fabrication de la margarine de la wilaya de Boumerdès (SOFARMA).

La formulation de la crème est faite dans un laboratoire pédagogique bien équipé du (Département Technologie Alimentaire de l'UMBB),

IV.7.4. Préparation de la crème

La crème cosmétique est préparée selon le diagramme suivant :

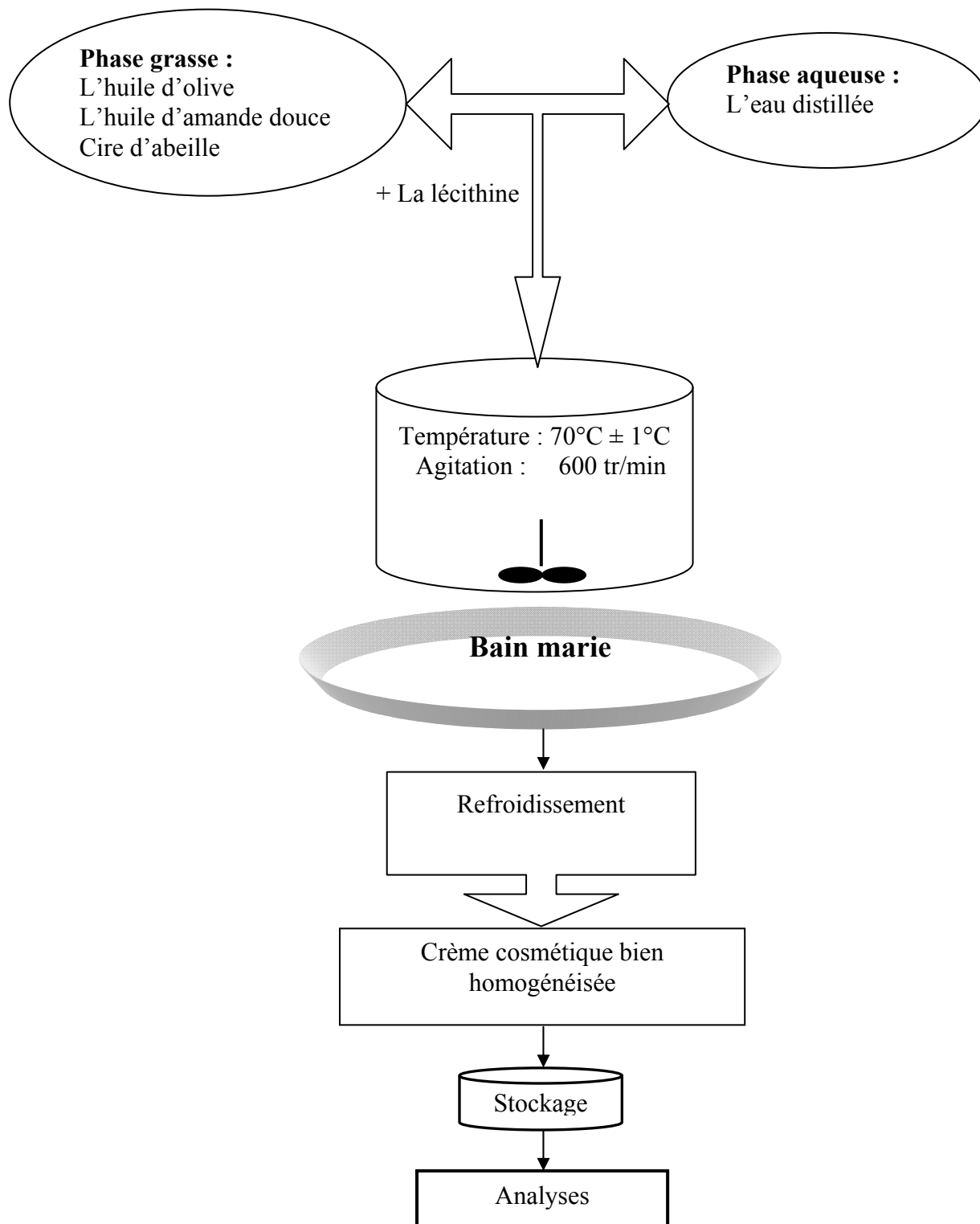


Figure IV-5 : Diagramme de préparation de la crème cosmétique.

Pour préparer 100 g de la crème, une quantité de 11,42 g de l'huile d'amande douce, 8,57 g de l'huile d'olive et 14,28 g de la cire d'abeille est placée dans un bécher de 50 ml.

Le bécher est maintenu dans un bain-marie à 70 °C, en maintenant cette température constante on agitant avec une agitation à 600 tr/min type (*Heidolph- RZRO*). Après la dissolution, on ajoute 8,57 g d'émulsifiant et 57,14 g de l'extrait aqueux de noyau de dattes, jusqu'à ce que la totalité de la phase huileuse soit incorporée. Et enfin, on maintient l'agitation jusqu'à refroidissement complet de l'émulsion (≈ 20 °C).

IV.8. Analyses physiques des crèmes formulées

IV.8.1. Analyse des caractères organoleptiques

Les analyses organoleptiques des échantillons ont été examinés à la même température, éclairage, et conditions d'emballage pour évaluer les variations de l'aspect, de la couleur, de l'odeur, et de répandabilité en même temps (**Anchisi et al., 2001**).

Tous les tests (la couleur, odeur, répandabilité et apparence) ont été effectués après 24 h de préparation des crèmes.

IV.8.1. 2. Mesure de la viscosité

Pour évaluer la stabilité physique et la plasticité d'une crème cosmétique, on détermine la viscosité à l'aide d'un viscosimètre de type (*VISCO BASIC Plus*). Les paramètres sont déterminés à une température de 20° C, pour une quantité de 20 g de chaque échantillon et une vitesse de 10 tours/min.

IV.8.1.3. Le pouvoir d'étalement

Le pouvoir d'étalement est déterminé selon la méthode préconisée par **Czarnecki et Gierucka (2007)** avec une légère modification.

Le pouvoir d'étalement de la crème est mesuré selon le principe d'un extensomètre, le dispositif se compose d'une glace fixée sur un support et une deuxième glace plate. Les expériences ont été effectuées à la température ambiante. 1g d'échantillon est placé au centre de la première glace fixe et la deuxième glace a été mise sur l'échantillon. Un poids de 1 kg a été placé sur la deuxième glace supérieure. Après 8 minutes, le diamètre de diffusion de l'échantillon a été mesuré. Les expériences ont été exécutées en triple et le diamètre moyen a

été calculé en cm^3 . On mesure le diamètre (D) de chaque diffusion (en cm), et on applique la loi de la surface [$S = \pi R^2 = \pi (D/2)^2$; (cm^2)].

IV.9. Réalisation expérimentale des plans factoriels complets

IV.9.1. Méthodologie expérimentale

Selon **Masmoudi et al (2008)**, quand beaucoup de facteurs influent sur la réponse désirée, ça peut être une tâche épuisante d'optimiser un processus. Par conséquent, la méthodologie de surface de réponse peut être un outil efficace pour optimiser la réponse (**Box et al 1978; Carlson, 1992; Goupy, 1999; Montgomery, 1991**).

Selon (**Giovanni, 1983**), la méthodologie de surface de réponse est définie en tant que méthode statistique qui traite les données quantitatives de conception expérimentale appropriée pour déterminer les conditions optimales (**Masmoudi et al. 2008**).

La sélection préalable des facteurs influents a été réalisée au moyen d'un plan factoriel à deux niveaux (**Lelievre et al., 1996**), basé sur le degré d'oxydation (indice de peroxyde), et la rhéologie (la viscosité et le pouvoir d'étalement) d'un échantillon de crème cosmétique sélectionnée préalablement (plan de mélange).

IV.9.2. Le but de l'étude

- ✓ Minimiser le pourcentage de l'huile du noyau de dattes (**Mech-Degla**) pour une même réponse.
- ✓ Trouver les paramètres idéals de stockage (conservation), auquel une crème cosmétique est sera stable.
- ✓ Modélisation par les plans d'expérience de l'effet de la température et du temps sur la stabilité de la crème en fonction de l'indice de peroxyde.
- ✓ Valider les méthodes d'expériences.

IV.9.3. Les facteurs

Afin de récapituler et synthétiser les résultats, ceux-ci sont traités par un plan complet 2^3 puis modélisés, en supposant que les K facteurs de l'étude sont quantitatifs continus et que la réponse est elle même continue, le modèle mathématique réel associé est continue et peut être rapproché par un polynôme du type suivant :

$$Y = I + E_1X_1 + E_2X_2 + \dots + E_KX_K + \dots + E_{IK}X_{IK}$$

Où

Y : est la réponse en unités usuelles ;

I : est la moyenne des réponses en unités usuelles ;

E_i : est l'effet du facteur i en unités usuelles ;

X_i : est le niveau du facteur i en valeurs centrés réduites.

Tableau IV-4 : Plans de la matrice factorielle.

Paramètres Niveaux	Pourcentage en huile du noyau de dattes	La température de stockage (°C)	Le temps de conservation (jours)
Niveau bas	0,01	20	4
Niveau haut	0,1	50	30

IV.9.4. Les réponses désirées

- ✓ La viscosité (Pas) ;
- ✓ L'indice de peroxyde (Még d'O₂/kg de corps gras) ;
- ✓ Pouvoir d'étalement (cm³) ;

A. Indice de peroxyde

La détermination du degré d'oxydation de la crème, nécessite une séparation des deux phases (phase grasse et phase aqueuse), la séparation se fait par un chauffage simple. La phase grasse est ensuite récupérée et suivie le même procédé d'analyse décrit au dessus.

B. Indice de peroxyde : voir page 45, article IV.6.3.

C. Pouvoir d'étalement : voir page 53, article IV.8.1.3.

IV.10. Contrôle du produit fini

Notre crème formulée (celle qui correspond le plus exactement possible aux crèmes de soins du marché), doit subir un certain nombre de contrôles :

Les uns physico-chimiques comme :

Le contrôle rhéologique

- ✓ La rhéologie (viscosité) ;
- ✓ Pouvoir d'étalement ;

Les contrôles de stabilité

- ✓ Centrifugation ;
- ✓ Le pH ;

D'autres contrôles sensoriels comme :

- ✓ L'aspect ;
- ✓ L'odeur ;
- ✓ La couleur.

IV.10.1. Test rhéologique

La stabilité rhéologique est évaluée par des déterminations rhéologiques dans un viscosimètre modèle (**VT-550**), muni d'un dispositif de rotation, avec un cône-plat relié à un programme de logiciel (**Rhé Win Data Manager**). Les paramètres rhéologiques sont déterminés à la $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $t = 2$ mn. L'analyse de la crème est faite après 24 h de sa préparation.

L'échantillon de 0,5 mg est placé entre un plateau et un cône qui forme un angle (α) avec le plan du plateau. L'extrémité du cône est tronquée de façon à séparer d'une distance constante de l'ordre du micro (grap), le cône et le plan, ce grap doit être précisément maintenu pour ne pas perturber la symétrie conique du module.

Le tableau du rhéomètre est fixe, le cône est par contre soumis à un couple qui induit le mouvement de cisaillement par rotation.

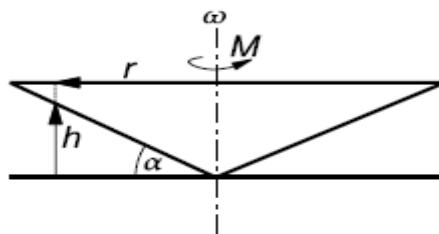


Figure IV-6 : La géométrie de cône plat

IV.10.2. Le pH

La mesure de pH de la crème est mesurée en suivant la méthode décrite par **Anrichi et al, (2001)**. Une quantité de l'échantillon est diluée par l'eau, puis filtré (papier filtre Watman N°4). L'analyse du pH est effectuée à une température de 20°C , en utilisant un pH mètre (**JENWAY-3510**).

IV.10.3. Test de stabilité (Essai par centrifugation)

Cet essai a été effectué sur l'échantillon après une centrifugation (**HERMLE-Z 323**) à 3000 tours/min, pendant 30 min et à température ambiante. Le degré de séparation des deux phases est exprimé par le pourcentage total de stabilité, c'est-à-dire ($100 = \text{stable}$, $0 = \text{instable}$) (**Anchisi et al., 2001**).

**RESULTATS ET
INTERPRETATIONS**

CHAPITRE V

Caractérisations Physico- chimiques du noyau et de l'huile du noyau de dattes

V. Caractéristiques physiques de la datte étudiée *Mech-Degla*

V.1. Caractéristiques morphologiques

Les résultats détaillés concernant les caractéristiques morphologiques des dattes entières et de leurs noyaux sont donnés dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : Caractéristiques morphologiques de dattes et du noyau étudié (*Mech-Degla*)

Dattes	PD (g)	LAD (cm)	LOD (cm)	PDP (g)	PND (cm)	LAND (cm)	LOND (cm)
1	6,30	1,75	3,6	5,20	1,05	0,81	2,48
2	3,74	1,59	3	3,06	0,67	0,72	2,02
3	5,92	1,88	3,46	4,94	0,98	0,82	2,27
4	4,80	1,63	3,36	3,79	1,00	0,81	2,28
5	4,54	1,79	3,3	3,86	0,68	0,7	2,23
6	5,48	1,7	3,49	4,41	1,07	0,83	2,48
7	5,34	1,76	3,45	3,92	1,32	0,76	2,36
8	3,42	1,59	3,1	2,67	0,20	0,74	2,27
9	3,66	1,63	2,94	2,81	0,84	0,8	2,02
10	4,22	1,77	3,09	3,45	0,77	0,78	2,12
ET	0,99	0,09	0,23	0,85	0,30	0,04	0,16
M	4,74	1,70	3,27	3,81	0,76	0,77	2,25

PD : Poids de la datte, **LAD** : Largeur de la Datte, **LOD** : Longueur de la Datte, **PDP** : Poids de la pulpe de datte, **PND** : Poids du Noyau de datte, **LAND** : Largeur du noyau de datte, **LOND** : Longueur du noyau de datte, **ET** : écart type, **M** : Moyenne.

Les données moyennes concernant les valeurs du tableau V-1 sont représentées dans le tableau V-2 ainsi que dans la figure V-1 pour le pourcentage massique de la pulpe et du noyau.

Le tableau V-1 et V-2 montrent que les masses et les dimensions de dattes étudiées et du noyau de dattes de la variété étudiée *Mech-Degla* sont comprises entre :

- 3,4 g et 6,3 g avec une moyenne de 4,74 g pour le poids de fruit ;
- 1,5 cm et 1,9 cm avec une moyenne de 1,7 cm pour la largeur de fruit ;
- 2,94 cm et 3,6 cm avec une moyenne de 3,27 cm pour la longueur de fruit ;
- 2,5 g et 5,2 g avec une moyenne de 3,81 g pour le poids de la pulpe de fruit ;
- 0,2 g et 1,32 g avec une moyenne de 0,82 g pour le poids du noyau ;
- 0,7 cm et 0,83 cm avec une moyenne de 0,77 cm pour la largeur du noyau ;
- 2,02 cm et 2,5 cm avec une moyenne de 2,25 cm pour la longueur du noyau.

Ces données sont compatibles avec celles données par **Bousdira, (2007)** pour la même variété *Mech-Degla* : le poids du fruit est inférieur à 6 g et celui du noyau inférieur à 1,1 g.

Ces valeurs sont aussi analogues à celles données par **Abdullah et Salah (1999)** dans une étude faite sur 13 variétés de noyaux de dattes Libyennes indiquant que la valeur moyenne des paramètres de poids, largeur et longueur sont respectivement de 0,7-2 g, 0,8-1,1 cm et 1,8 – 2,8 cm.

Notons par contre, que la valeur du poids de noyau de dattes trouvée dans notre étude est plus basse (1,48g et 2,56 g) que celle rapportée par **Ibrahim (1999)**. Comme le montre l'histogramme de la figure V-1, le noyau représente une proportion massique d'environ 20%.

Tableau V-2 : Caractéristiques morphologiques des dattes (*Mech-Degla*) et leurs noyaux.

Paramètres	Valeurs moyennes (cm)
Dattes entières	4,74± 0,99
Poids de la pulpe	3,81±0,85
Longueur de datte	3,27±0,23
Largeur de datte	1,70±0,09
Poids du noyau	0,76±0,30
Longueur du noyau	2,25±0,16
Largeur du noyau	0,77±0,04

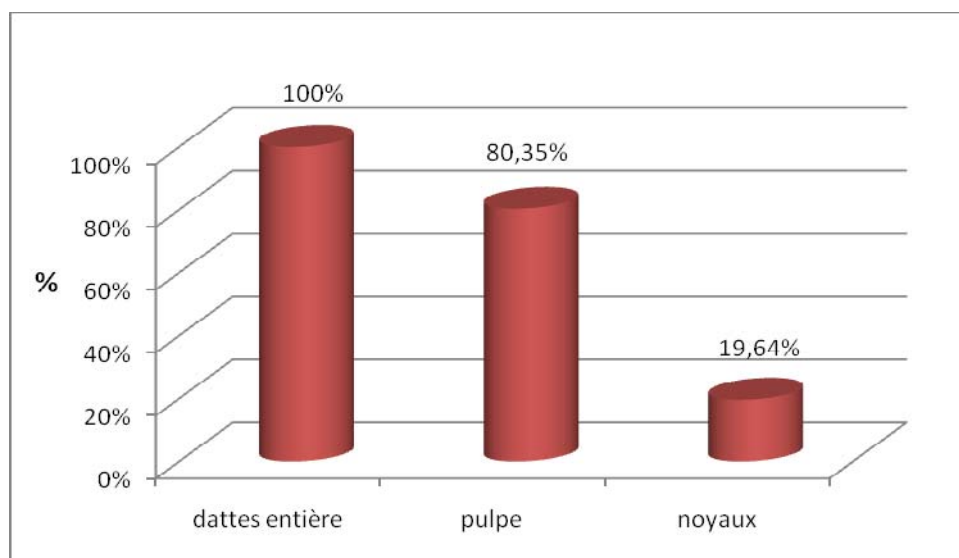


Figure V-1 : Pourcentage de la pulpe et du noyau dans la dattes entière de *Mech-Degla*

V.2. Composition biochimique du noyau des dattes *Mech-Degla*

Le tableau V-3 montre quelques valeurs des indices chimiques et biochimiques des noyaux de dattes.

V.2. 1. Humidité

La teneur en eau est un critère de qualité utilisé essentiellement pour estimer le degré d'humidité du noyau de dattes et elle renseigne sur la stabilité du produit contre les risques d'altération durant la conservation.

Le taux d'humidité des noyaux de dattes est de 7,87 %. Cette valeur est analogue à celle trouvée par **Hussein et Alhadrami (2003)** qui est de 7 %. Elle est par contre, plus élevée que celles trouvées par **Devshony et al. (1992)** pour d'autres variétés (4,22 – 4,78 %) et **Al-Farsi et al (2007)** (3,14 % : variété *Mabseli*, 4,4 % : variété *Um-Sallah* et 5,19 % : variété *Shahal*). Selon **Hamada et al. (2002)**, la teneur en eau des noyaux de dattes des variétés *Khalas*, *Lulu* et *Fard* est comprise entre 7 – 11 %.

La teneur en eau du NDMD est aussi comparable à celles des autres aliments tels que la paille de céréales (10-15%) (**Chenost et al 1991**) et 7 – 11 % **Chabaca et al (2000)**, les pédicelles de dattes (10,4 %)(**Arbouche et Arbouche, 2008**), le blé (13,8%), l'orge (12,4 %) et l'avoine (12,6%) (**Anonyme, 1999**). Comme on le voit, les noyaux de dattes peuvent bien être

classés, du point de vue teneur en eau dans le groupe des graines et des céréales connues pour être pauvres en eau.

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

Tableau V-3 : Valeurs moyennes des constituants chimiques des noyaux de dattes (*Mech-Degla*).

Constituants	Valeurs moyennes (% , MS)
Humidité	7,87 ± 0,03
Acidité titrable	3,2 ± 0,17
Protéines	5,33 ± 0,61
Cendres	1,21 ± 0,15
MG (à ébullition)	12,13 ± 1,27
MG (à température ambiante)	10,13 ± 0,02
Sucres totaux	3,94 ± 0,33
Sucres réducteurs	3,42 ± 0,29
Sucres non réducteurs	0,52 ± 0,03
Les caroténoïdes (mg/g ND)	0,99 ± 0,04

MG : Matières grasses

V.2. 2. Acidité titrable

Les résultats obtenus montrent que les noyaux de dattes ont une faible teneur en acides : 3,2 % (SD = 0,17).

Rygg et al (1953) ont trouvé une faible teneur en acidité (2,02 et 6,3 g d'acide/Kg) avec une étude faite sur les variétés de dattes étudiées.

V.2. 3. Protéines (Matières azotées totales)

Le taux de protéines est calculé en utilisant le facteur général (6,25) (**El-Shurafa et al 1982, Besbes et al 2004a**). Le noyau de dattes renferme une quantité en protéines brutes est de $5,33 \pm 0,61$ % (tableau V-3).

Cette valeur est inférieure à celles trouvées (7,9 – 8,9 %) par **Devshony et al, (1992) et Aldhahrie et al (2004)**, mais elle est comparable à la valeur donnée (5 à 6%) par **Hamada et al. (2002) et Besbes et al (2004a,2004b)**.

Par ailleurs, la valeur trouvée dans l'échantillon analysé est proche de celles rapportées par **Khalid et al. (1956), Boughnou, (1988) et Al-Farsi et al. (2007)** : 6 ; 5,22 et 2,3-6,4% (MS), respectivement.

Comparativement à d'autres sous produits, les noyaux ont des teneurs en matières azotées plus importantes que celles contenues dans les pailles (2-5%) (**Chenost et al 1991**) et les pédicelles de dattes (4,30%) (**Arbouche et Arbouche 2008**).

La variété de datte étudiée peut bien influencer la variation de la teneur en protéines du noyau de dattes.

V.2. 4. Cendres

D'après le résultat trouvé (tableau V-3), la poudre des noyaux de dattes présente 1,21% de teneur en cendres. Cette valeur se retrouve dans la gamme (0,5 à 2%) donnée par **Besbes et al. (2004a), Al-farsi et al. (2007), Hamada et al. (2002), Chaira et al. (2007), Rahman et al. (2007)**.

L'étude réalisée par **Hussein et Alhadrami (2003)** indique que la teneur en cendres des noyaux de dattes de variétés Hélas non spécifiées est quatre fois supérieure à celle du noyau de datte *Mech-Degla* étudiée dans ce travail.

Besbes et al. (2004b) et Chaira et al. (2007) ont trouvé des plages de valeurs suivantes : 1,15 – 1,17 % (*variété Allig*) et 1,07 – 1,12 % (*variété Deglet Nour*).

Selon **Hamada et al. (2002)**, la teneur en matière protéique de trois variétés (*Fard, Khalas et Lulu*) du noyau de dattes est de 1,4 ; 1,8 et 1,0 % respectivement.

La valeur trouvée est aussi supérieure à celles avancées par **Munier et al. (1973)** (2,22% pour des noyaux de dattes de Mauritanie) et 1,12% (pour des noyaux de dattes d'*Irak*).

Ce taux est acceptable car il répond, dans certaines limites, au taux de matières minérales recommandé pour l'alimentation (**Munier et al. (1973)**).

Il est connu que la teneur en cendres peut dépendre aussi de la composition minérale du sol de culture des arbres.

V.2. 5. Identification des éléments minéraux du noyau de dattes (ND)

Les résultats des éléments minéraux déterminés par SAA (spectre d'adsorption atomique) sont mentionnés dans le tableau V-4.

La teneur en fer dans le noyau de dattes est de 5,13 mg / 100g (SD= 0,14), valeur supérieure à celles trouvées par **Besbes et al (2004a)** dans des études effectuées sur deux variétés de dattes tunisiennes (*Deglet Nour* et *Allig*) qui sont de $2,3 \pm 0,21$ mg / 100g et $2,21 \pm 0,26$ mg / 100g (MS) respectivement.

En effet, **Chaira et al (2008)** ont rapporté des valeurs de $1,88 \pm 0,08$ (*Deglet Nour*) et $1,76 \pm 0,02$ mg / 100g (*Allig*) pour les dattes tunisiennes.

Le cuivre se trouve dans le noyau de datte avec une teneur de 11, 9 mg/100g (SD= 2,75) (MS). Cette valeur est aussi sensiblement plus grande que celles données par **Chaira et al (2008)** qui sont de 1,041 (SD=0,01) et 1,12 mg/100g (SD= 0,02) pour les deux variétés tunisienne *Deglet-Nour* et *Allig* respectivement.

La teneur en zinc dans le noyau de datte ($3,11 \pm 1,54$ mg/100g) est toujours supérieure à celles trouvées par **Chaira et al. (2008)** qui donnent des valeurs comprises entre 1,17- 1,36 mg/100g (MS) pour les deux variétés tunisienne citées plus haut.

Contrairement aux oligoéléments, les macroéléments montrent des valeurs inférieures à celles de la littérature : la teneur en magnésium trouvée (42,5 mg / 100g (SD=3,81)) est comprise dans l'intervalle des résultats trouvés par certains auteurs qui ont travaillé sur des variétés différentes de celle de *Mech-Degla* algérienne. En effet, **Besbes et al (2004a)** et **Chaira et al (2008)** estiment la teneur en ce minéral à 48,00 – 58,4 mg / 100g pour les variétés tunisienne (*Deglet Nour* et *Allig*).

Le cadmium (Cd) et le palladium (Pd) ne présentent qu'une faible teneur dans le noyau étudié ($< 0,167$ mg/100g (MS)).

Tableau V-4 : Teneur en éléments minéraux du noyau de dattes (*Mech-Degla*) (mg/100g).

Les minéraux	NDMDE (mg/100g) (MS)	Besbes et al. (2004a)	Chaira et al. (2008)
Magnésium (Mg) (mg /l)	42,5 ± 3,81	51,7 – 58,4	48
Fer (Fe)	5,13 ± 0,14	2,3 -0,21	1,88 -1,76
Zinc (Zn)	3,11 ± 1,54	Nd	1,17- 1,36
Cadmuim (Cd)	< 0,167	Nd	Nd
Paladium (Pd)	< 0,167	Nd	Nd
Cuivre (Cu)	11,9 ± 2,75	Nd	1,04 -1,123

NDMD : Noyau de dattes *Mech-Degla*.

Nd : Non détecté

V.2. 6. Matières grasses

La durée de 8 heures a été suffisante pour un bon épuisement des noyaux et une meilleure extraction de l'huile à chaud. De même, 24 heures de macération à température ambiante sont suffisantes pour un meilleur rendement d'extraction d'huile en utilisant l'hexane et/ou l'éther de pétrole.

Pour l'extraction à froid, le rendement de la matière grasse du noyau de datte ($10,13 \pm 0,02\%$) est comparable à celui trouvé par **Devshony et al. (1992)**, **El-Shazly et al. (2009)** et **Mostafa et al (1974)** (8 – 12 %) pour certaines autres variétés de noyaux de dattes. Notons par ailleurs, que la valeur trouvée pour l'extraction à chaud est supérieure à celle obtenue à froid ($12,13 \pm 1,27\%$).

Le taux d'extraction obtenu à chaud est analogue à celui trouvé par **Chaira et al (2007)** pour la variété *Allig* (12,73%), **Hamada et al (2002)** pour la variété *Khalas* (13,2 %), **Besbes et al (2004a)** pour la variété *Allig* (12,67 %).

Al-Farsi et al, (2007) et dans une étude effectuée sur des variétés tunisiennes (*Mabsili*, *Um-Salah* et *Shahal*) ont trouvé des valeurs (5 - 6%) beaucoup plus faibles que celle rapportées par les auteurs précédents.

Généralement, le procédé d'extraction par solvant est très efficace surtout pour les graines qui sont pauvres en matière grasse telles que les noyaux de dattes, les grignons d'olive... etc.

Il est à noter, que l'huile des noyaux des dattes étudiées (à température ambiante et ébullition (soxhlet)) est de couleur jaune claire, avec une odeur et saveur agréables (Photo V-1).



Photos V-1 : La poudre du noyau et sa matière grasse (variété *Mech-Degla*)

V.2. 7. Sucres

Les sucres sont les constituants les plus importants dans un aliment, ils sont également responsables de la douceur de celui-ci.

De nombreux auteurs, **Munier (1973)** et **Nixon et al (1978)** s'accordent sur le fait que les sucres du noyau de dattes varient en fonction de la variété considérée, du climat et du stade de maturation. C'est précisément le cas des noyaux de dattes.

Chaira et al (2007), donnent des teneurs de 2,28 et 2,18 % (sucres réducteurs) et 3,15 et 3,74 % (sucres non réducteurs) pour les variétés tunisiennes *Allig* et *Deglet-Nour* respectivement.

D'après les résultats donnés dans le tableau V.3, nous remarquons que les teneurs en sucres totaux du noyau de dattes sont de $3,94 \pm 0,33$ %. Elles sont proches de celles données par **Nixon et al (1978)** et **Munier (1973)**, **Chaira et al (2007)**.

V.2. 8. Les caroténoïdes de ND

Nous rappelons que pour l'extraction des caroténoïdes, deux phases ont été utilisées : une phase apolaire qui permet de récupérer les caroténoïdes et une phase polaire pour éliminer les molécules hydrophiles tels que les polyphénols (en particulier les flavonoïdes).

Les caroténoïdes sont largement utilisés dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique pour leurs propriétés antioxydantes, photo-protectrice et pro-vitaminique A (Stahl et al., 2000).

La teneur en caroténoïdes présentes dans les noyaux de dattes de la variété étudiée est de 0,99 mg/g de MS. Cette valeur est supérieure à celle de la partie comestible du fruit. En effet, en analysant trois variétés de dattes algériennes, Boudries et al. (2007) ont obtenu des teneurs qui varient de 0,051 à 0,145 mg/100g (MF), elle est aussi supérieure à celle de Al-Farsi et al. (2005) qui ont rapporté des valeurs comprises entre 1,31 à 3,03 mg/100g de MF sur une étude effectuée sur la pulpe de dattes tunisiennes.

V.3. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile du noyau de Dattes (HND) de la variété étudiée (Mech-Degla)

Les résultats trouvés sont récapitulés dans le tableau V-5.

Tableau V- 5 : Teneurs moyennes des paramètres physico-chimiques des ND.

Les paramètres	Teneurs moyennes
Indice d'iode (g d'iode /100 g de CG)	55,47 ± 1,71
Indice d'acide (g de KOH / g de CG)	1,42 ± 0,37
Acidité (%)	0,71
Indice de peroxyde (méq d'O ₂ / kg de CG)	1,35 ± 0,06
% en acide gras	75,78 ± 1,11
% en insaponifiables	2,16 ± 0,51

V.3.1. Indice d'iode

L'indice d'iode détermine quantitativement l'insaturation globale des corps gras. Plus il est élevé, plus le corps gras est insaturé (AFNOR des corps gras, 1982).

L'huile des noyaux de dattes présente un indice d'iode de l'ordre de 55,47 g d'iode /100 g de CG (SD = 1,71).

Nos résultats sont comparables à ceux cités par **El-Shurafa et al. (1982)** relatifs aux variétés libyennes et iraniennes.

Abdel Nabey (1999) a étudié l'indice d'iode de six variétés du noyau de dattes égyptiennes, les résultats étant de 50,92 g d'iode /100 g de CG.

Mehran et Filsoof (1974) ont obtenu des indices d'iode de l'huile de noyaux de trois variétés de dattes Iraniennes (*Musaaf, Rabkaab et Sayir*) de l'ordre de 49,7 ; 51,2 et 52,2 g d'iode /100 g de CG respectivement

L'indice d'iode du noyau étudié est beaucoup plus proche de celui trouvé par **Besbes et al, (2005)** dans une étude effectuée sur six variétés Libyenne : en moyenne 54,8 g d'iode /100 g de CG.

V.3.2. Indice d'acide

Le degré d'acidité des huiles extraites est exprimé en pourcentage d'acide oléique. La valeur trouvée est de $1,42 \pm 0,37$ g de KOH / g de CG (voir tableau V- 5).

L'acidité (% d'acide oléique) de l'HND (0,71 %) est légèrement supérieure aux valeurs trouvées sur trois variétés de l'huile d'olive : *Picual* (0,15% d'AO), *Hojiblanca* (0,20 % d'AO), *Arbequina* (0,25 % d'AO), dans une étude réalisée par **Gutiérrez et al (2002)**. Mais ce résultat est proche de celui trouvé par **Ninfali et al. (2008)** sur deux variétés d'olive analysées après trois ans de leur extraction : *Leccino* (0,39 % d'AO) et *Frantoio* (0,33 % d'AO).

V.3.3. Indice de peroxyde

Le processus d'oxydation de l'huile étudiée est suivi par la détermination de l'indice de peroxyde (IP).

Les matières grasses s'altèrent essentiellement par l'oxydation, phénomène chimique mettant en œuvre des mécanismes réactionnels très différents aboutissant au rancissement oxydatif ou hydrolytique (**Rahmani, 2007**).

La détermination de l'indice de peroxyde (méq d'O₂ / kg de CG) d'un corps gras renseigne sur son état d'altération par oxydation (AFNOR des corps gras).

Le résultat obtenu ($1,35 \pm 0,066$ méq d'O₂ / kg de CG) est conforme à la norme d'une huile raffinée (< 5). Il confirme aussi la stabilité et la résistance de l'huile de noyau de dattes à l'oxydation. Cette valeur est proche de celle trouvée par **Abdel Nabey (1999)** concernant six variétés d'huile des noyaux de dattes égyptiennes ($1,54$ méq d'O₂ / kg de CG).

Si on compare l'indice de peroxyde de l'huile du noyau de dattes à celui de l'huile d'olive on trouve que celle du l'HND est faible, cela est confirmé dans une étude effectuée par **Krichene et al. (2010)** sur quatre variétés de l'huile d'olive tunisienne étudiée : *Chemlali* ($13,2$ méq d'O₂ / kg de CG) ; *Chétoui* ($7,8$ méq d'O₂ / kg de CG) ; *El Hor* ($9,5$ méq d'O₂ / kg de CG) ; *Oueslati* ($15,2$ méq d'O₂ / kg de CG).

V.3.4. Pourcentage en acide gras et en insaponifiables

Une huile végétale est un mélange complexe de constituants que l'on peut regrouper selon leur nature en deux fractions : 1) la fraction glycéridique qui représente 98% en poids du corps gras et renferme surtout des triglycérides eux mêmes constitués d'acides gras et 2) la fraction non glycéridique qui ne représente que 0,5 à 2 % du corps gras et est appelée insaponifiable. Cette dernière est insoluble dans l'eau et elle est extraite par un solvant organique (toluène, éther de pétrole, hexane) (**Benoit, (2004)**).

La valeur de l'insaponifiable estimée à 2,1652% (SD = 0,516) pour l'huile du noyau de dattes brute est proche de celle de l'huile de grignon d'olive raffinée qui est de 1,0 – 2,0 % (**Fiche Technique des analyses des corps gras**). Cet écart peut être dû à la présence des composés qui ne sont pas encore totalement éliminés.

Le pourcentage en acide gras (75,785 %) (SD =1,110) est en revanche inférieur à la norme établie pour les huiles raffinées (98%) en raison certainement de la présence des traces de solvants d'extraction (pourcentage massique).

V.4. Polyphénols et activité antioxydante du ND et de l' HND

Les conditions optimales pour l'extraction des composés phénoliques du noyau de datte (pureté des solvants, la température ambiante, trois temps d'extractions de 7 ; 14 et 30 jours et triple répétition) ont été employées avec emploi en plus de 9 différents solvants d'extraction.

Suivant les figures V-2 ; V-3 et V-4, il est aisé de relever les conditions optimales de quantification de tous ces critères (taux des polyphénols, des flavonoïdes et pouvoir réducteur) ce qui facilite en plus les éventuelles comparaisons.

V.4.1. Polyphénols

L'extraction des composés phénoliques polaires et apolaires est largement dépendante de la polarité des solvants. Ce qui est lié à la différence de polarité des principes actifs (**Durling et al., 2006**). Pour cela, plusieurs combinaisons (solvants/Eau) sont réalisées mais il n'y a pas de données publiées sur la composition du solvant type qui extrait tous les composés phénoliques (polaires et apolaires) simultanément (**Baskan et al., 2007**).

Après addition du réactif de Folin-Ciocalteu's, une couleur bleue est obtenue avec une intensité qui varie en fonction de la concentration de l'acide gallique (utilisé comme étalon), ou de l'extrait du noyau de dattes. Les résultats du calcul de la concentration et de l'écart type correspondant sont exprimés en g équivalent acide gallique par 100g du noyau (g EAG /100 g de noyau) (voir annexe I).

Les teneurs en composés phénoliques totaux (polaires et apolaires) dans les extraits de noyau sont illustrées dans la figure V-2, les résultats montrent une différence significative ($p < 0,05$).

Nous remarquons que les 9 solvants d'extraction aboutissent à des teneurs en composés phénoliques différentes. La variation passe de 1,84 g EAG/100g du noyau (SD=0,4) (pour l'extrait à l'hexane) à 22,89 g EAG/100g (SD=1,02), (pour l'extrait à l'éthanol 50%).

Les extraits éthanol 50%, méthanol et acétone présentent les valeurs les plus élevées : 22,89 g EAG/100g (SD=1,02); 22,68 g EAG/100g (SD=1,00) et 22,00 g EAG/100g (SD=0,99) respectivement. Ils sont suivis par l'extrait au méthanol 50% avec une teneur de 19,59 g EAG/100g (SD=1,23). Une concentration polyphénolique très faible est relevée pour les extraits à l'hexane (1,84 g EAG/100g; SD=0,4) au chloroforme (4,14 g EAG/100g ; SD=0,99).

Concernant les autres solvants (l'éthanol et l'acétone), ils présentent des valeurs moyennes comprises entre 12,04 g EAG/100g (SD=0,41) et 10,06 g EAG/100g (SD=0,61).

Le temps optimal d'extraction est en fonction de la polarité du solvant, de la concentration, du type d'agitation et de la granulométrie de la matière analysée.

Il nous semble utile de préciser que l'extraction totale des composés phénoliques (inclus les flavonoides) nécessite une durée de 30 jours pour chacun des solvants employés.

Les investigations consacrées à l'optimisation du temps d'extraction des polyphénols sont nombreuses et les résultats sont différents d'un auteur à l'autre. **Durling et al. (2007)** ont trouvé que le temps optimal pour l'extraction des polyphénols totaux est de 3 heures pour la sauge séchée ; l'étude réalisée par **Népote, Grosso et Guzman., (2005)** a évalué un temps optimal de 10 minutes pour les grains d'arachide. Néanmoins, **AL-Farsi et al., (2008)** ont rapporté qu'un temps optimal d'extraction de 0,5 heure (extraction par l'eau) est requis pour l'extraction des polyphénols des noyaux de dattes de la variété *Mebisili* (OMAN), alors qu'une légère augmentation en teneur en polyphénols est remarquée si le temps est ramené de 2 h à 4 h.

L'analyse statistique ANOVA montre que les teneurs en polyphénols obtenues avec les différents solvants aux différents intervalles de temps (7, 14 et 30 jours) sont significativement différentes ($p < 0,05$).

V.4.2. Flavonoïdes

Une couleur jaune est observée après l'ajout du chlorure d'aluminium à la solution éthanolique de quercétine. Cette couleur est aussi observée dans le cas des extraits du noyau de dattes indiquant ainsi la présence de complexes par chélation des ions d'aluminium par les flavonoïdes (**Ribereau-Gayon, 1968**).

La teneur en flavonoïdes (Figure V.3) dans les extraits de noyau de dattes est exprimée en g équivalent quercétine par 100 grammes d'extraits du noyau (g EQ/100g MS) (voir annexe I).

La teneur en flavonoïdes de tous les extraits préparés présente un profil identique à celui des polyphénols et le pouvoir réducteur (figure V-3 et V-4).

Peu de travaux sur l'aspect quantitatif ont été réalisés sur les noyaux de dattes. Néanmoins, l'analyse qualitative a décelé la présence des flavonoïdes dans les extraits aqueux, butanol, butanone et acétone (**Al-Farsi et al. 2008**).

Al-Farsi et al. (2008) ont rapporté des teneurs en flavonoïdes dans deux mélanges binaires eau/ butanol et eau/ butanone de 8,13 g/100g de MS (SD=0,13) et 15,75 g/100g de MS (SD=0,81) tandis que dans les mélanges : acétone/ butanol et acétone/ butanone n'extraient que 6,39g/100g MS (SD=0,3) et 15,93 g/100g de MS (SD=0,98), respectivement.

La présente étude indique que la teneur en flavonoïdes diffère selon le type de solvant et elle est influencée par le temps d'extraction. Les concentrations en flavonoïdes présentent des différences significatives ($p < 0,05$) à l'exception des extraits acétone 50% et méthanol 50 %, qui

donnent un taux en flavonoïdes similaire après 14 et 30 jours ; il en est de même des deux extraits acétone et eau après 7 jours.

Le méthanol 50%, l'éthanol 50 % et l'acétone 50 %, permettent une meilleure extraction comparativement aux solvants purs (méthanol, éthanol, acétone) alors que l'eau n'est pas un solvant apparemment convenable pour extraire les flavonoïdes et c'est le cas aussi pour les deux solvants restants (hexane et le chloroforme).

VI.4. 3. Pouvoir réducteur

Le pouvoir réducteur représente l'aptitude d'une substance à transférer un électron ou un atome d'hydrogène sur une autre substance et à prévenir de la sorte le phénomène de peroxydation des lipides, jouant ainsi le rôle d'antioxydant (**Yen et Chen, 1995**). De nombreux auteurs considèrent la capacité réductrice d'un composé comme un indicateur de son activité antioxydante.

Le pouvoir réducteur des extraits de la poudre du noyau de datte est présenté dans la figure V- 3.

Les résultats montrent des différences significatives ($p < 0,05$) selon les extraits du noyau de dattes. Les résultats de l'étude statistique (ANOVA) indiquent que les extraits de l'acétone et du méthanol 50 % ont le meilleur pouvoir réducteur. Ce dernier varie significativement avec le temps. L'analyse des résultats dévoile que le pouvoir réducteur diffère d'un extrait à l'autre et d'un jour à l'autre.

On remarque aussi que les extraits suivants : éthanol, acétone 50 %, méthanol et éthanol 50 % présentent une activité réductrice moins importante que l'acétone et le méthanol 50 % mais elle est plus importante que celui de chloroforme et de l'hexane.

Les données illustrées dans la figure V-4 montrent que les extraits ont un potentiel réducteur conséquent pouvant ainsi neutraliser les radicaux libres en formant les produits les plus stables. On remarque aussi qu'après 14 jours, le pouvoir réducteur de l'extrait aqueux, de l'acétone et de l'hexane diminue ce qui peut être expliqué par la dégradation de l'échantillon, donc une diminution des composées responsables de l'activité antioxydante (polyphénols, flavonoïdes, ...etc.) par l'action de l'oxydation.

Il importe, par ailleurs, de remarquer que **Chimi et al. (1991)** indiquent que les composées phénoliques se dégradent avec le temps comme conséquence à leur activité antioxydante et que leur vitesse de dégradation a été positivement corrélée à leur efficacité antioxydante.

Toutefois, l'association des polyphénols naturels entraîne une diminution importante de leur vitesse de dégradation individuelle (**Perrin, 1992**). L'hydroxytyrosol, composant phénolique principal du noyau de dattes **Al-Farsi et al. (2004)** ayant le meilleur pouvoir antioxydant, se dégrade très rapidement (**Nissiotis et Tasioula-Margari, 2002**).

Notons aussi que :

- Le temps est un facteur important qui influe sur l'extraction des composées phénoliques (polyphénols, flavonoïdes).
- Après 30 jours d'extraction en milieu aqueux du noyau de dattes, le taux des polyphénols, le pouvoir réducteur et les flavonoïdes diminuent ce qui peut s'expliquer par la dégradation de notre échantillon par l'oxydation ou fermentation (l'extrait aqueux du noyau de dattes étant un milieu de culture des bactéries (**Jassim et Naji 2007**)).
- Les deux solvants d'extraction (chloroforme et hexane) impliquent une faible teneur en polyphénols.

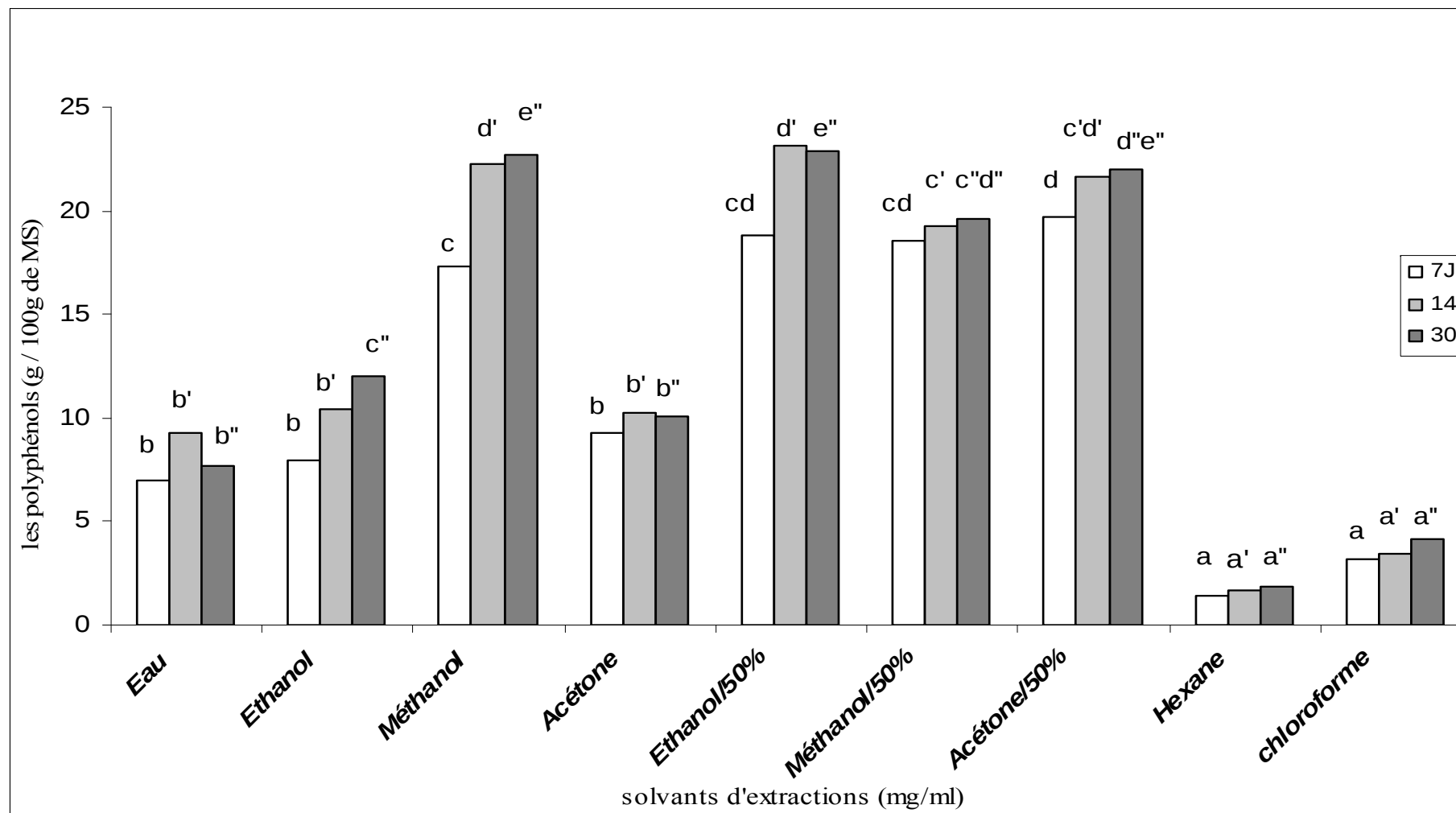


Figure V-2 : L'influence du temps et du solvant sur le taux d'extraction des polyphénols de poudre du noyau des dattes (g/100g d'extrait).

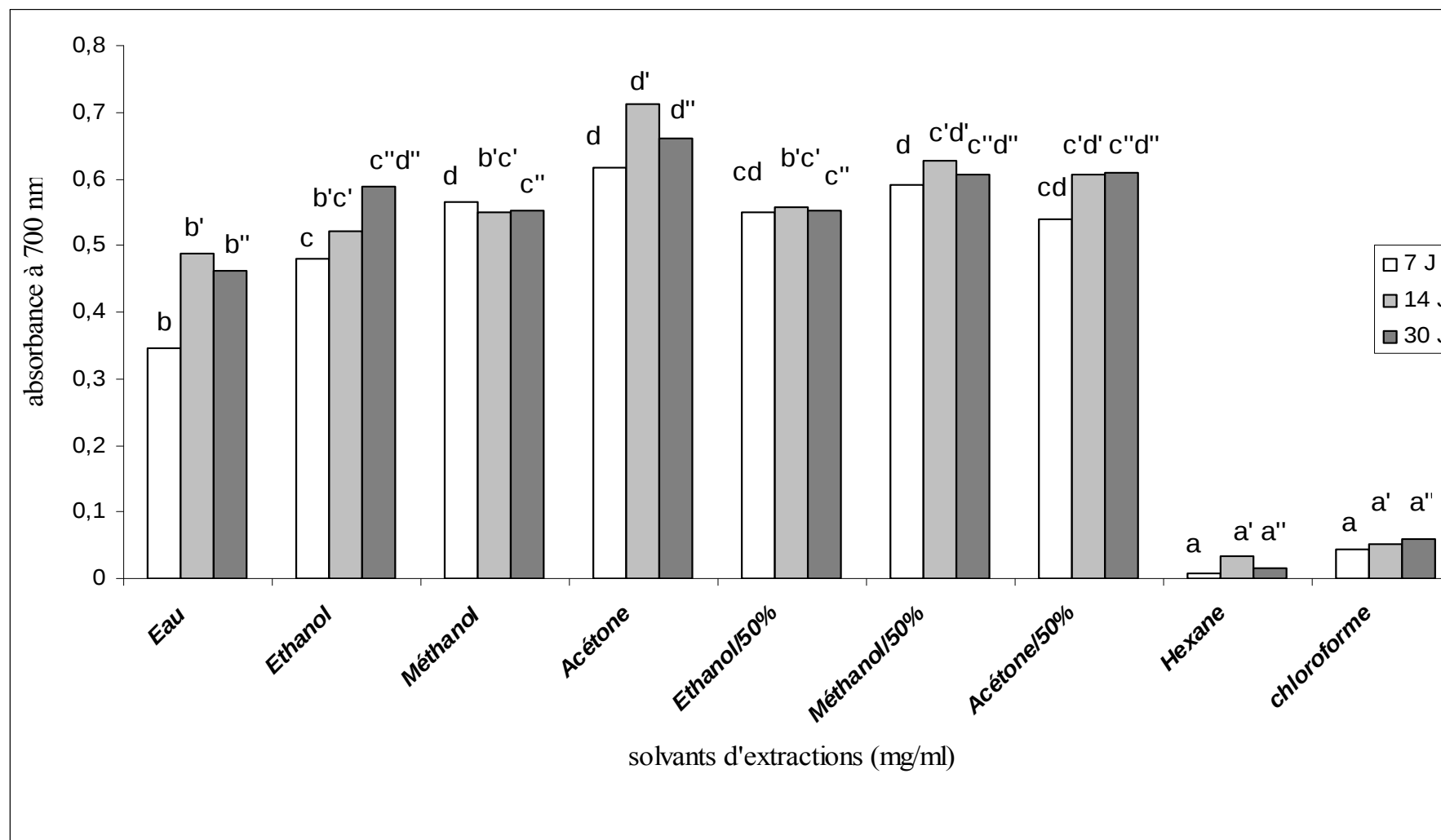
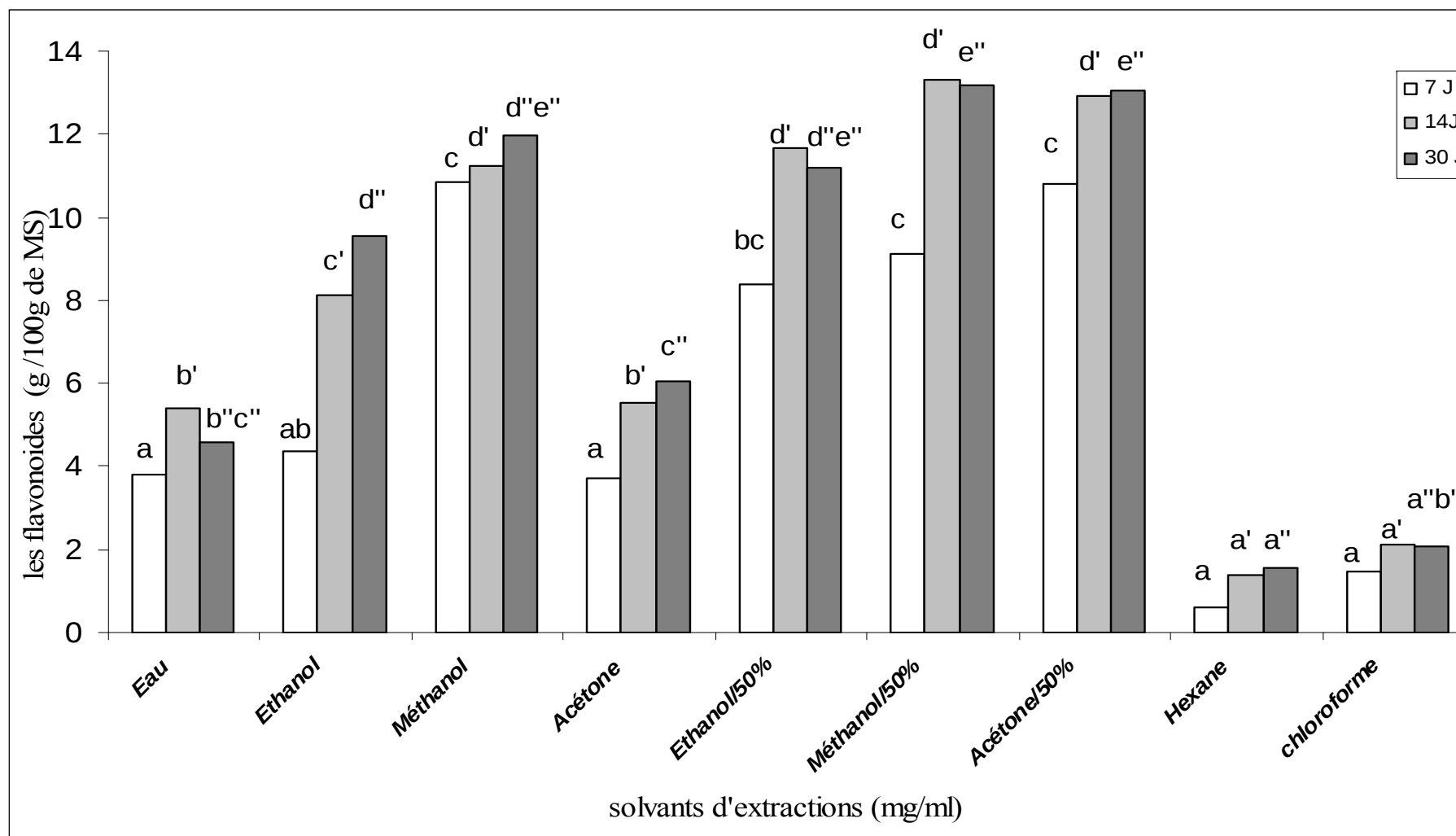


Figure V-3 : L'influence du temps et du solvant sur le taux d'extraction des flavonoïdes de poudre du noyau des dattes (g/100g d'extrait).

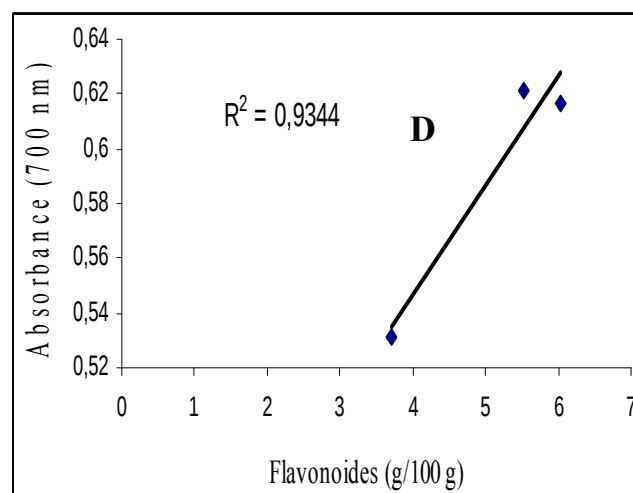
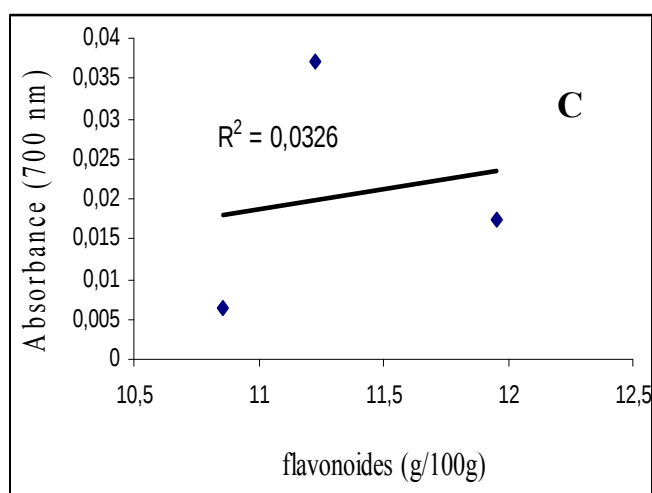
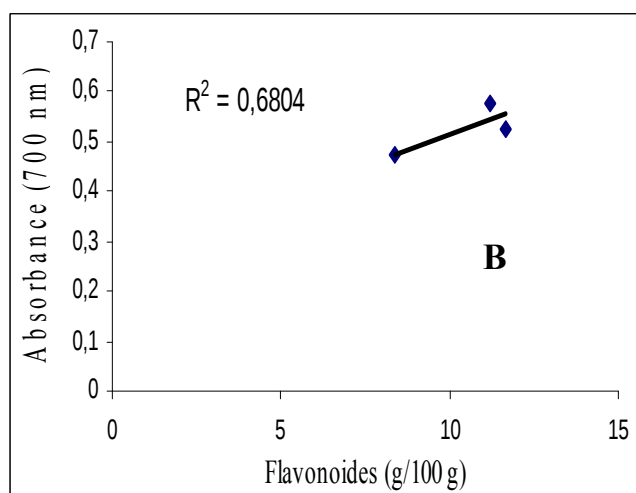
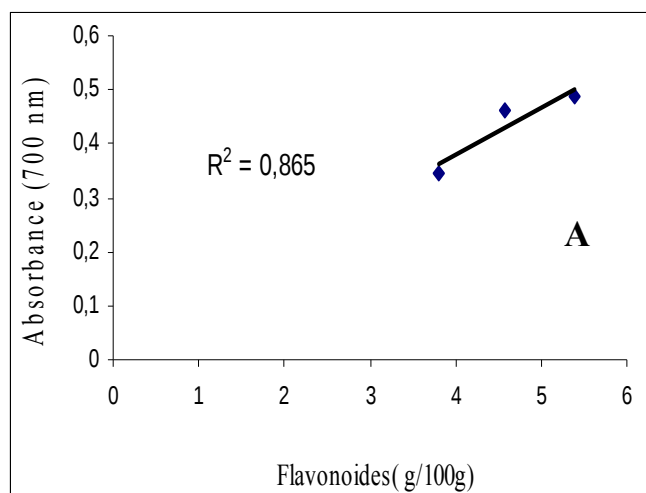
Figure V-4 : L'absorbance de l'extrait de poudre du noyau des dattes en fonction du



temps et du solvant (g/100g d'extrait).

V.4.4. Corrélations entre les flavonoïdes, les polyphénols et le pouvoir réducteur

L'existence de lien entre le pouvoir réducteur d'une part et la teneur en polyphénols et en flavonoïdes d'autre part est confirmée par des corrélations linéaires moyennement positives pour tous les solvants d'extraction (Figures V-5, V-6).



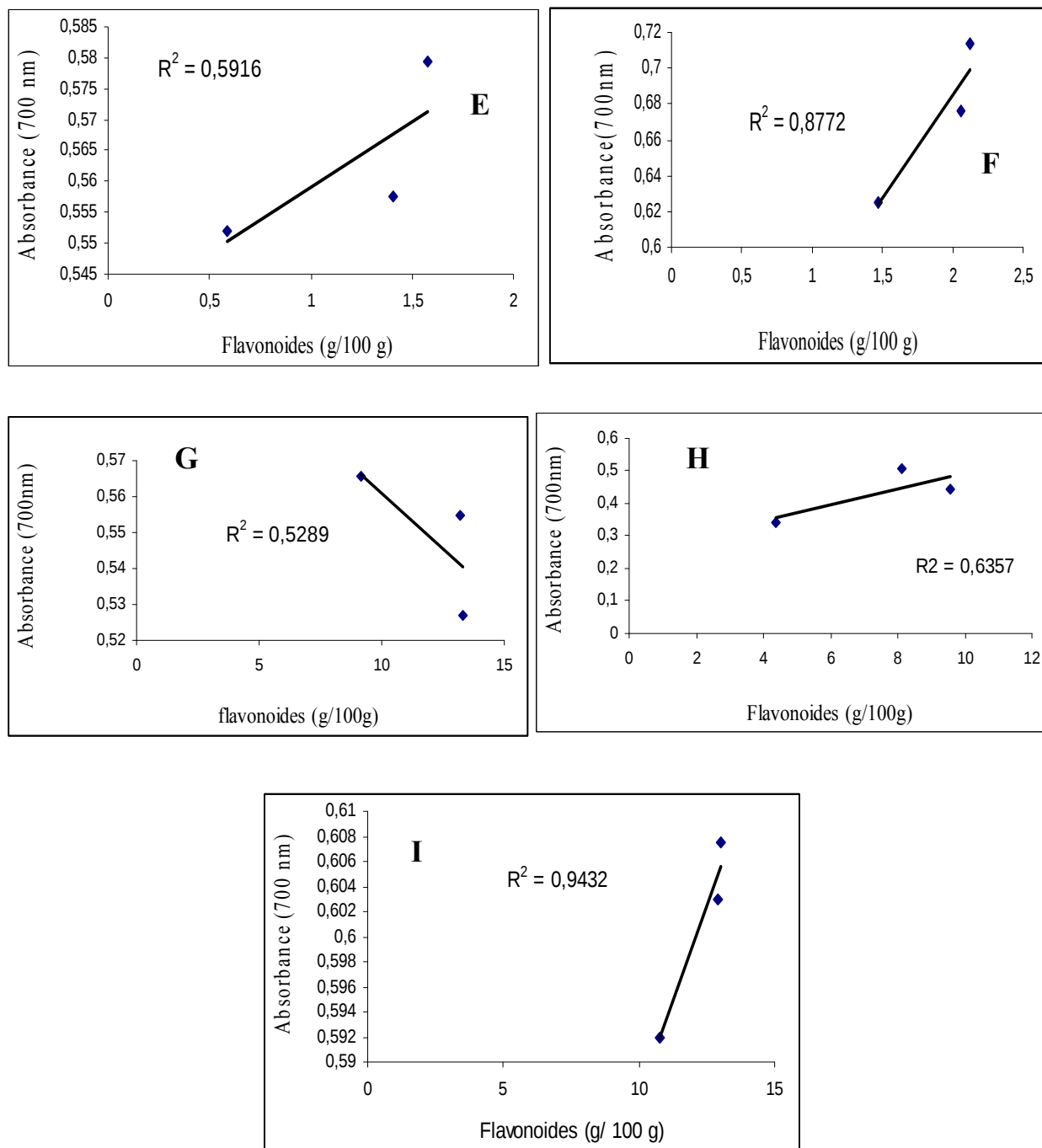
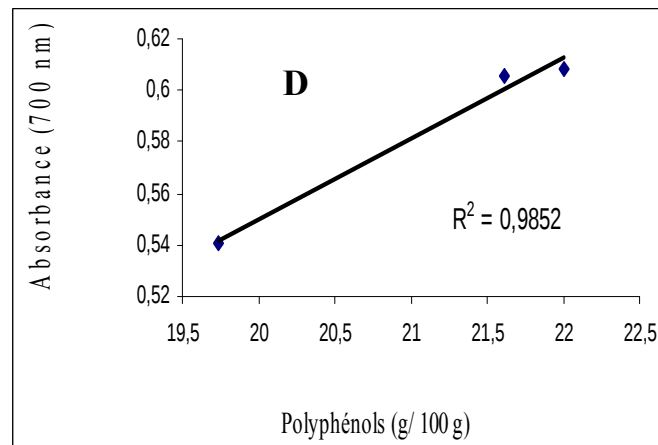
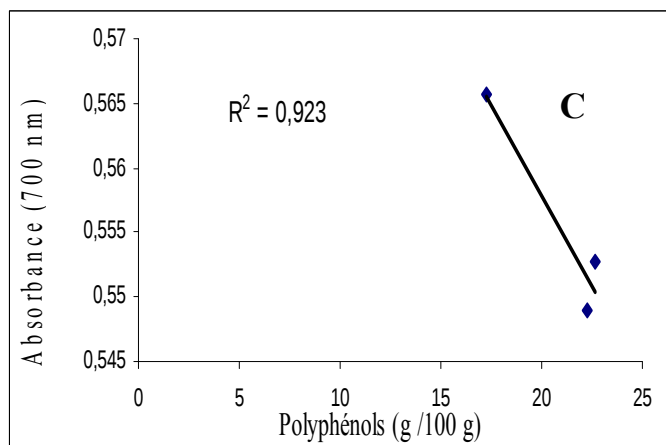
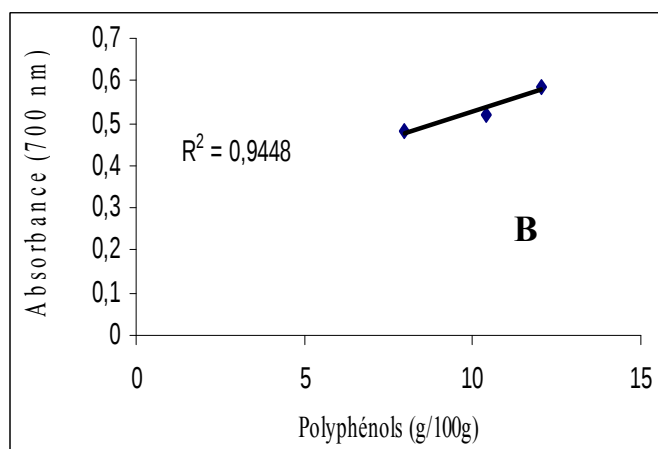
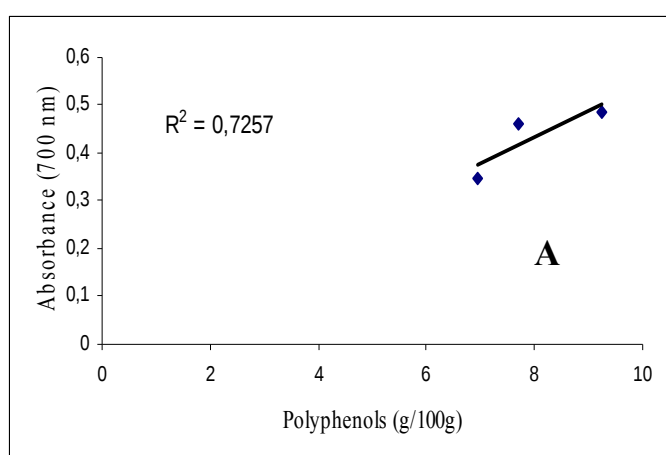


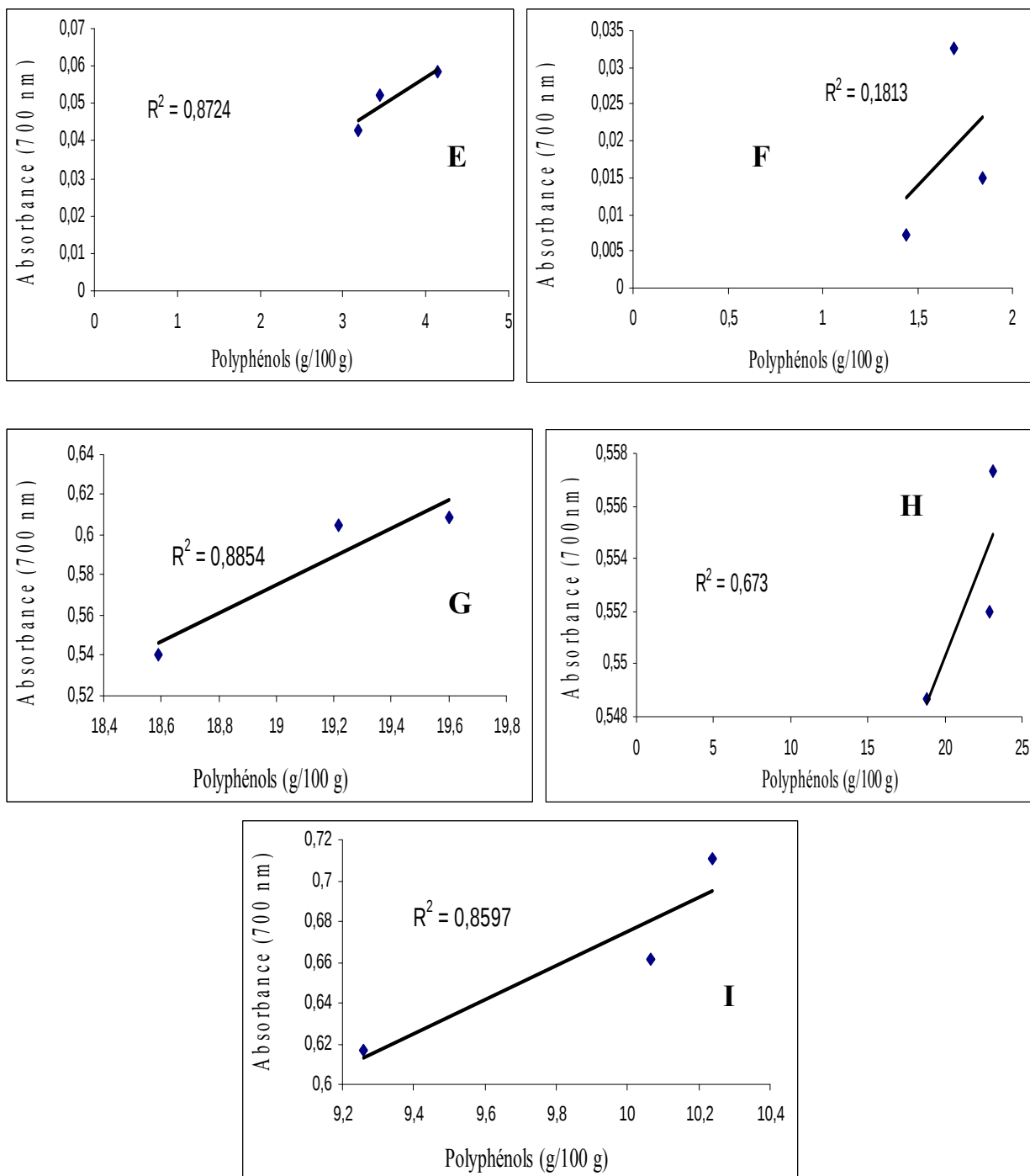
Figure V-5: Corrélation entre les flavonoïdes et le pouvoir réducteur des extraits du noyau de dattes, **A** :Eau ,**B** :Ethanol ,**C** :Méthanol , **D**: Acétone , **E** :Hexane, **F**:Chloroforme , **G** : Ethanol 50%, **H** : Méthanol 50%, **I** : Ethanol 50% .

Les résultats montrent l'existence d'une bonne corrélation entre la teneur en flavonoïdes et le pouvoir réducteur des extraits de l'acétone pur, l'acétone 50%, l'eau distillée et le chloroforme avec des coefficients de corrélation R^2 de 0,9432 ; 0,9344 ; 0,865 et 0,8772 respectivement (Figure V-5).

Pour les extraits éthanol 50%, éthanol, méthanol 50% et hexane, la corrélation est moyenne alors que l'extrait méthanolique du noyau de datte ne présente aucune corrélation (0,0326).

Les corrélations entre le pouvoir réducteur et le taux de polyphénols obtenu par différents solvants d'extraction sont présentées dans la figure V-6.





FigureV-6: Corrélation entre les polyphénols et le pouvoir réducteur des extraits du noyau de dattes, **A** :Eau ,**B** :Ethanol ,**C** :Méthanol , **D**: Acétone , **E** :Hexane, **F**:Chloroforme , **G** : Ethanol 50%, **H** : Méthanol 50%, **I** : Ethanol 50% .

Les résultats montrent également l'existence d'une bonne corrélation entre la teneur en polyphénols et le pouvoir réducteur des extraits éthanolique, méthanolique, acétone 50%, chloroforme, acétonique et méthanolique avec un coefficient de détermination R^2 de 0,9448 ; 0,923 ; 0,9852 ; 0,8724 ; 0,8597 et 0,8854 respectivement.

A l'inverse, les extraits de l'éthanol 50% et aqueux du noyau de dattes présentent une corrélation linéaire moyenne avec R^2 égal à 0,727 et 0,673 respectivement. Seul le chloroforme montre une très faible corrélation ($R^2 < 0,2$).

La différence des corrélations entre les différents extraits peut être attribuée à la nature des composées polyphénoliques qui sont responsable de l'activité antioxydante.

V.4.5. Activité antiradicalaire

V.4.5.1. Rendement en extrait sec

L'histogramme de la figure V-7 illustre la dépendance du taux d'extrait de la nature du solvant d'extraction.

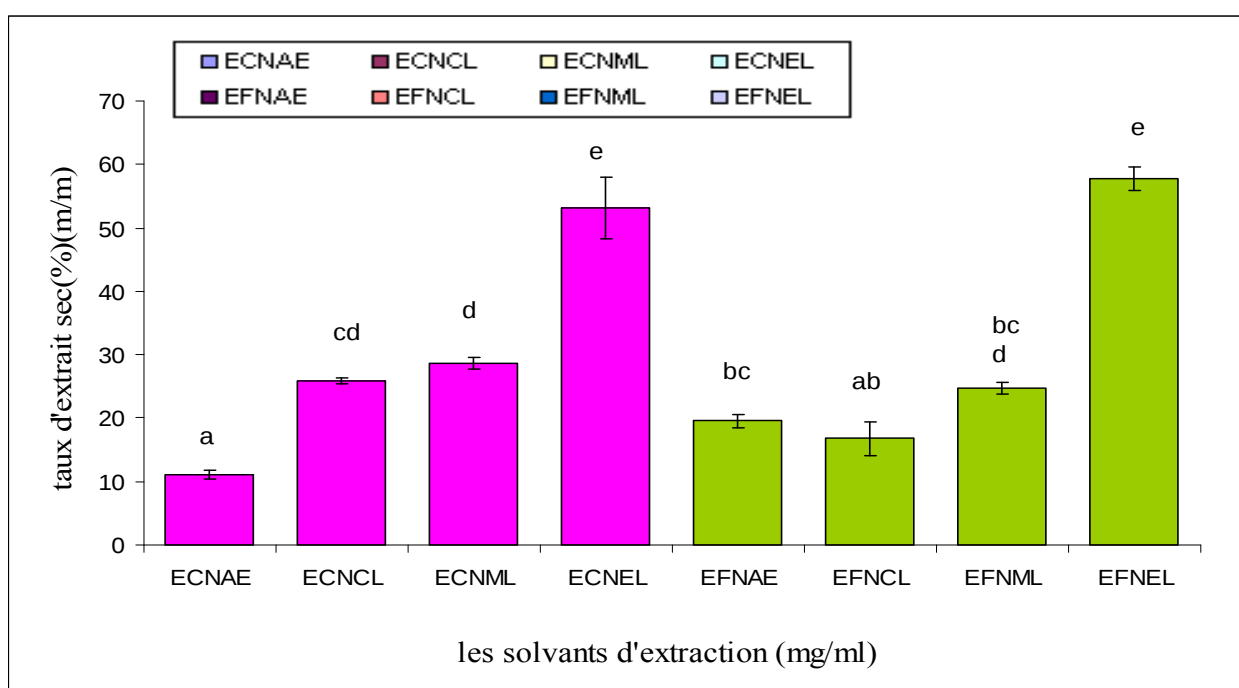


Figure V-7 : Taux d'extrait sec de différents types des solvants à partir du ND ; **ECNAE** : extrait à chaud du noyau par l'acétate d'éthyle, **ECNCL** : extrait à chaud du noyau par le chloroforme, **FNAE** : extrait à froid du noyau par l'acétate d'éthyle, **EFNCL** : extrait à froid du noyau par le chloroforme, **EFNEL** : extrait à froid du noyau par l'éthanol, **EFNML** : extrait à froid du noyau par le méthanol

Il est connu que les polyphénols, du fait de leur grande diversité, sont pratiquement impossibles ni à extraire ni à fractionner par une méthode unique (**Ribèreau-Gayon, 1968**).

Le choix du solvant pour l'extraction des composés phénoliques, à partir du matériel végétal, dépend de la nature et de ces composés. Généralement, les solvants organiques sont les plus utilisés pour l'extraction des différents constituants des plantes (**Velickovic et al., 2006**).

Dans la présente étude, le méthanol, l'éthanol, l'acétate d'éthyle et le chloroforme sont les solvants de polarité croissante souvent utilisés car ils possèdent l'avantage d'être plus facilement éliminés dans le cas d'une éventuelle concentration de l'extrait sous vide (**Ribèreau-Gayon, 1968**).

De la grande diversité structurale des polyphénols découle une grande variabilité de leurs propriétés physico-chimiques rendant impossible une présentation unique et générale **Ribèreau et al., 1968**. D'après **Lapornik et al. (2005)**, l'extraction avec le méthanol donne un rendement en polyphénols plus élevé (7 fois plus) que celle réalisée avec l'eau ; le méthanol étant aussi le solvant qui extrait plusieurs classes de composés phénoliques (**Cowan, 1999**).

La figure V-7, montre que les taux d'extraction avec les différents solvants présentent des différences significatives ($p < 0,001$). Le meilleur rendement est observé avec l'éthanol (EFNEL et ECNEL) : 57,79 % et 53,15 % m/m respectivement, suivi par le méthanol (ECNML et EFNML) avec un taux d'extraction de l'ordre de 28,63 % et 24,69 % (m/m) et ensuite le chloroforme (ECNCL) ; les plus faibles rendements ont été obtenus avec les extraits de l'acétate d'éthyle (ECNAE et EFNAE) et du chloroforme (EFNCL).

La comparaison des résultats trouvés avec les données de la littérature montre que le rendement trouvé est différent de celui rapporté par d'autres auteurs.

En effet, **Al-Farsi et Lee (2008)** ont obtenu des taux d'extraction de composés phénoliques du noyau de dattes de 6,51 et 18,9 % (m/m) en utilisant les mélanges binaires (eau / butanol) et (acétone / butanon) respectivement.

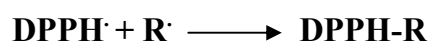
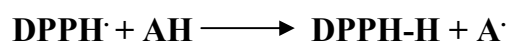
Néanmoins, pour une extraction avec de l'acétate d'éthyle (ECNAE), un rendement de 10,99 % (m/m) est obtenu ce qui est conforme à celui trouvé par **Al-farsi et Lee (2008)** avec une extraction au moyen de deux mélanges (eau / butanone) et (acétone/butanol) : 8,8 et 11,21 % (m/m) respectivement.

Les différences observées pourraient être expliquées par plusieurs facteurs, à savoir : différence de variété, le type de solvant utilisé pour l'extraction, le rapport masse de poudre/volume du solvant ainsi que la technique d'extraction utilisée.

V.4.5.2. Pouvoir antiradicalaire des extraits du noyau

Dans cette étude, en plus du pouvoir réducteur, la méthode au DPPH (1,1-Diphényl-2-Picryl-Hydrazyl) est sélectionnée pour évaluer l'activité antioxydante des extraits du noyau. Elle permet d'estimer plus précisément la concentration du radical inhibé par les molécules actives (Maisuthiaskul et al., 2007).

La réaction peut être schématisée comme suit :



(Maisuthiaskul et al., 2007).

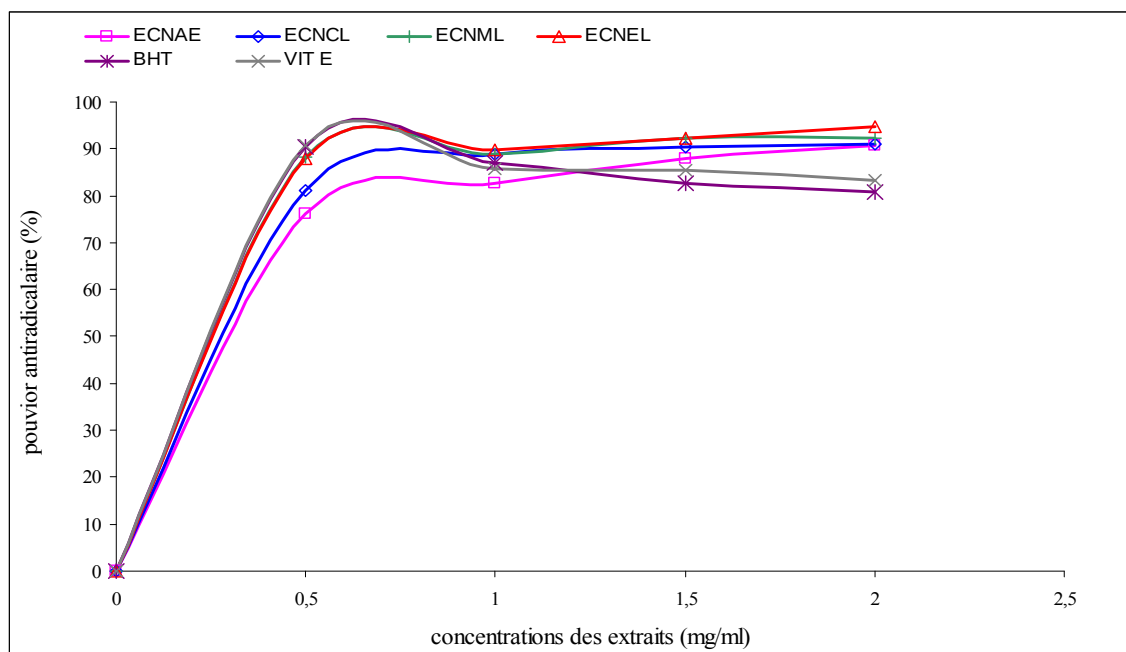


Figure V-8: Le Pourcentage d'inhibition des radicaux libres en fonction des différentes concentrations de extrait à chaud du noyau de dattes.

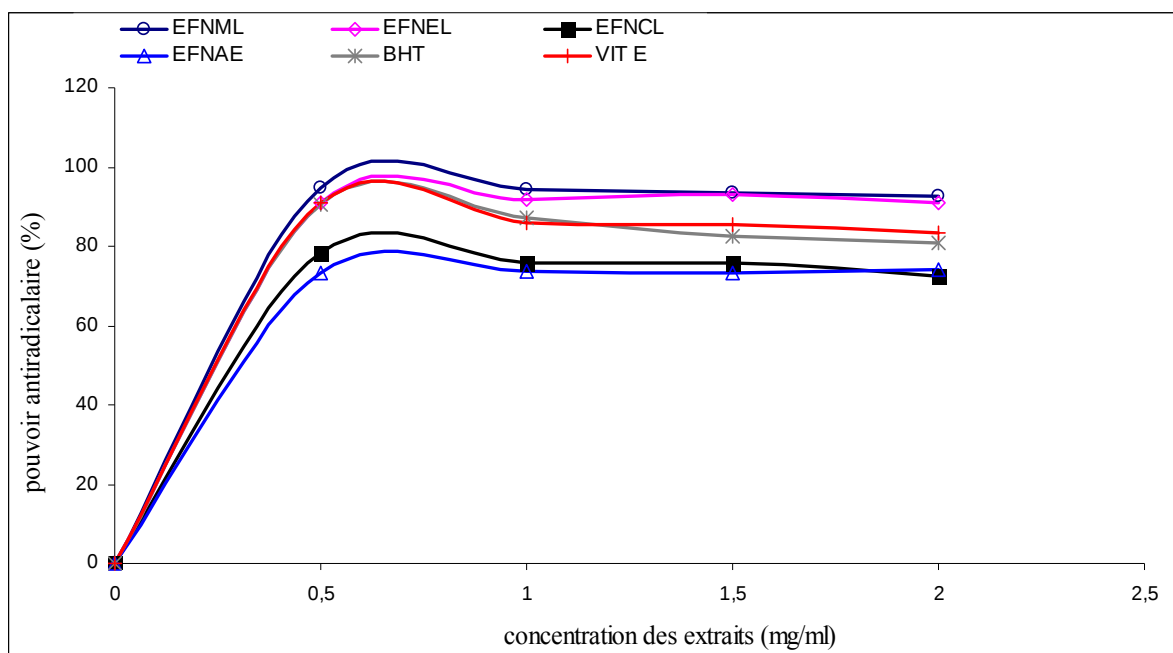


Figure V-9 : Le pourcentage d'inhibition des radicaux libres en fonction des différentes concentrations de extrait à froid du noyau de dattes.

Jiménez-Escrig et al. (2000) ont montré que l'activité antiradicalaire augmente avec le nombre des doubles liaisons et la présence des groupements fonctionnels comme dans la classe des xanthophylles.

Les résultats illustrés dans les Figures V-8 et V-9 montrent que les activités antiradicalaires des extraits du noyau de dattes présentent une différence significative ($p < 0,001$). On peut voir aussi que l'activité antiradicalaire des extraits éthanol, méthanol, acétate d'éthyle et le chloroforme ont des activités importantes. Seuls les extraits à chaud et à froid de l'éthanol, du méthanol, la vitamine E et le BHT permettent d'inhiber 100 % les radicaux libres du DPPH à de faibles concentrations (0,6 _ 0,7 mg/ml).

Une étude comparative a été déjà réalisée par **Chaira et al. (2007)** sur les quatre solvants d'extraction à différentes températures d'extraction.

On remarque que le pouvoir antiradicalaire augmente avec l'augmentation de la concentration des extraits pour tout type d'extraction (froid et chaud) ce qui est conforme à l'étude réalisée par **Chaira et al., 2007**. A 0,6 mg/ml, les activités antiradicalaires des standards utilisés (BHT et vitamine E) sont sensiblement plus élevée à celle des extraits à froid et à chaud de chloroforme et de l'acétate d'éthyle.

Selon **Chaira et al., 2007**, l'acétate d'éthyle permet d'extraire des quantités importantes en flavonoïdes et en tannins. Comme il a été mis en évidence que ces flavonoïdes et les polyphénols contribuent ensemble et de manière significative à toutes les activités antioxydantes de tous les fruits et les légumes (**Luo et al., 2002**).

Par conséquent, on peut classer par ordre croissant l'activité antiradicalaire des extraits étudiés comme suit : $ML > EL > BHT > vit E > CL > AE$. Ce résultat est analogue à celui communiqué par **Prasad et al. (2009)** qui indiquent que les deux solvants (éthanol et méthanol) ont une activité antiradicalaire plus élevée que celle du BHT et de l'extrait aqueux.

V.4.5.3. Activité antiradicalaire de l'huile du noyau de datte

Dans le but de caractériser l'activité antiradicalaire de l'huile du noyau de dattes, des extractions à chaud (Soxhlet) et à froid (macération) à partir de la poudre du noyau de dattes ont été réalisées en utilisant l'hexane (solvant permettant d'extraire que la matière grasse). Les résultats obtenus concernant le pouvoir antiradicalaire sont illustrés dans la figure V-10.

Ces résultats montrent que l'HND extrait à froid a une activité antiradicalaire plus élevée comparée à celle de l'extrait à chaud. A une concentration de 0,5 à 0,6 mg/ml, l'EFHH (extrait à froid de l'huile par l'hexane) a l'aptitude d'inhiber 90 % des radicaux libres alors que l'ECHH (extrait chaud de l'huile par l'hexane à une température de 50 – 60 °C) ne réduit que de 20 – 30 % des radicaux libres à une même concentration d'extrait. L'ECHH permet aussi de réduire 80 % les radicaux libres à une concentration plus élevée (1,9 – 2 mg/ml). Cette différence est due à l'oxydation de l'huile extraite à chaud (la température étant un facteur d'oxydation).

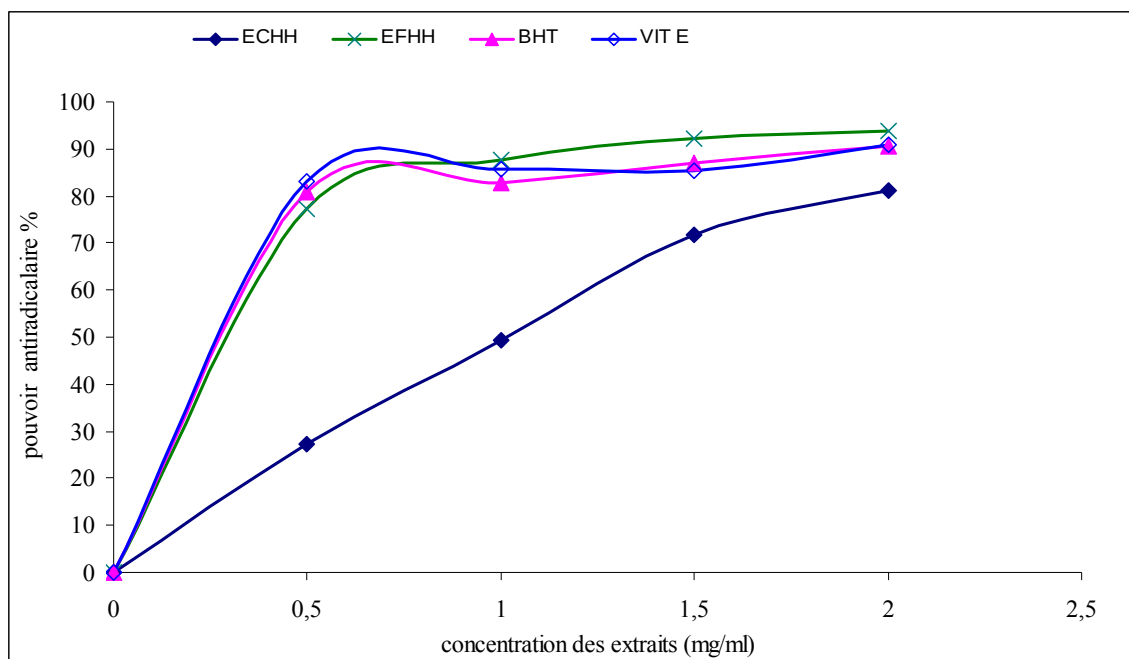


Figure V-10: Le pourcentage d'inhibition des radicaux libres en fonction des différentes concentrations des extraits à froid et à chaud du de l'huile de noyau de dattes.

V.5. Activité antibactérienne

Les polyphénols se caractérisent par des propriétés antimicrobiennes, hypolipidémiques, hypocholestérolémiantes et anticancérigènes (**Mulinacci et al., 2001**).

Plus particulièrement, ces substances sont identifiées comme des antioxydants naturels de la famille des antioxydants phénoliques largement utilisés en agroalimentaire (**Visioli, 1999**).

Par contre, l'analyse antimicrobienne effectuée sur l'extrait aqueux du noyau de dattes révèle une absence totale d'effet inhibiteur contre le développement des *Staphylococcus aureus* mais les noyaux de dattes s'avèrent au contraire des milieux de culture favorable aux bactéries.



Photos V-2: Résultats de l'activité antibactérienne de l'extrait aqueux du noyau de dattes.

Ces résultats sont analogues à ceux de **Sabah et al, (2007)**, qui ont trouvés q'un extrait aqueux du noyau de dattes étant un milieu de cultures des bactéries.

Ce résultat confirme aussi en quelque sorte les résultats trouvés précédemment (Figure V-4) concernant la diminution de l'activité antioxydante de l'extrait aqueux du noyau de dattes bien qu'à ce stade nous ne pouvons pas trancher or se prononcer.

De son coté, **Chaira et al. (2007)** montrent que l'extrait acétonique a un effet bactéricide. Cette divergence dans les résultats peut s'expliquer probablement par le type du solvant utilisé et la nature des composés phénoliques extraite.

CHAPITRE VI

Elaboration de la

crème cosmétique

VI. Elaboration d'une crème cosmétique de soins

VI.1. Optimisation par un plan de mélange

La matrice produite utilisée dans le cadre de cette étude renferme 10 expériences avec trois répétitions pour chaque test.

L'optimisation consiste à déterminer le mélange optimal des trois constituants. Comme variables réponses nous avons pris en compte le pouvoir d'étalement et la viscosité (indices physiques). L'analyse organoleptique de la crème est aussi prise en considération.

Les résultats obtenus (Tableau VI-1, Tableau VI-2) ont été traités à l'aide du logiciel **MINITAB 15**. Par contre, les tests organoleptiques ont été réalisés conformément à la procédure décrite par **Anchisi et al. (2001)**. Les résultats sont donnés dans le tableau VI-3.

Tableau VI-1 : Plan de mélange et pouvoir d'étalement.

N° essai	PG (%)	PG (%)	CA (%)	PE ₁ (cm)	PE ₂ (cm)	PE ₃ (cm)	PE _m (cm ²)	E.T
1	8,33	8,33	2,33	4,3	4,2	4,1	14,18	0,10
2	5,33	11,33	2,33	4,3	4,4	4,5	15,19	0,06
3	5,33	8,33	5,33	3,4	3,3	3,4	8,890	0,10
4	6,83	9,83	2,33	3,8	4,1	3,8	11,93	0,173
5	6,83	8,33	3,83	3,8	3,8	4,1	11,93	0,173
6	5,33	9,83	3,83	4,3	4,3	4,3	14,51	0,00
7	6,33	9,33	2,33	3,1	3,1	3,3	7,86	0,11
8	7,33	8,83	3,33	4,8	4,9	4,9	18,58	0,05
9	5,83	10,33	2,83	3,8	3,6	3,6	10,55	0,11
10	5,83	8,83	4,33	3,8	3,8	3,5	10,74	0,17

PE : Pouvoir d'étalement.

Tableau VI-2 : Plan de mélange et viscosité (R7 ; V =10 tr / mn ; T=20°C).

N° Essai	PG (%)	PA (%)	CA (%)	Vis ₁ (Pa.s)	Vis ₂ (P.as)	Vis ₃ (Pa.s)	Vis _m (Pa.s)	E.T
1	8,33	8,33	2,33	17,63	16,45	17,60	17,23	0,67
2	5,33	11,33	2,33	32,13	33,47	35,83	33,81	1,87
3	5,33	8,33	5,33	17,63	17,60	16,45	17,23	0,67
4	6,83	9,83	2,33	32,24	36,49	35,98	34,90	2,32
5	6,83	8,33	3,83	26,28	27,34	30,94	28,19	2,44
6	5,33	9,83	3,83	25,63	27,28	26,11	26,34	0,84
7	6,33	9,33	2,33	39,38	33,84	35,17	36,13	2,89
8	7,33	8,83	3,33	37,92	38,34	39,01	38,43	0,54
9	5,83	10,33	2,83	22,21	2,29	21,58	22,23	0,07
10	5,83	8,83	4,33	35,79	35,78	-	35,79	0,01

R : numéro de tige (7), **V** : Vitesse de rotation (tr/mn), **T** : température (°C), **Vis** : Viscosité.

Tableau VI-3 : Analyse organoleptique de la crème cosmétique.

Echantillon	Apparence	Odeur	Couleur	Répendabilité
1	Homogène	L'huile d'olive	Blanc pâle	Désagréable
2	Homogène	L'huile d'olive	Blanc pâle	Agréable
3	Homogène	L'huile d'olive	Blanc jaunâtre	Désagréable
4	Homogène	L'huile d'olive	Blanc pâle	Très désagréable
5	Homogène	L'huile d'olive	Blanc jaunâtre	Agréable
6	Homogène	L'huile d'olive	Blanc jaunâtre	Agréable
7	Homogène	L'huile d'olive	Blanc pâle	Agréable
8	Homogène	L'huile d'olive	Blanc jaunâtre	Désagréable
9	Homogène	L'huile d'olive	Blanc pâle	Agréable
10	Homogène	L'huile d'olive	Blanc jaunâtre	Agréable

VI.2. Traitement statistique des résultats d'expériences

La normalité des variables est vérifiée pour les deux critères analysés (viscosité et étalement) grâce à la droite de Henry (figures VI-1, VI-4).

La reproductibilité des expériences est vérifiée au moyen du critère de **Cochrane** en comparant la valeur calculée avec la valeur tabulée.

- La viscosité :

$$G_t = [p=0.95 ; N=10 ; v=m-1=2] = 0,801$$

$G_c = \sigma^2(y)_{\max} / \sum \sigma^2(y) = 0.364 < G_t$; les dispersions sont homogènes et l'expérience est reproductible.

- Le pouvoir d'étalement

$$G_t = [p=0.95 ; N=10 ; v=m-1=2] = 0,801$$

$G_c = \sigma^2(y)_{\max} / \sum \sigma^2(y) = 0.367 < G_t$; les dispersions sont homogènes et l'expérience est reproductible.

La validation du modèle mathématique est vérifiée en comparant les réponses obtenues expérimentalement (Y_o) et prédites (Y_c) par le modèle au centre du domaine.

- Modèle du 1^{er} degré

- La viscosité :

- $Y_c = 22,75$

- $Y_o = 36,13$

La différence entre ces deux valeurs est assez nette c'est pourquoi le modèle de 1^{er} degré est rejeté.

- Le pouvoir d'étalement :

- $Y_c = 13,82$

- $Y_o = 7,87$

Ici aussi et pour les mêmes raisons, le modèle de 1^{er} degré est rejeté.

Nous passons par conséquent au modèle de second degré.

- Modèle de second degré

La forme générale du polynôme est la suivante :

$$Y = B_1 X_1 + B_2 X_2 + B_3 X_3 + B_{12} X_1 X_2 + B_{13} X_1 X_3 + B_{23} X_2 X_3 + B_{123} X_1 X_2 X_3$$

Les coefficients du modèle sont déterminés (tableau VI-4) grâce à un système d'équations et on en déduit :

$$B_i = Y_i$$

$$B_{ij} = 4 Y_{ij} - 2 (Y_i + Y_j)$$

$$B_{ijk} = 27 Y_{ijk} - 12 (Y_{ij} + Y_{ik} + Y_{jk}) + 3 (Y_i + Y_j + Y_k)$$

Comme pour le 1^{er} modèle, la validation est vérifiée au centre du domaine.

Les valeurs calculées Y_c sont illustrées dans le tableau VI-4.

Tableau VI-4 : Les réponses calculées à partir du modèle.

Mélange	Y_c (Viscosité)	Y_c (PE)
1	17,23	13,99
2	33,81	18,59
3	17,23	8,89
4	34,90	11,95
5	26,38	14,50
6	28,23	11,94
7	36,15	7,87
8	31,12	9,99
9	36,03	12,37
10	28,31	9,14

• La viscosité :

Le modèle trouvé est de la forme :

$$Y = 17,23X_1 + 33,81X_2 + 17,23X_3 + 37,53X_1X_2 + 43,82X_1X_3 \\ + 3,28X_2X_3 + 107,18X_1X_2X_3$$

$$- Y_c = 36,13$$

$$- Y_o = 34,90$$

Le modèle peut être considéré comme adéquat (les deux valeurs sont proches).

• Le pouvoir d'étalement :

Le modèle trouvé est de la forme :

$$Y = 13,99X_1 + 18,59X_2 + 8,89X_3 - 17,36X_1X_2 + 2,01X_1X_3 \\ + 3,06X_2X_3 - 123,87X_1X_2X_3$$

$$- Y_c = 7,87$$

$$- Y_o = 7,86$$

Le modèle ici aussi considéré comme adéquat (les deux valeurs sont très proches).

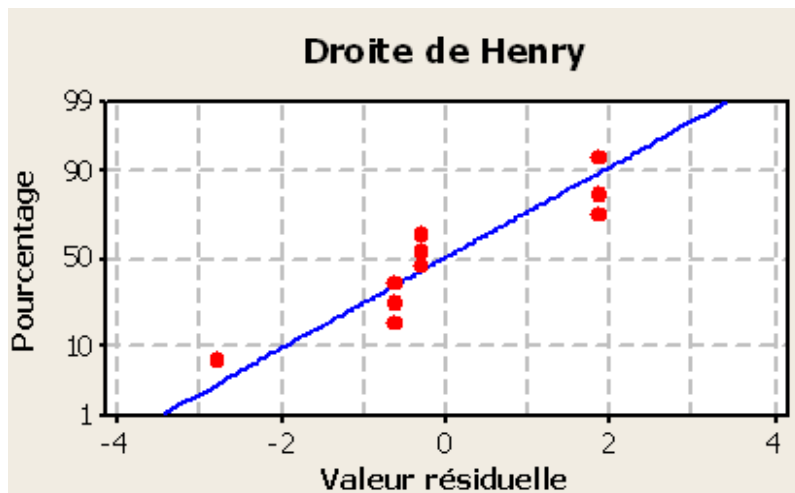


Figure VI-1: Droite de Henry (viscosité)

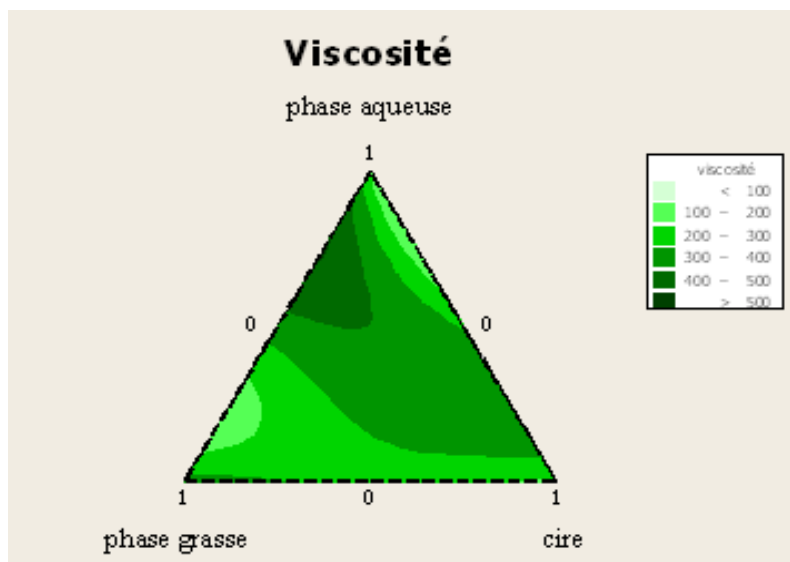


Figure VI-2: Diagramme de surface de réponse (viscosité)

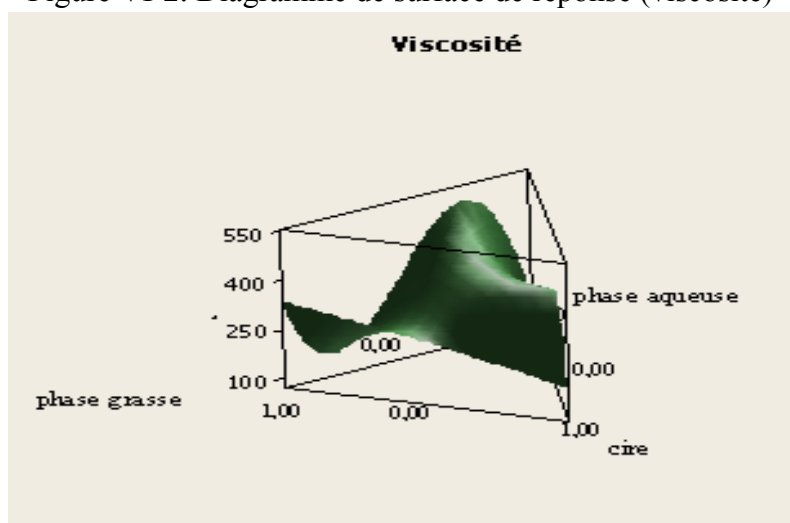


Figure VI-3: Diagramme de contour (viscosité)

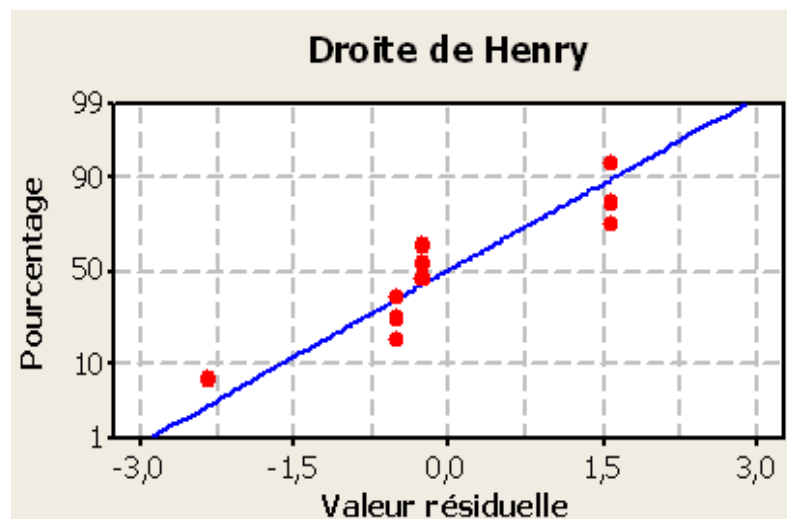


Figure VI-4: Droite de Henry (pouvoir d'étalement)

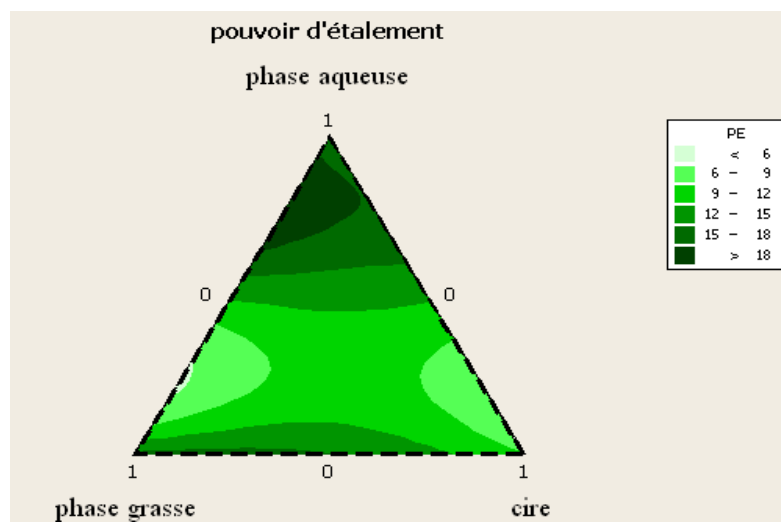


Figure VI-5: Diagramme de surface (pouvoir d'étalement)

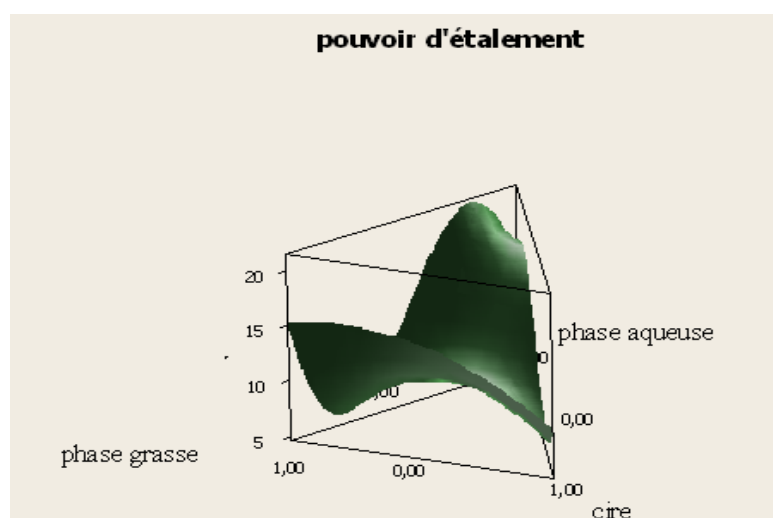


Figure VI-6: Diagramme de contour (pouvoir d'étalement)

Les courbes d'isoréponses (Figures VI-2, VI-5) et les surfaces de réponse (figures VI-3, VI-6) traduisent l'évolution de la viscosité et l'étalement en fonction des proportions des composants du mélange (phase aqueuse, phase grasse, cire d'abeille). Il est ainsi possible d'en déduire les proportions des composants qui satisfont la réponse souhaitée.

Les résultats obtenus montrent que le pouvoir d'étalement augmente avec le % de la phase aqueuse et diminue avec le % de la cire d'abeille mais il n'est que légèrement influencé par la phase grasse.

La viscosité augmente proportionnellement dans la plupart des mélanges avec le % de la phase aqueuse mais baisse avec l'augmentation du % de la cire d'abeille.

D'une manière générale, les courbes d'isoréponses (figures VI-2, VI-5) révèlent l'existence d'un domaine relativement large de composition permettant d'obtenir une crème cosmétique stable sachant que la viscosité d'une crème hydratante varie entre 7,155 Pa.s à 88,00 Pa.s tandis que le pouvoir d'étalement requis $\approx 15,19 \text{ cm}^2$ (Czarnecki et Gierucka, 2007).

A la lumière de ces résultats (Tableau VI-1 ; VI-2 et VI-3), le mélange N° 2 (Photos VI-1) semble être le meilleur puisqu'il présente :

- Un pouvoir d'étalement et une viscosité proches des données de la littérature (Czarnecki, et Gierucka, 2007).

- Une couleur, une odeur et un aspect acceptable, correspondant aux crèmes commercialisées localement.



Photos VI-1 : La crème élaborée

VI.3. Etude de la stabilité par application d'un plan factoriel complet

VI.3.1. Effets des facteurs sur la stabilité de la crème formulée

Afin d'étudier les effets de la température, du temps et du % d'huile du noyau de dattes (*Mech-Degla*) et de leurs interactions sur la stabilité de la crème formulée (l'indice de peroxyde, pouvoir d'étalement et la viscosité), nous avons réalisé trois plans factoriels (3 facteurs) complets à deux niveaux suivant l'ordre classique (**Goupy, 1996**), (tableaux VI-5).

Le choix des niveaux hauts et bas est effectué en se basant, d'une part sur des essais préliminaires réalisés, et d'autre part sur les conditions optimales pour la conservation des crèmes cosmétiques biologiques.

Tableau VI-5 : Matrice des réponses.

	Matrice de planification (valeurs codées)			Matrice de planification (valeurs naturelles)			Réponses		
N° expérience	X ₁	X ₂	X ₃	% HND	Temps de stockage	Température de stockage	IP	PE	Vis
1	- 1	- 1	- 1	0,1%	4 J	20°C	a ₁	b ₁	c ₁
2	- 1	- 1	+ 1	0,1%	4 J	50 °C	a ₂	b ₂	c ₂
3	- 1	+ 1	- 1	0,1%	30 J	20°C	a ₃	b ₃	c ₃
4	- 1	+ 1	+ 1	0,1%	30 J	50 °C	a ₄	b ₄	c ₄
5	+ 1	- 1	- 1	0,5%	4 J	20°C	a ₅	b ₅	c ₅
6	+ 1	- 1	+ 1	0,5%	4 J	50 °C	a ₆	b ₆	c ₆
7	+ 1	+ 1	- 1	0,5%	30 J	20°C	a ₇	b ₇	c ₇
8	+ 1	+ 1	+ 1	0,5%	30 J	50 °C	a ₈	b ₈	c ₈
Niveau bas	0,1%	4 J	20°C						
Niveau haut	0,5%	30 J	50 °C						

Vis : Viscosité (Pa.s), **IP** : Indice de peroxyde (mék d'O₂ / kg de CG), **PE** : Pouvoir d'étalement (cm²).

A partir de ces résultats est tracée la matrice des effets pour chacune des réponses étudiées (Tableau VI-6, VI-7 et VI-8) et enfin le tableau des effets VI-9. Les effets des facteurs en outre illustrés par les histogrammes de la figure VI-7.

Tableau VI-6 : Matrice des effets (indice de peroxyde).

N° Exp	Matrice des effets							Réponse (IP)
	Facteur X ₁	Facteur X ₂	Facteur X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	
1	- 1	- 1	- 1	+ 1	+ 1	+ 1	- 1	4,49±0,47
2	- 1	- 1	+ 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	6,42±1,34
3	- 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	- 1	+ 1	5,78±1,27
4	- 1	+ 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	- 1	8,43±0,19
5	+ 1	- 1	- 1	- 1	- 1	+ 1	+ 1	6,41±0,19
6	+ 1	- 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1	- 1	6,13±2,83
7	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1	- 1	- 1	14,53±0,97
8	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	10,13±2,61
Niveau (-)	0,1%	4 J	20°C					
Niveau (+)	0,5%	30 J	50 °C					

Tableau VI-7 : Matrice des effets (pouvoir d'étalement).

N° Exp	Matrice des effets							Réponse PE (cm ²)
	Facteur X ₁	Facteur X ₂	Facteur X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	
1	- 1	- 1	- 1	+ 1	+ 1	+ 1	- 1	8,86±0,07
2	- 1	- 1	+ 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	9,24±1,97
3	- 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	- 1	+ 1	8,68±0,18
4	- 1	+ 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	- 1	12,36±0,94
5	+ 1	- 1	- 1	- 1	- 1	+ 1	+ 1	9,52±1,97
6	+ 1	- 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1	- 1	8,83±1,5
7	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1	- 1	- 1	9,07±0,26
8	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	7,95±0,38
Niveau (-)	0,1%	4 J	20°C					
Niveau (+)	0,5%	30 J	50 °C					

Tableau VI-8 : Matrice des effets (la viscosité).

N° Exp	Matrice des effets							Réponse PE (cm ²)
	Facteur X ₁	Facteur X ₂	Facteur X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	
1	- 1	- 1	- 1	+ 1	+ 1	+ 1	- 1	8,86±0,07
2	- 1	- 1	+ 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	9,24±1,97
3	- 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	- 1	+ 1	8,68±0,18
4	- 1	+ 1	+ 1	- 1	- 1	+ 1	- 1	12,36±0,94
5	+ 1	- 1	- 1	- 1	- 1	+ 1	+ 1	9,52±1,97
6	+ 1	- 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1	- 1	8,83±1,5
7	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1	- 1	- 1	9,07±0,26
8	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	7,95±0,38
Niveau(-)	0,1%	4 J	20°C					
Niveau(+)	0,5%	30 J	50 °C					

VI.3.2. Modélisation mathématique

Le tableau VI-7, regroupe les effets des réponses : IP, PE et la Vis.

Tableau VI-9: Tableau des effets.

	Indice de peroxyde	Le pouvoir d'étalement	la viscosité
	Effet ± SD	Effet ± SD	Effet ± SD
La moyenne	62,32 ± 1,02	74,51 ± 0,8	31,58 ± 3,56
1	1,45 ± 0,41	-0,47 ± 0,49	0,40 ± 0,71
2	1,98 ± 0,02	0,20 ± 0,46	-2,66 ± 0,485
3	-0,013 ± 0,50	0,28 ± 0,28	0,18 ± 0,45
4	1,10 ± 0,11	-0,53 ± 0,23	-0,69 ± 0,37
5	1,16 ± 0,56	-0,73 ± 0,37	-0,74 ± 0,34
6	-0,425 ± 0,37	0,36 ± 0,06	-0,14 ± 1,57
7	-0,60 ± 0,19	-0,47± 0,21	-1,66 ± 1,09

Afin de pouvoir établir le modèle mathématique, nous avons opté pour des calculs des effets (tableau VI-9) pour chacune des variables réponses suivantes : l'indice de peroxyde, le pouvoir d'étalement et la viscosité. Les modèles trouvés s'écrivent comme suit :

• Indice de peroxyde :

$$IP = 62,32 - 1,45 x_1 + 1,927 x_2 - 0,0125 x_3 + 1,102 x_1 x_2 + 1,157 x_1 x_3 - 0,425 x_2 x_3 - 0,605 x_1 x_2 x_3$$

• Pouvoir d'étalement :

$$PE = 74,51 - 0,471 x_1 + 0,201 x_2 + 0,281 x_3 - 0,533 x_1 x_2 - 0,733 x_1 x_3 + 0,358 x_2 x_3 - 0,466 x_1 x_2 x_3$$

• Viscosité :

$$Vis = 31,58 + 0,40 x_1 - 2,66 x_2 + 0,18 x_3 - 0,69 x_1 x_2 - 0,74 x_1 x_3 - 0,14 x_2 x_3 - 1,66 x_1 x_2 x_3$$

Tenant compte des effets de chacun des facteurs, les modèles précédents se simplifient. En effet, puisque les trois facteurs sont influents, les interactions peuvent être négligés (Ben Tekaya et Hassouna, 2007). Les équations suivantes sont alors déduites :

• Indice de peroxyde

$$IP = 62,32 - 1,45 x_1 + 1,92 x_2 - 0,01 x_3$$

• Le pouvoir d'étalement

$$PE = 74,51 - 0,47 x_1 + 0,201 x_2 + 0,28 x_3$$

• La viscosité

$$Vis = 31,58 + 0,40 x_1 - 2,66 x_2 + 0,18 x_3$$

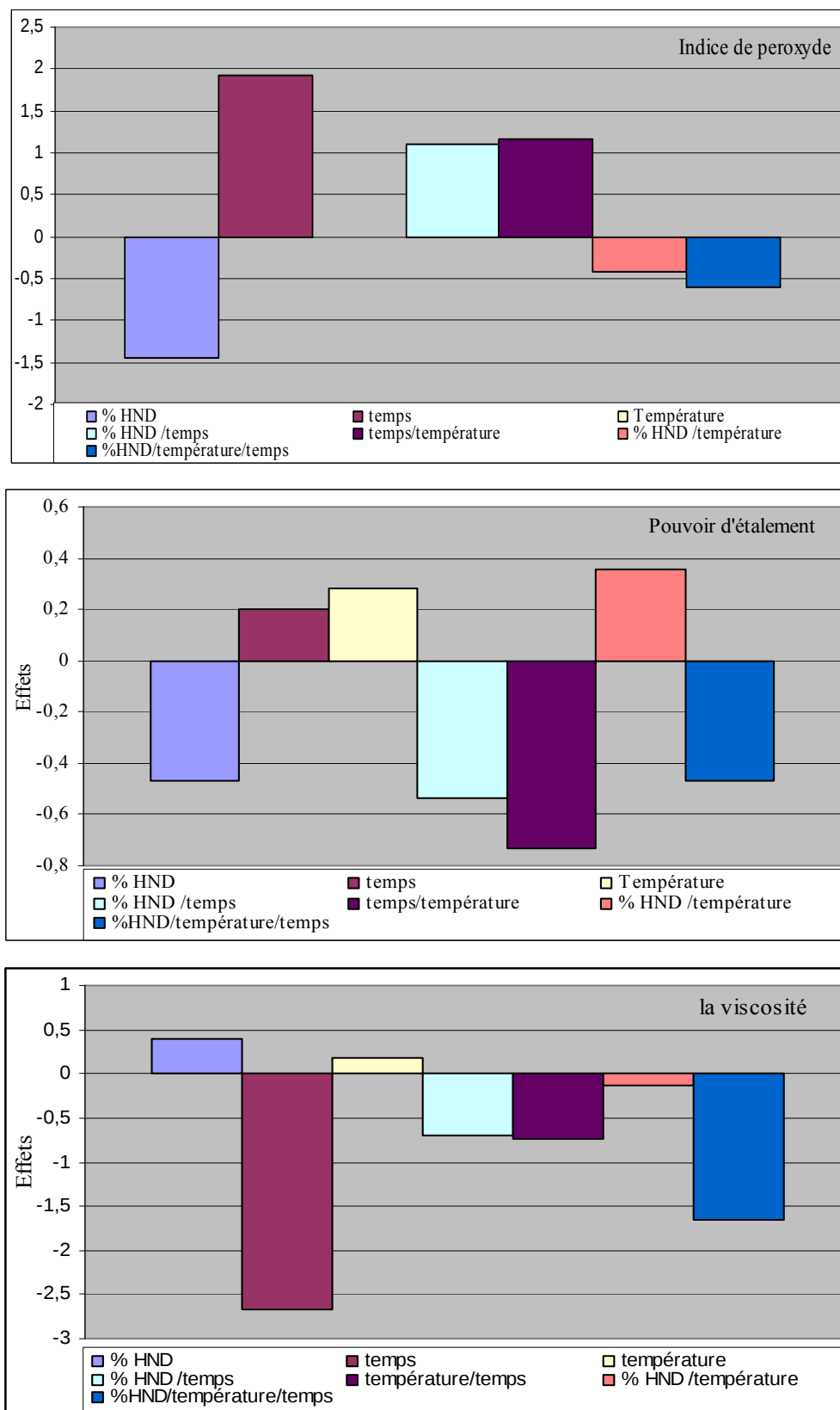


Figure VI-7 : Effets de la HND, le temps et de la température sur les réponses étudiées.

Des résultats trouvés peuvent être déduites les observations suivantes :

- L'ajout de l'huile du noyau de dattes a eu un effet non significatif sur l'oxydation de la crème, alors qu'elle n'a aucun effet sur la viscosité. Elle permet en plus de réduire légèrement le pouvoir de diffusion.

- Un temps de stockage de 30 jours (durée de conservation) a un effet significatif sur l'oxydation de la crème ainsi d'ailleurs que sur le pouvoir d'étalement alors qu'il montre un effet négatif sur la viscosité ce qui revient à dire qu'avec le temps la viscosité baisse.

- La température de conservation n'a aucun effet sur l'oxydation et sur la viscosité du produit tandis qu'elle a un effet significatif sur le pouvoir d'étalement qui a tendance à croître.

Les différentes interactions de l'huile du noyau de dattes, le temps de stockage et la température de conservation, ont permis de dégager les constatations suivantes :

- L'ajout de l'huile du noyau de dattes (qui n'a aucun effet seule sur la viscosité), pendant un temps de stockage de 30 jours réduit complètement l'étalement de la crème cosmétique de même que, mais légèrement, la viscosité alors qu'elle a un effet significatif sur la stabilité oxydative en la favorisant.

- L'interaction huile du noyau de dattes/ température de stockage est négative pour les trois réponses étudiées : elle abaisse le pouvoir d'étalement, la viscosité de la crème ainsi que la stabilité oxydative.

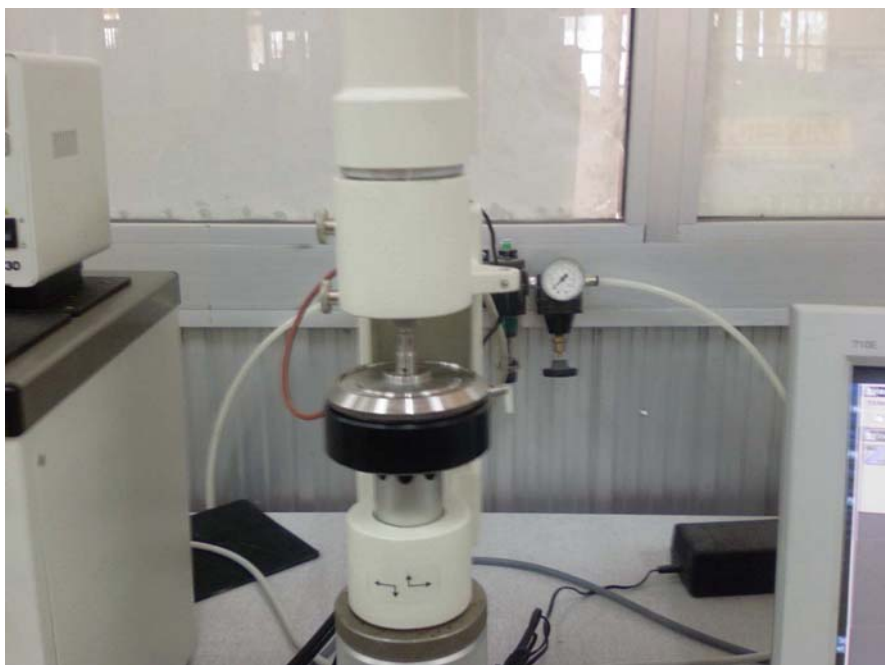
- Le facteur température n'a aucun effet ni sur la viscosité ni sur l'oxydation mais elle montre un effet significatif sur le pouvoir d'étalement.

VI.4. Etude du comportement rhéologique de la crème formulée

Dobraszczyka, et Morgenstern (2003) ont défini la rhéologie comme étant l'étude de l'écoulement et de la déformation des matériaux. Les objectifs généraux des mesures rhéologiques (la rigidité, module, viscosité, dureté et la force) sont:

- obtenir une description quantitative des propriétés mécaniques.
- obtenir l'information liée à la structure moléculaire et à la composition du matériel
- caractériser et simuler l'exécution du matériel pendant le traitement et pour le contrôle de la qualité.

Les mesures du comportement rhéologique sont importantes non seulement pour évaluer la stabilité physique (**Spiclin et al., 2003 ; Tadros et al., 2004**) mais elles sont en même temps des indicateurs des paramètres de type qualité du système et utilité (**Guaratini et al., 2006**). Les études sur ces propriétés sont devenues un outil crucial dans l'analyse des produits cosmétiques, dans le but de produire des profils physiques et structurels stables (**Soriano et al., 2001**).



Photos VI-2: Viscosimètre (Thermo HAAKEVT-550, LMMC)

On se propose dans cette partie de caractériser le comportement rhéologique de notre crème (additionnée de l'huile et de l'extrait aqueux du noyau de dattes) et, à des fins de comparaison, celui d'une crème standard (sans l'huile et sans l'extrait aqueux du noyau de dattes) et d'une crème de référence (crème commercialisée : Dove).

L'analyse est réalisée au Laboratoire de Recherche LMMC de l'Université de Boumerdès au moyen d'un viscosimètre de marque *Thermo HAAKE VT-550*. Tous les tests de caractérisation sont effectués à température constante ($\approx 20^\circ \text{C}$).

On a fait subir à la crème formulée les tests rhéologiques qui permettent de déterminer la courbe d'écoulement laquelle donne la variation de la contrainte appliquée en fonction de la déformation enregistrée et de la viscosité.

Les résultats de l'étude rhéologique sont montrés dans les figures (VI-8, VI-9, VI-10, VI-11, VI-12).

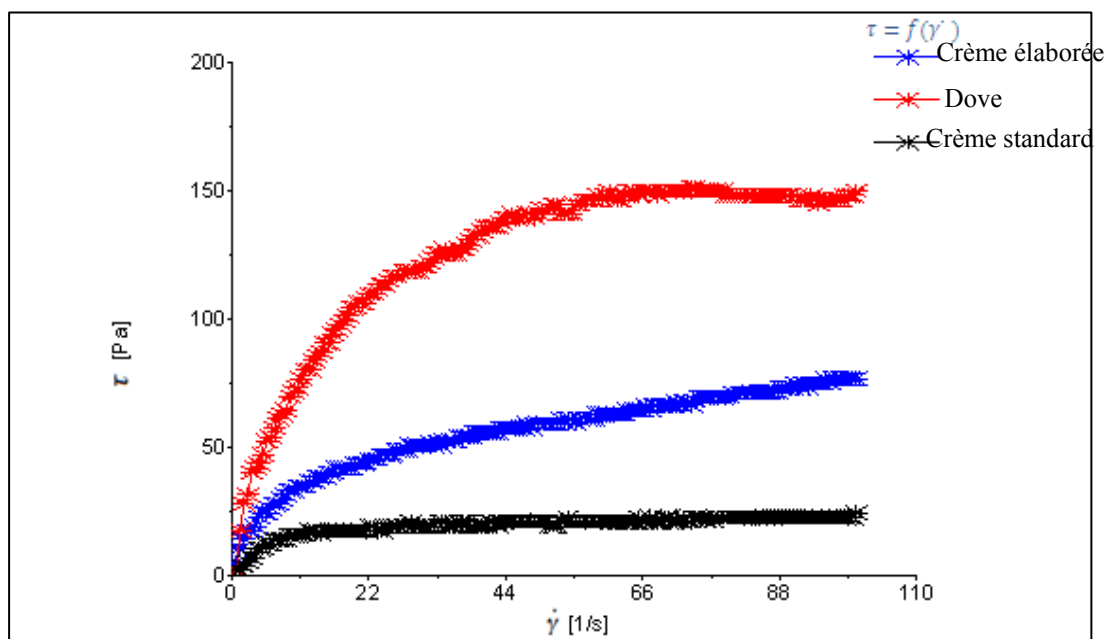
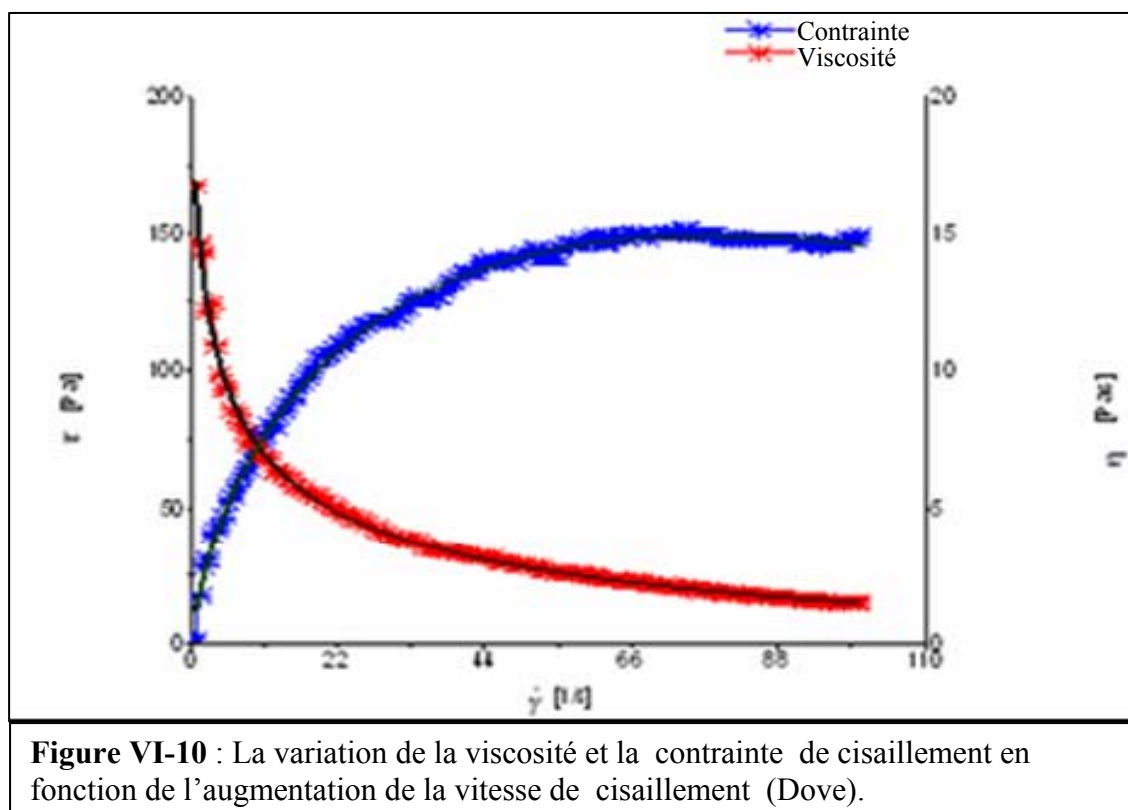
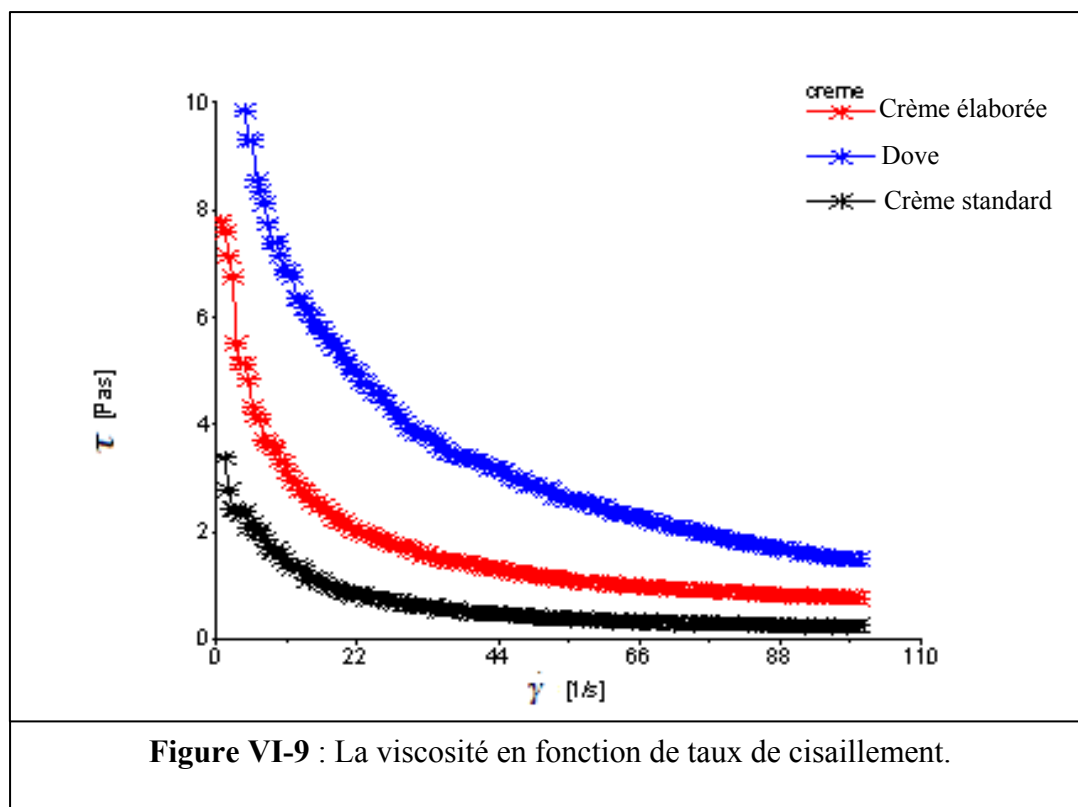
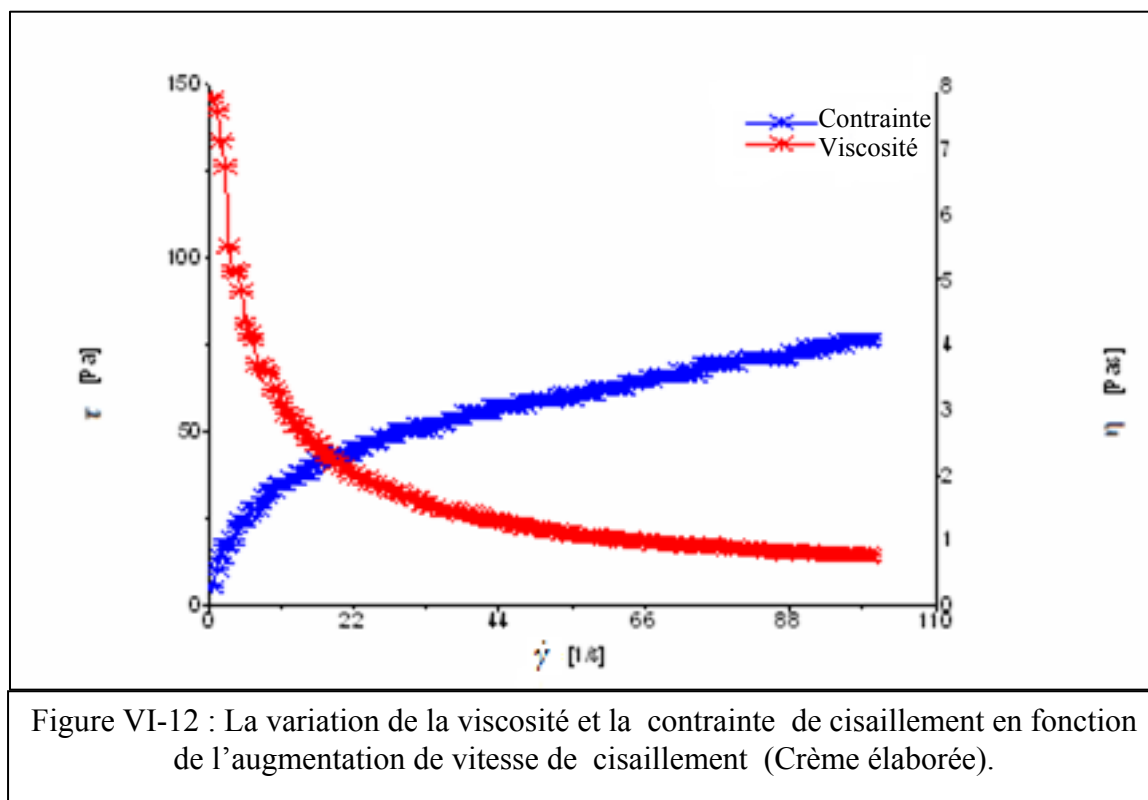
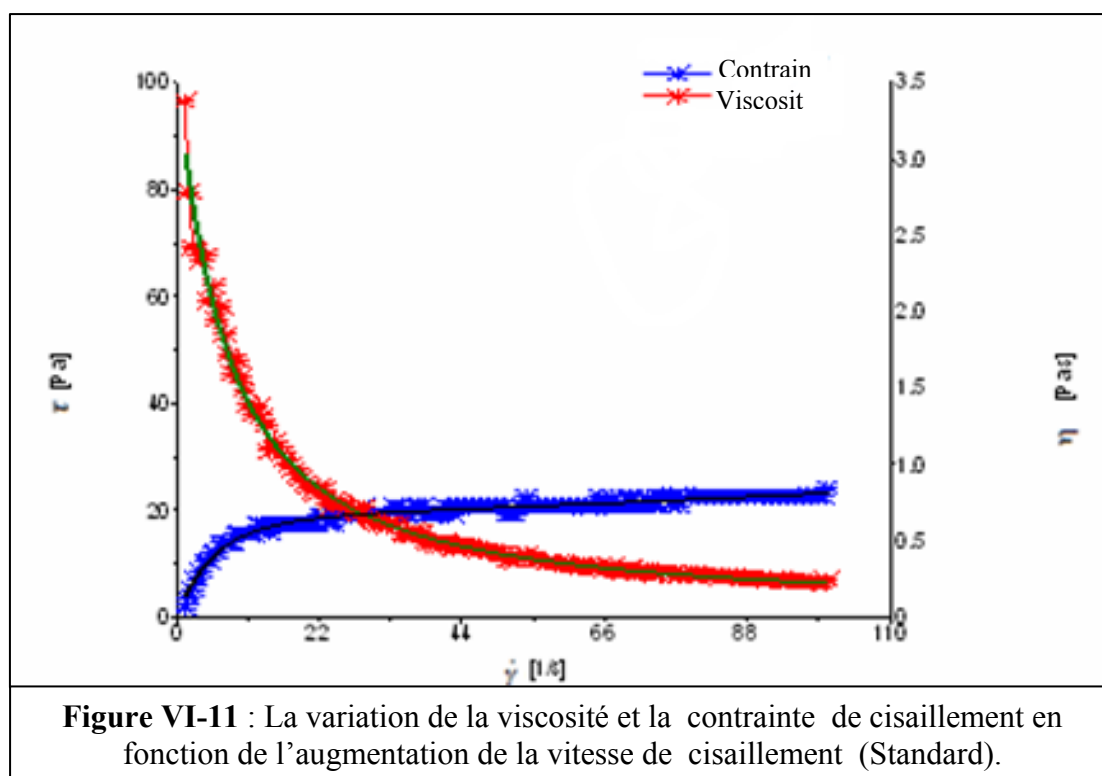


Figure VI-8 : Contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement des trois crèmes.





Pour caractériser le comportement rhéologique, nous avons appliqué le modèle puissance dit *d'Ostwald-de Wealk* (**Guaratini et al., 2006**) :

$$\tau = \kappa \gamma^\eta$$

Dont :

τ : Contrainte de cisaillement

κ : Indice d'uniformité

γ : Taux de cisaillement

η : Indice d'écoulement

L'indice d'écoulement dans toutes les formulations est inférieur à 1 : crème formulée ($\eta = 0,42$) ; crème standard ($\eta = 0,3$) et crème Dove ($\eta = 0,47$). Notons l'équivalence entre la crème synthétisée et celle du commerce et l'impact positif de l'extrait aqueux et de l'huile du noyau de dattes. Du point de vue rhéologique, la crème élaborée est un système pseudoplastique ce qui est conforme aux résultats trouvés par **Guaratini et al. (2006)** pour une crème cosmétique additionnée de vitamines A et E et par **Zhang et Proctor (1997)** qui ont étudié deux types d'émulsion : huile dans l'eau (H/E) et l'eau dans l'huile (E /H) en fonction de la lécithine. Ces auteurs ont souligné que le comportement pseudoplastique est souhaitable dans ce type de préparation.

VI.5. Analyses physiques de la crème formulée

Le tableau VI-10 donne les valeurs du pH et du pouvoir d'étalement pour les trois crèmes analysées. Le pH de la crème cosmétique est plus proche de celui trouvé pour le produit du commerce tandis que les pouvoirs d'étalement et la stabilité ne semblent pas présenter de différences significatives pour les trois types d'échantillons.

Tableau VI-10 : Valeurs du pH et du PE des trois crèmes comparées.

Crèmes Paramètres	Crème élaborée	Crème témoin	Dove (crème référence)
pH	6,33 ± 0,72	3,71 ± 0,02	7,92 ± 0,005
PE (cm ²)	14,78 ± 1,92	14,99 ± 1,55	15,97 ± 2,82
Stabilité (%)	100	100	100

Les statistiques utiles à l'exploitation des plans de mélange et le plan factoriel sont motionnés dans l'annexe V.

CONCLUSION

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'apporter un supplément de connaissance sur les caractéristiques physico-chimiques et biologiques des noyaux de dattes et de leur matière grasse ce qui peut contribuer à mettre en relief leur possible valorisation. Dans cette optique, un essai d'incorporation d'un extrait aqueux et de l'huile du noyau de dattes dans une crème cosmétique hydratante de soin a été réalisé.

Des résultats obtenus, il ressort que les noyaux de dattes représentent 19,64 % de la masse totale de la datte entière. Les caractéristiques physico-chimiques de ce noyau sont (en % MS) : l'humidité 7,87 ; les sucres (3,94); Les cendres (1,21) dont les éléments minéraux les plus dominants sont (en mg % MS) : Mg (42,5), Fe (5,13), Zn (3,11). Le noyau est aussi riche en matières grasses (12,13) et en protéines (5,33) ce qui d'une certaine manière justifie la valorisation de cette biomasse.

L'analyse de l'huile extraite a permis de mettre en évidence sa teneur élevée en acides gras (75,78 %) correspondant à un indice d'iode de 55,47 ; elle est en outre stable avec un indice de peroxyde de 1,35 méq d'O₂ / kg de CG inférieur à 5 (valeur maximale tolérée pour les huiles alimentaires raffinées) et un indice d'acide (IA) assez faible (1,42 g de KOH / g de CG). Les autres indices sont : l'humidité (5,73 %) et l'insaponifiable (2,16 %).

La teneur en caroténoïdes est de 0,99 mg/g d'extrait (hexane/acétone/éthanol = 2/1/1) du noyau. Concernant la concentration des polyphénols et des flavonoïdes, les résultats montrent l'existence d'une différence significative ($p \leq 0,05$) entre les résultats obtenus avec les différents solvants d'extraction utilisés ; pour ce qui est des polyphénols, les valeurs les plus élevées se rapportent à (en g/100g d'extrait du poudre du noyau) : éthanol 50 % (22,89), méthanol (22,68) et acétone 50 % (22) alors que pour les flavonoïdes, les teneurs varient de 6 – 13 g/100g d'extrait avec les mêmes solvants.

L'activité antioxydante du noyau de dattes est déterminée par deux méthodes : le pouvoir réducteur et l'activité antiradicalaire. Le pouvoir réducteur (quantifié par la mesure directe de la DO des extraits à 700 nm) est élevé dans tous les extraits (0.4 –0.6) mais il reste faible pour l'hexane et le chloroforme (≤ 0.05). Quant au pouvoir antiradicalaire, estimé par la mesure du % d'inhibition du radical stable DPPH, les valeurs trouvées oscillent entre 80 et 90 % à des concentrations variant de 0.4 à 0.5 mg/ml.

Des corrélations linéaires élevées ont été établies entre le pouvoir réducteur d'une part et les flavonoïdes ($R^2 = 0,9432$) et les polyphénols ($R^2 = 0,9852$) d'autre part.

Grâce à la méthodologie des plans des mélanges, la variation de deux variables réponses (viscosité et pouvoir d'étalement) en fonction de la composition de la crème cosmétique élaborée (X_1 = phase grasse (29 %), X_2 = phase aqueuse (57 %) et X_3 = cire d'abeille (14%)) est modélisée selon les équations :

$$Y(\text{viscosité}) = 17,23X_1 + 33,81X_2 + 17,23X_3 + 37,53X_1X_2 + 43,82X_1X_3 + 3,28X_2X_3 + 107,18X_1X_2X_3$$

$$Y(\text{étalement}) = 13,99 X_1 + 18,59X_2 + 8,89X_3 - 17,36X_1X_2 + 3,06 X_2X_3 + 2,01X_1X_3 - 123,87X_1X_2X_3$$

Au moyen des surfaces de réponses qui en sont déduites, il est possible d'optimiser la composition de la crème.

Par la suite, un plan factoriel permet d'étudier l'effet de certains facteurs (le % HND, le temps et la température) et de leur interaction sur la stabilité oxydative et de la viscosité de la crème élaborée. Les observations suivantes sont à relever :

1) concernant la stabilité oxydative :

- le % HND favorise la stabilité oxydative ;
- la température seule semble être un facteur « neutre » vis-à-vis de l'oxydation ;
- l'effet de l'interaction « % HND/température » est négatif : en augmentant simultanément le % HND et la température, l'oxydation est ralentie.
- le temps est le facteur qui présente l'effet le plus significatif mais avec une valeur positive : il favorise l'oxydation de la crème cosmétique élaborée.

2) concernant la viscosité :

- le % HND accroît la viscosité ;
- la température semble favoriser l'augmentation de la viscosité ;
- le temps est le facteur qui présente l'effet le plus significatif mais avec une valeur négative : il favorise la diminution de la viscosité de la cosmétique obtenue.

Ce travail est naturellement appelé à être approfondi puisque de nombreux points restent à élucider dont par exemple l'analyse fine des substances responsables de l'activité antioxydante avec essais in vivo et qui doit d'ailleurs concerner aussi la crème cosmétique ce qui, dans ce dernier cas, permettra de montrer les éventuelles propriétés « cosméceutiques ».

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

A

Abbas M., 2006. Trois arbres symboles : le sapin, le palmier, l'olivier. <http://www.francais-mondearabe.net/article602-palmier>.

Abdel Nabey A.A., 1999. Chemical composition and oil characteristics of date pits of six Egyptian cultivars . *Alexandria journal of agricultural research* . Vol.44,No.1,

Abdullah M., El-Alwani , Salah S.,El-Ammari., 2003. Fruit Physical characteristic of date palm cultuvars grown in three Libyan Oses. P 662-669.

Abou Zied A. A., Abderrahman N., Baghlef A. O., 1991. The formation of oxytetracycline in date-coat medium. *Bioresource Technology*, 37, 179–184.

Abou Zied A. A., Khoja, S.M., 1993. Utilization of dates in the fermentative formation of citric acid by *Candida lipolytica*. *Zentral Microbiology*, 148, 213–221.

Abou Zied A.A., Baghlef A.O., 1983. Utilization of date seeds and cheese whey in production of citric acid by *Candida lipolytica*. *Agricultural Wastes*, 8, 131–142.

Acourene S., Tama M., 1997. Caractérisation physicochimique des principaux cultivars de datte de la région de Ziban. *Revue recherche Agronomique*, Ed. INRAA, N° 1, pp 59-66.

Addoun A., Zoulikha Merzougui et Meriem Belhachemi., 2000. Preparation et caracterisation de materiaux a grand pouvoir adsorbant .*Thèse Magistère*.

Afnor., 1988. Recueil de normes françaises des Corps gras , oléagineuses , Produit dérivés 325 p.Ed, *AFNOR* .

Akin H. 2008. Evolution du pH pendant la fermentation alcoolique de moûts de raisins, modilisation et interprétation métabolique. Thèse doctorat, Institut National. *Polytechnique de toulouse, option genie des procédés et environnement*. P40.

Aldhaferi A., Alhadrami G., Aboalnaga N., Wasfi I., Elridi M., 2004.Chemical composition of date pits and reproductive hormonal status of rate fed date pits .*Food Chemistry* 86 , 93-97.

Al-Farsi M., Alasalvar C., Al-Abid C.M., Al-Shoaily K., Mansorah Al-Amry ., Al-Rawahy F., 2007. Compositional and functional characteristics of dates, syrups, and their by-products. *Food Chemistry*. 104 943–947.

Al-Farsi A.M., Lee C.Y., 2008. Optimization of phenolics and dietary fibre extraction from date seeds. *Food Chemistry*. 108 977-985.

Al-Farsi M., Alasalvar C., Morris A., Baron M., Shahidi F., 2005. Compositional and sensory characteristic of three native sun-dried date (*Phoenix dactylifera* L.) varieties grown in oman. *Journal of agricultural and food chemistry*.53:7586-7591.

Alhamed Y.A., 2009. Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones. *J. Hazard. Mater.* doi:10.1016/j.05.002;

- Al-Hooti S., Sidhu J. S., Qabazard H., 1998. Chemical composition of seeds of date fruit cultivars of United Arab Emirates. *J. Food Sci. Technol.* 35, 44-46.
- Al-Hooti S., Sidhu J.S., Qabazard H., 1997. Physiochemical characteristics of five date fruit cultivars grown in the United Arab Emirates. *Plant Food for Human Nutrition*. 50, p 101-113.
- Al-Hooti S.N., Sidhu J.S., Al-Saqer J.M., Amani A., 2002. Chemical composition and quality of date syrop as affected by pectinase/cellulose enzyme treatment. *Food Chemistry* 79:215-220.
- Ali B.H, Bashir A.K., 1999. Statut hormonal reproducteur de Hadrami G. d'Al des rats traités avec des puits de date. *Nourriture Chem* 66 : 437-41.
- Ali K.T., Fine N.C., Faraj M., Sarsam N.H., 1956. The use of date products in the ration of the lactating dairy cow and the water buffalo. *Indian Journal of Veterinary Science*. 26: 193-201.
- 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*, 32, 261-270.
- Al-Obaidi, Z. S., et Berry, D. R. 1976. Saling up of citric acid fermentation using fermenters. *Date Palm Journal*. 2, 19-33.
- Al-Qarawi A.A., Abdel-Rahman H., Ali B.H., Mousa, H.M., El-Mougy S.A., 2005. The ameliorative effect of dates (*Phoenix dactylifera* L.) on ethanol-induced gastric ulcer in rats. *Journal of Ethnopharmacology* 98, 313- 317.
- Al-Shahib W., Marshall R.J., 2003. The fruit of date palm: its possible use as the best food for the future. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 54:247-259.
- Al-Showimig S.S., 1990. Chemical composition of some date palm seeds (*Phoenix dactylifera* L.) in Saudi arabia. *Arab Gulf J.Sci Res*. 8, 15-24.
- Al-Turki S.M., 2008. Antioxidant properties of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) cultivars. *Département of Horticulture and landscape architecture*.
- Anchisi C., Maccioni A.M., Sinico C.D., 2001. Valenti. Stability studies of new cosmetic formulations with vegetable extracts as functional agents. *Il Farmaco* 56 : 427-431.
- Anonyme., 1999.** Valeur alimentaire des grains. L'enseignement de bromatologie à l'école nationale vétérinaire de Lyon.
- Anonyme., 2003.** Cosmétique Document ECOCERT.
- Anonyme ., 2007.** Les cosmétiques biologiques à la loupe « Entrez dans l'univers des controverses actuelles, des labels et de la réglementation, *Dossier Santé*.
- Aoshima H., Ayabe S., 2007. Prevention of the deterioration of polyphenol-rich beverages. *Food Chemistry*. 100: 350- 355.

Arbouche F., Arbouche H S., 2008. Pédicelles de dattes du sud est Algérien: effets du traitement à l'urée et du mode de stockage sur leur composition chimique et leur digestibilité. *Livestock Research for Rural Development*. Volume 20, Article : 97.

B

Bakkaye S., 2006. Lexique phoenicicole en arabe et en mozabite. CWANA, *HCA et RAB* 98/G31.p14,24-25,31.

Banat F., Sameer Al-Asheh, Leema Al-Makhadmeh., 2003. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. *Process Biochemistry* 39 : 193 _/202

Banat F.,Al-Asheh S., Al-Makhadmeh L., 2003. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. *Process Biochemistry* 39: 193 - 202.

Barreveld W H., 1993. Date Palm Products. Agricultural Services Bulletin N° 101, *FAO*, Rome, P39.

Baskan S., Oztekin N., Erim B., 2007. Determination of carnosic acid and rosmarinic acids in sage by capillary elecrophoresis. *Food Chemistry*. (101) 1748 - 1752.

Bauza E.,dal Farra C., Berghi A., Oberto G., Peyronel D., Domloge N., 2002. Date palme kernel exhibites antiaging proprieties and significantly reduces skin wrinkles. *Int.J.Tis.React.* 24:131-136.

Belguedj M. 2002. Les ressources génétiques du palmier dattier : Caractéristiques des cultuvars de dattier dans les palmeraies du sud-Est algérien. *Revue annuelle de l'INRAA* N° 1,28-289.

Ben Andellah A.,1990. La Phoeniciculture Options Méditerranéennes.Sér.A I n O II. *Les systèmes agricoles oasisien*.

Benchelah A.C., Maka M., 2006.Les dattes, de la préhistoire à nos jours. *Phytothérapie* Numero. I: 43 - 47.

Benchelah A.C., Maka M., 2008 .Les dattes : intérêt en nutrition. *Alimentation et culture, Phytotheérapie*.V 6: 117–121.

Bennamia A., Messaoudi B., 2006. Contribution à l'étude de la composition des dattes « Deglet Nour » et « Ghars » dans le pédocpaysage de la cuvette de Ouargla, 4-5-6.

Benoit L., 2004. Apports des insaponifiables d'huile d'avocat et de soja dans le traitement complémentaire des maladies parodontaires. *Thèse doctorante*. P 15.

Ben tekaya I., Hassouna M., 2007. Effets des chlorophylles, du bêtacarotène, de l'alphatocophérol, du tyrosol et de leurs interactions sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive tunisienne. *OCL VOL*. 14 N°1 : 60 – 67.

Besbes S, Christophe Blecker, Claude Deroanne, Neila bahloul, Georges Lognay, Nour-eddine Drira et Hamadi Attia., 2004 b. Date seed oil phenolic, tocopherol and Sterol profiles'. *Journal of Food Lipids* 11, 251–265.

Besbes S., Christophe B., Claude D., Nour-Eddine D., Hamadi A., 2004a. Date seeds: chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction, *Food Chemistry*. 84 577–584.

Besbes S., Christophe B., Claude D., Georges L., Nour-Eddine D., Hamadi A., 2005. Heating effects on some quality characteristics of date seed oil. *Food Chemistry* 91: 469–476.

Blokhina O., Eija V., Faggenstedt K.V., 2003. Antioxidant, Oxidative Damage and Oxygen Deprivation Stress. *Annals of Botany*. 91: 179-194.

Bocco, R., Jaubert, R., 1998 “The reintroduction of Traditional Dryland Resource Management Systems in Syria: constructions or reality, in: *Population and Environment in Arid Regions*, J. Clarke & D. Noin (eds.), Man and Biosphere series vol. 19, Paris, UNESCO, pp.177-193.

Bouchelta C., Mohamed S.M., Odile B., Jean-Pierre B., 2008. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82 , 70–77.

Boudries H., Kefalas P., Hornero Mendez D., 2007. Carotenoid composition of Algerian date varieties (*Phoenix dactylifera*) at different edible maturation stages. *Food Chemistry*, 101: 1372–1377.

Boughnou N., 1988. Essai de production de vinaigre à partir de déchets de dattes. Mémoire de magister. *INA El Harrach*. P : 10-13.

Bousdira K., 2007.contribution à la connaissance de la biodiversité du palmier dattier pour une meilleure gestion et une valorisation de la biomasse:caractérisation morphologique et biochimique des dates des cultuvars les plus connus de la region de Mزاب,classification de la qualité. *Thèse doctorante*. P 186.

Bouزيد O., David Navarro, Marjolaine Roche, Michèle Asther, Mireille Haon , Michel Delattre, Jean Lorquin, Marc Labat, Marcel Asther, Laurence Lesage-Meessen ., 2005. Fungal enzymes as a powerful tool to release simple phenolic compounds from olive oil by-product. *Process Biochemistry* .40: 1855–1862.

Box E. P., Hunter W. G., Hunter J. S., 1978. Statistics of experimenters. *New York: Wiley*.

Bozan B., Tosun G., Özcan D., 2008.Study of polyphenol content in the seeds of red grape (*Vitis vinifera* L.) varieties cultivated in Turkey and their antiradical activity. *Food Chemistry* 109 426–430.

C

Carlson R., 1992. Design and optimization in organic synthesis. Amsterdam: *Elsevier*.

Chabaca R., Larwence A., Paynot M., Tisserand J.L., 2000. Effet de diverses conditions de traitement à l'ammoniac d'une paille de blé sur les teneurs en acide p-coumarique et férulique et sur la dégradabilité de l'azote mesurée « in situ ». *Annales de zootechnie*. 49: 29-38.

Chaira N., Ferchichi A., Mrabet A., Sghairoun M., 2007. Chemical Composition of the Flesh and the Pits of Date Palm Fruit and Radical Scavenging Activity of Their extracts. *Pakistan Journal of Biological Sciences* 10 (13): 2202-2207.

Chan A.C., 1998. Vitamin E and Atherosclerosis. *Recent Advances in Nutritional Science*. 1593- 1595.

Chenost M., Grenet N., Morel d'Arleux F et Zwaenepoel., 1991. Synthèse sur les pailles de céréales. *Comité des sous produits- RNED Bovins*. P 49.

Chimi H., Cillard J., Gillard P., Rahmani M., 1991. Evolution of phenolic compounds in virgin olive oil during storage. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 74, pp.1259-1264.

Cowan M. M., 1999. Plant products as antimicrobial agents. *Clinical Microbiology Reviews*. (12, 4), 564 - 582.

Czarnecki W., Gierucka K., 2007. Cosmetic cream from lipid fraction of *Juglans regia* and its properties. Department of applied pharmacy, medical university of lublin

D

Dammak I., Ben Abdallah F., Boudaya S., Besbes S., Keskes L., El Gaied A., Turki H., Attia H., Hentati B., 2007. Date seed oil limit oxidative injuries induced by hydrogen peroxide in human skin organ. *BioFactors*. 29, 137-145;

Darleen A., demason R., Sexton M., Gorman., Reid J. S. G., 1985. Structure and Biochemistry of Endosperm Breakdown in Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Seeds. *Protoplasma*. 126: 159-167

Devshony S., Eteshola E., Shani A., 1992. Characteristics and Some Potential applications of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Seeds and Seed Oil. *JAOC*, Vol, 69, N°6. 595-597.

Dimitrios B., 2006. Sources of natural phenolic antioxidants. *Trends in Food Science and Technology*. 17: 505- 512.

Dobraszczyka B.J., Morgenstern M.P., 2003. Rheology and the breadmaking process. *Journal of Cereal Science* 38 : 229–245.

Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A. Smith E., 1956. Colorimetric method for determination of sugar and related substances. *Anal. Chem.*, 28, 350-356.

Durling N. E., Catchpole O. J., Grey J. B., Webby R. F., Mitchell K. A., Foo L.Y. et Perry N. B., 2006. Extraction of Phenolics and essential oil from dried sage (*Salvia officinalis*) using ethanol-water mixtures. *Food Chemistry*. 5489, 1 - 30.

E

El Nemr A., Khaled A., Abdelwahab O., El-Sikaily A., 2007. Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed. *J. Hazard. Mater.* doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.091 (in press).

El-Shazly K., Ibrahim E.A., Karam H.A., 2009. Nutritional Value of Date Seeds for sheep. *J. Anim. Sci.* 1963.22:894-897.

El-Shurafa M.Y., Ahmed H.S., Abu-Naji S.E., 1982. Date Palm. *J.* 1, 75.

F

Fomuso L. B. ; Akoh C. C. (2002). Lipase-catalyzed acidolysis of olive oil and caprylic acid in a bench-scale packed bed bioreactor. *Food research international* 35 (1): 15-21

Fomuso L. B. ; Akoh C. C., 2002. Lipase-catalyzed acidolysis of olive oil and caprylic acid in a bench-scale packed bed bioreactor. *Food research international*. 35 (1): 15-21.

J

Jassim S.A. A., Naji M.A., 2007. In vitro Evaluation of the Antiviral Activity of an Extract of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Pits on a Pseudomonas Phage. *General Authority for Health Services* for the Emirate of Abu Dhabi

Jiménez-Escrig A., Jiménez-Jiménez I., Sanchez-Moreno C., Saura-Calixto F., 2000. Evaluation of free radical scavenging of dietary carotenoids by the stable radical 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl. *Journal of Science of Food Agriculture*, 80: 1686-1690.

Judde A., 2004. Prévention de l'oxydation des acides gras dans un produit cosmétique : mécanismes, conséquences, moyens de mesure, quels antioxydants pour quelles applications. *OCL* vol 11 : N° 6.

H

Haimour N.M., Emeish S., 2006. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Management* 26 651–660.

Halliwel B., Rafter J. et Jenner A. 2005. Health promotion by flavonoids, tocopherols, tocotrienols, and other phenols: direct or indirect effects? Antioxidant or not. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 81: 26- 276.

Hamada J.S., Hashim I.B., Sharif F.A., 2002. Analyse préliminaire et utilisations potentielles des puits de date en nourritures. *Nourriture Chem* 76 : 135 - 7.

Hamada, J.S., Hashim, I.B., Sharif, F.A., 2002. Preliminary analysis and potential uses of date pits in foods. *Food Chemistry*, 76, 135-137.

Hastya A. H., Gruena M. L., Terry E. S., Surmia B. K., Atkinson R. D., Gaob L. et Morrow J. D. 2007. Effects of vitamin E on oxidative stress and atherosclerosis in an obese hyperlipidemic mouse model. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 18 : 127–133.

Hobani, A. I., 1998. Rheological behaviour of date–water concentrates. *Journal of Food Engineering*, 36, 349–357.

Hsu, S. Y., Yu, S. H., 2002. Comparisons on 11 plant oil fat substitutes for low-fat kung-wans. *Journal of Food Engineering*, 51, 215–220.

Hussein A.S., Alhadrami G.A., 2003. Effect of Enzyme Supplementation and Diets Containing Date Pits on Growth and Feed Utilization of Broiler Chicks., *Agricultural and Marine Sciences*, 8(2):67-71.

G

Garcia F., Alonso A., Tascon J., 2002. Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid. *J Anal Appl Pyrol.* 63:283_ 301.

Garcia-Alonson M., De Pascal-Teresa S., Santos- Buelga H. C., Rivas Gonzalo J. C., 2004. Evaluation of the antioxydant properties of fruits. *Food Chemistry*, 84:13-18.

Geller, D. P., et Goodrum, J. W., 2000. Rheology of vegetable oil analogs and triglycerides. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 77, 111–114.

Ghedira K., 2005. Les flavonoides: structure, propriétés biologiques, rôle prophylactique et emplois en thérapeutique. *Phytothérapie*, 4: 162-169.

Girotti-Chanu C., 2006. Etude de la lipolyse de la synthèse de composés du derme sous l'effet de la cirsimarine, flavone extraite de *MICROTEA DEBILIS*. Thèse doctorant. *Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*.

Givionni M., 1983. Response surface methodology and product optimization. *Food Technol.* 37, pp 41-45.

Goetz P., Busser C., 2007. La phytocosmétologie Thérapeutique. *Springer-Verlag France*, Paris, 13, P 11-23.

Goodon B., 1997. Guide pratique d'analyse dans les industries des céréales. *Tec. et Doc. P 346*, 347-353, 354.

Goodon B., 1997. Guide pratique d'analyse dans les industries des céréales. *Tec. Et Doc. P346*, 347-353, 354.

Goupy J., 1996. La méthode des plans des expériences: optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats. *Dunod*, Paris.

Goupy J., 2001. Plans d'expériences: les mélanges. *Dunod* – Paris.

Goupy, J., 1999. Plans d'Expériences Pour Surfaces de Réponse. Paris: *Dunod*. 3^{em} Edition.

Guaratini T., Gianeti M.D., Campos Patricia M.B.G.M., 2006. Stability of cosmetic formulations containing esters of Vitamins E and A: Chemical and physical aspects. *International Journal of Pharmaceutics* 327:12–16.

Gülcin İ., Oktay M., Kirreççi E. et Küfrevioğlu Ö. I., 2003. Screening of antioxidant and antimicrobial activities of anise (*Pimpinella anisum* L.) seed extracts. *Food chemistry*, 83:371-382.

Gustone, F. D., Harwood, J. L., Padley, F. B. (Eds.), 1986. The lipid handbook London: *Chapman et Hall*. (pp. 81).

Gutfinger, T. 1981. Polyphenols in olive virgin oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58, 966–968.

Gutiérrez F., Villafranca M.J., 2002. Castellano, Changes in the Main Components and Quality Indices of Virgin Olive Oil During Oxidation, *JAACS*, Vol. 79, no. 7

Gymnase AP., 2005. Vitamine E, de sa découverte à sa production industrielle. Chimie-les vitamines.

K

Karagozler A. A, Erdag B, Emek Y. Ç, Uygun D. A, 2008. Antioxidant activity and proline content of leaf extracts from *Dorystoechas hastate*., *Food Chemistry* 111 400–407.

Khalid T., Am Fine N .C., Sarsam N. H., Mcleroy G .B.,1956 Macerated dates and ground date stones as feed for fattening sheep. *Empire Journal of Experimental Agriculture* 24 (96)

Khalifa, A, 1980. Effect of source of pollen on the physical and chemical quality of (Amhat) date variety .*Date Palm Journal*, Vol. 2(2), P (88 - 92).

Khanavia M., Hajimahmoodi M., Jahangiri M., Reza Shams Ardekani M., Hadjiakhoondi A., 2010. Comparison of antioxidant and Total Phenol Contents of some Date Seed Varieties from Iran. *Iranian Journal Pharmaceutical Research*. 9(2).

Khatchadourian, H. A., Sawaya, W. N., Khalil, J., et Mashadi, A. S., 1983. Processing of five major Saudi Arabian date varieties into Dates butter and dates in syrup. *Date Palm Journal*, 1, 103–119.

Khiyami M., Aboseide B., Pometto A., 2008. Influence of complex nutrient sources: Dates syrup and dates pits on *Lactococcus lactis* growth and nisin production. *Journal of Biotechnology* 136S S717–S742.

Krichene D., Allalout A., Mancebo-Campos V., Salvador M.D., Zarrouk M., Fregapane G., 2010. Stability of virgin olive oil and behaviour of its natural antioxidants under medium temperature accelerated storage conditions. *Food Chemistry* 121,171-177.

Kumazawa S., Hamasaka T., Nakayama T., 2004. Antioxydant activity of propolis of various geographic origins. *Food Chemistry* 84. 329-339.

L

Laponik B., Prosek M., Golc W A., 2005. Comparaison of extracts prepared from plant by-products using different solvents and extraction time. In: *journal of Food engineering* .71,2005,P214-222.

Lecoq R., 1965. Manuel d'analyses alimentaires et d'expertises usuelles. Tome 1. Ed. *Doin Deren* et Cie, pp 241-251.

Léger, C., 1999. Co-produits de l'huilerie d'olive: les composés phénoliques et leurs propriétés biologiques. *OCL. Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 6, pp. 60-63.

Lelievre, C.; Hennequin, D.; Barillier, D.; Lemasson, F. *Analisis* ., 1996, 24, 39-42.

Lin Xu W, Yi Bo Huang, Jun Hong Qian, Ou Sha, Ya Qiong Wang , 2005. Separation and purification of stigmasterol and β -sitosterol from phytosterol mixtures by solvent crystallization method, *Separation and Purification Technology*. 41 (2005) 173–178.

Lu Curto S., Dugo G., Mondello L., Errante G. and Russo M.T. 2001. Variation in tocopherol content in Italian virgin olive oil. *Italian Journal of Food Science*, (2): 221- 223.

Luo X.D., Basile M.J., Kennely E.J., 2002. polyphenolic antioxidants from the fruits of *Chrysophyllum cainito* L. (star apple), *J. Agric. Food Chem.*, 50:1379-1382.

M

Maisuthisakul P., Suttajit M., Pongsawatmanit R., 2007. Assessment of phenolic content and free radical-scavenging capacity of some Thai indigenous plants. *Food Chemistry* 100: 1409–1418.

Malik N.S.A., Bradford J.M., 2006. Changes in oleuropein levels during differentiation and development of floral buds in *Arbequina* olives. *Scientia Horticulturae*, 110: 274- 278.

Mansouri A., Embarek G, Kokkalou E, Kefalas P., 2005. Phenolic profile and antioxidant activity of the Algerian ripe date palm fruit (*Phoenix dactylifera*). *Food Chemistry*. 89, 411–420.

Marinova, E.M., Yanishlieva, N.V., 2003. Antioxidant activity and mechanism of action of some phenolic acids at ambient and high temperature. *Food Chem*. 81, 189–197.

Masmoudi M., Souhail Besbes , Moncef Chaabouni , Christelle Robert , Michel Paquot , Christophe Blecker , Hamadi Attia., 2008. Optimization of pectin extraction from lemon by-product with acidified date juice using response surface methodology. *Carbohydrate Polymers* 74 185–192.

Middleton et al. 2000. The Effects of Plant Flavonoids on Mammalian Cells: Implications for Inflammation, Heart Disease, and Cancer. *Pharmacological Reviews*. 52:673-751

Mehran M., Filsoof M., 1974. Characteristics of Iranian almond nuts and oils. *Am. Oil chem. Soc. J.* 51(11), 433-434.

Miller D., Wiener E.M., Turowski A., Thunig C., Hoffmann H., 1999. O/W emulsions for cosmetics products stabilized by alkyl phosphates-rheology and storage tests. *Physicochemical and Engineering Aspects* 152, 155–160.

Millikan LE. (2001). Cosmetology, cosmetics, cosmeceuticals : definitions and regulations. *Clinics in Dermatology* 19, 371-374.

Molyneux P., 2004. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl(DPPH) for estimating antioxydant activity. *Journal of science technology*, 26(2):211-219.

Montgomery D. C., 1991. Design and analysis of experiments. New York: John Wiley.

Mostafa M., Mehrzad F., 1974. Characteristics of Date Pit Oil Department of Food Science , College of Agriculture,Karaj, Iran

Mulinacci, N., Romani, A., Galardi, C., Pinelli, P., Giaccherini, C. et Vincieri, F., 2001. Polyphenolic content in olive oil waste waters and related olive samples. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, 49, pp. 3509-3514.

Munier P., Munier P.M., Vilardebo A., 1973. Le palmier-dattier. Edition Maisonneuve et Larose. P 221.

N

Nacib N., Nacib A., Bourdant J., 1997. Use of waste products in the fermentative formation of Baker's yeast biomass by *Saccharomyces Cervisiae*. *Bioresource Technology*, 60, 67–71.

Nacib, N., Nacib, A., Mostefa, G., Larbi, L., Adimi, L., Remmal, M.,et Bourdant, J., 1999. Use of date products in production of thermophilic dairy starters strain *Streptococcus thermophilus*.*Bioresource Technology*, 67, 291–295.

Népote, V., Grosso, N. R., et Guzmán, C. A., 2005. Optimization of extraction of phenolic antioxidants from peanut skins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 33–38.

Nève J., 2002. Modulation de l'apport alimentaire en anti-oxydants. *Nutrition Clinique et Métabolisme*, 16 : 292–300.

Ninfali P., Esposto S., MontedoroG., 2007.A 3-year Study on Quality, Nutritional and Organoleptic Evaluation of Organic and Conventional Extra-Virgin Olive Oils. *J Am Oil Chem Soc* , 85:151–158.

Nissiotis, M., Tasioula-Margari, M., 2002. Changes in antioxidant concentration of virgin olive oil during thermal oxidation. *Food chemistry*, 77, pp. 371-376.

Nixon, R W., Carpenter B., 1978. Growing dates in united states. United states department of agriculture, information bulletin prepared by science and education administration, 44-45.

O

Oomah, B.D., Ladet, S., Godfrey, D.V., Liang, J., et Girard, B., 2000. Characteristics of raspberry (*Rubus idaeus* L.) seed oil. *Food Chemistry*, 69, 187–193.

Osman m. F., ben zayed a. A., alhadrami g. A., 1999. Sulfuric acid treated date pits as dietary ingredients in tilapia (*oreochromis niloticus*) diets. *Bioresource Technology* 620-627.

Owen, P.L., Johns, T., 1999. Xanthine oxidase inhibitory activity of north eastern North American plant remedies used for gout. *Journal of Ethnopharmacology*, Vol. 64, pp. 149-160.

P

Padilla I.M.G., C.L. Encina., 2005. Changes in root morphology accompanying mycorrhizal alleviation of phosphorus deficiency in micropropagated *Annona cherimola* Mill. *Plants. Scientia Horticulturae* 106 : 360–369.

Perrin, J-L., 1992. Détermination de l'altération dans « Manuel des corps gras ». Karleskind, A. *TEC & DOC, Lavoisier*, Paris, 2, pp. 1198-1218.

Pieroni A, Quave CL, Villanelli ML, Mangino P, Sabbatini G, Santini L, Boccetti T, Profili M, Ciccio T, Rampa LG, Antonini G, Girolamini C, Cecchi M, Tomasi M., 2004. Ethnopharmacognostics survey on the natural ingredients used in folk cosmetics, cosmeceuticals and remedies for healing skin diseases in the inland Marches, Central-Eastern Italy. *Journal of Ethnopharmacology* 91, 331-344.

Prakash A., 2001 antioxydant activity. Medallion Laboratoires. Analytical Progress, 19(2) :1-6.

R

Rahman M.S, Kasapis S, Al-Kharusi N.S.Z, Al-Marhubi I.M, Khan A.J. 2007. Composition characterisation and thermal transition of date pits powders. *Journal of Food Engineering*, 80 1– 10.

Rahmani M., 2007, Methodes D'évaluation De La Stabilité Oxydative Des Lipides. Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II Département des Sciences Alimentaires et Nutritionnelles.

Ribéreau-Gayon J., Peynaud E., Sudraud P. And Ribéreau-Gayon P., 1982. Composés phénoliques. In «Traité d'œnologie, sciences et technique du vin ».Eddition Dunod : 477-499.

Ribéreau-Gayon P., 1968. Les composés phénoliques des végétaux. Ed: DUNOD, Paris, pp 173 - 201.

Riedacker A, 1990. Physiologie des arbres et arbustes en zone aride, John Libbey, Eurotext, 323-324-325-327.

Robards K., Prenzler P.D., Tucker G., Swatsitang P. et Glover W. 1999. Phenolic compounds and their role in oxidative process in fruits. *Food Chemistry*, 66: 401- 436.

Roginsky V.and Lissi E.A., 2005. Review of méthode to determine chain-breaking antioxydant activity in food. *Food chemistry*, 92: 235-254.

Rosen, M.J., 2004, Surfactants and Interfacial Phenomena (Wiley Interscience, New Jersey).

Rygg G L., et al, 1953. Factors affecting the spoilage of dates at room temperature. Annu, Rep , *Date Growers'inst.*, 30 ; 10-14p.

S

Sabah A. A., Jassim A., Naji, 2007. In vitro Evaluation of the Antiviral Activity of an Extract of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Pits on a *Pseudomonas* Phage ; *eCAM*, P :1 of 6

Salvador, M. D., Aranda, F., Go´mez-Alonso, S., Fregapane, G., 2001. Cornicabra virgin olive oil a study of five crop seasons: composition, quality and oxidative stability. *Food Chemistry*, 74, 274–276.

Salvador, M.D., Aranda, F., Gomez-alonso, S. et Fregapane, G., 2003. Influence of extraction system, production year and area on Cornicabra virgin olive oil: A study of five crop seasons. *Food Chem.* 80, 359–366.

Sass-Kiss A., Kiss J., Milotay P., Kerek M.M., Toth-Markus M., 2005. Differences in anthocyanin and carotenoid content of fruits and vegetables. *Food Research International*, 38 1023 - 1029.

Sawaya,W.N., Khatchadourian, T.K.,;Safi M.M.,Mashhadi A.S,1982. Sugar,tannins and some vitamins contents of twenty-five date cultuvars grown in Saudi Arabia at the Khalal(mature color) and tamer(ripe)stage.Proceeding of the second International Symposium on the Date Palm. Date Palm Research Centre,King Faissal University,Al-Hassa, *Kingdom of Saudi Arabia*.p.468-478;

Scheffe H., 1958. Experimentts with mixtures, Journal of the Royal Statistical Society – *Serie B*, Vol.20,Nº2,344-360.

Soriano, M.M.J., Contreras, M.J.F., Flores, E.S., 2001. Development of a cream from a self-emulsifying base and moisturizing actives. *Farmaco* 56, 513–522.

Spiclin, P., Homar, M., Zupancic-Valant, A., Gasperlin, M., 2003. Sodium ascorbyl phosphate in topical microemulsions. *Int. J. Pharm.* 256, 65–73.

Stahl W., Heinrich U., Jungmann H., Sies H., Tronnier H., 2000. Carotenoids and vitamin E protect against ultraviolet light-induced erythema in humans. *American Journal of Clinical Nutrition*, 71: 795-798.

T

Tadros, T., Izquierdo, P., Esquena, J., Solans, C., 2004. Formation and stability of nano-emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 108/109, 303–318.

Tal- Figiel B., 2007. The Formation Of Stable W/O, O/W, W/O/W Cosmetic Emulsions In An Ultrasonic Field Chemical Engineering. *Research and Design*, 85(A5): 730–734

U

Ucella N., 2001. Olive biophenols: Novel ethnic and technological approach. *Trends in Food Science and Technology*, 11: 328- 339.

V

Vattem D.A., Ghaedian R. et Shetty K., 2005. Enhancing health benefits of berries through phenolic antioxidant enrichment: focus on cranberry. *Asia Pac Journal Clinical Nutrition*, 14:120-130.

Velickovic D.T., Milenovic D. M., Ristic M. S. et Veljkovic V. B., 2006. Kinetics of ultrasonic extraction of extractive substances from garden (*Salvia officinalis* L.) and glutinous (*Salvia glutinosa* L.) sage. *Ultrasonic Sonochemistry*, (13) 150 - 156.

Villano D., Fernandez-Pachon M.S., Moya M.L., Troncoso A.M., Garcia-Parrilla M.C., 2007. Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical. *Talanta*, 71: 230- 235.

Visioli F., Caruso D., Galli C., Viappiani S., Galli G. and Sala A., 2000. Olive Oils Rich in Natural Catecholic Phenols Decrease Isoprostane Excretion in Humans. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 278 (3): 797-799.

Visioli F., Galli C., 1998. Olive oil phenols and their potential effects on human health. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 4292- 4296.

W

Wilfred V., Ralph N., 2008. Phenolic Compound Biochemistry, Purdue University, West Lafayette, IN, U.S.A. *Gainesville FL* 32610-3610.

Williamson G., Manach C., 2005. Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. II. Review of 93 intervention studies. *American Journal of Clinical Nutrition*, 1: 243- 255.

Y

Yang J., Rui Hai Liu, Linna Halim., 2009. Antioxidant and antiproliferative activities of common edible nut seeds. *Food Science and Technology* 42: 1–8

Yen G. C., Chen H. Y., 1995. Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 43: 27-32.

Yilmaz Y., Toledo R.T., 2006. Oxygen radical absorbance capacities of grape/wine industry byproducts and effect of solvent type on extraction of grape seed polyphenols, *Journal of Food Composition and Analysis* 19: 41–48.

Youssif A. K., Abou Ali M., Bou Idreese A., 1990. Processing, evaluation and storability of date Jelly. *Journal of Food Science and Technology*, 27, 264–267.

Youssif O.M., Osman M.F., Alhadrami G.A., 1996. Evaluation of dates and date pits as dietary ingredients in tilapia (*Oreochromis aureus*) diets differing in protein sources. *Bioresource Technology*. 57: 81-85.

Z

Zaid A., 2002. Date palm cultivation. *FAO Plant Production and Protection*. Paper 156 Rev 1.

Zhang F., Proctor A., 1997. Rheology and Stability of Phospholipid-Stabilized Emulsions. *JAOCs*, Vol. 74, N° 7.

ANNEXES

Propriété d'ECOCERT – 16/01/03-

**EXIGENCES CONCERNANT LES PROCEDES D'OBTENTION DES MATIERES
PREMIERES NATURELLES, DE TRANSFORMATION DE CES MATIERES
PREMIERES ET DE FABRICATION**

Ces procédés ont été sélectionnés en fonction des critères suivants :

- procédés permettant la formation de molécules biodégradables;
- procédés permettant le respect des propriétés cosmétiques d'actifs naturels;
- procédés dont la bonne gestion des rejets et dont la dépense énergétique nécessaire à sa mise en

Types de procédés	Procédés autorisés
1/ Procédés physiques	ABSORPTION (sur un support inerte et conforme au référentiel) DECOLORATION - DESODORISATION (sur un support inerte et conforme au référentiel) BROUAGE CENTRIFUGATION (séparation solide / liquide (essorage)) DECANTATION DESSICATION - SECHAGE (Progressive ou non par évaporation / naturelle au soleil) DETERPENATION (si distillation fractionnée à la vapeur d'eau) DISTILLATION ou EXTRACTION (vapeur d'eau) EXPRESSION EXTRACTIONS (par l'eau sous toutes ses formes ou par un tiers solvant : alcool éthylique-glycérine vgtale-huiles vgtales-CO2) FILTRATION et PURIFICATION (ultrafiltration, dialyse, électrolyse) LYOPHILISATION MELANGE PERCOLATION PRESSION A FROID PRESSIONS A CHAUD (selon fluidité des acides gras à extraire) STERILISATION PAR TRAITEMENTS THERMIQUES (selon des températures respectant les actifs) TAMISAGE
2/ Procédés chimiques	ALKYLATION AMIDIFICATION CALCINATION des résidus végétaux CARBONISATION (résines, huiles végétales grasses) CONDENSATION / ADDITION ESTERIFICATION ETHERIFICATION FERMENTATION (naturelle / biotechnologique) HYDRATATION HYDROGENATION HYDROLYSE NEUTRALISATION (obtention de sels de Na, Ca, Mg, K) OXYDATION / REDUCTION PROCEDES DE FABRICATION DES AMPHOTERES (AMIDIFICATION et QUATERNISATION) SAPONIFICATION SULFATATION TORREFACTION

oeuvre, permettent le maintien des équilibres écologiques.

N.B. : Ne pouvant mentionner ici toutes les différentes modalités (catalyseurs, solvants ...) de mise en oeuvre de certains procédés, nous rappelons que celles-ci doivent cependant être conformes aux critères cités ci-dessus.

Par conséquence les procédés suivants, cités à titre d'exemple, sont interdits :

Types de procédés	Procédés interdits (liste non exhaustive)
	DECOLORATION - DESODORISATION (sur support d'origine animale) DETERPENATION (autres qu'à la vapeur d'eau) ETHOXYLATION (PEG ...) IRRADIATION SULFONATION (en réaction principale) TECHNIQUES FAISANT APPEL AUX MANIPULATIONS GENETIQUES TRAITEMENTS A L'OXYDE D'ETHYLENE (DEBACTERISATION ...) TRAITEMENTS FAISANT APPEL A L'UTILISATION DU MERCURE (SOUDE ET POTASSE MERCURIELLE)

LISTE POSITIVE DES SUBSTANCES FAISANT L'OBJET D'EXIGENCES SPECIFIQUES PAR RAPPORT AUX PRINCIPES DE BASES :

Cette liste a pour objet de mentionner les ingrédients autorisés, dans des catégories d'ingrédients faisant l'objet d'exigences spécifiques par rapport aux principes de base.

Les catégories d'ingrédients faisant l'objet d'exigences spécifiques sont les suivantes :

- **A. Synthèse pure**

- **Agents de conservation dans le produit fini et ingrédients listés Tableau I**
- **Agents de conservation dans les ingrédients listés Tableau I bis**
- **Autres types d'agents réputés indispensables listés Tableau II**

- **B. Ingrédients naturels**

- **végétaux non listés** car implicitement autorisés dans la mesure où ils sont conformes aux principes de base.
- **minéraux non listés** car implicitement autorisés dans la mesure où ils sont conformes aux principes de base.
- **produits par les animaux listés Tableau III**, par principe de précaution vis-à-vis d'une législation continuellement révisée.
- **marins non listés** car implicitement autorisés dans la mesure où ils sont conformes aux principes de base.

- **C. Ingrédients d'origine naturelle**

- **végétale : non listés** car implicitement autorisés dans la mesure où ils sont conformes aux principes de base.
- **animale : non listés** car implicitement autorisés dans la mesure où ils sont conformes aux principes de base.
- **minérale : listés Tableau IV**, car les procédés chimiques concernés sont plus complexes que ceux déjà listés Annexe I et de plus généralement polluants.
- **marine : listés Tableau V**, par principe de précaution.
- **issus des biotechnologies : non listés** afin de ne pas limiter la recherche de nouveaux ingrédients, bénéficiant de cette technologie.

Légende.

Colonne Fonction

Conforme exactement à la nomenclature commune des ingrédients employés dans les produits cosmétiques, du Journal Officiel des CE L 132, 39e année (1er juin 1996).

EN GRIS

Ingrédients autorisés, qui 2 ans après le dépôt du cahier des charges pourront faire l'objet d'exigences spécifiques concernant leurs procédés d'obtention et/ou leurs matières premières d'origine.

A – INGREDIENTS DE SYNTHÈSE

(I) AGENTS DE CONSERVATION pour produit fini et ingrédients (sélection d'après la note d'information des experts CEE aux consommateurs)

	Ingrédient	Fonction
1	Acide benzoïque, ses sels et esters	Conservateur
2	Alcool benzylique	Conservateur
3	Acide formique et son sel de sodium	Conservateur
4	Acide propionique et ses sels	Conservateur
5	Acide salicylique et ses sels	Conservateur
6	Acide sorbique et ses sels	Conservateur

(Ibis) AGENTS DE CONSERVATION tolérés uniquement sur les ingrédients
(sélection d'après la note d'information des experts CEE aux consommateurs)

7	Acide parahydroxybenzoïque, ses sels et esters	Conservateur
8	Phénoxy-2-éthanol	Conservateur

(II) AUTRES TYPES D'INGREDIENTS DE SYNTHÈSE PURE

9	Disodium Phosphate	Agent Tampon
10	Magnesium Hydroxide	A. Absorbant / Tampon
11	Potassium Carbonate	Agent tampon
12	Potassium Hydroxide	Agent Tampon
13	Sodium Bicarbonate	Agent Tampon
14	Sodium Borate	Agent Tampon
15	Sodium Carbonate	Agent Tampon
16	Sodium Hydroxide (soude)	Agent Tampon
17	Sodium Silicate	Agent Tampon
18	Titanium Dioxide	Opacifiant

B – INGREDIENTS NATURELS

(III) INGREDIENTS ANIMAUX

19	Beeswax	Additif
20	Butyris Lac	Additif biologique
21	Caprae Lac	Additif biologique
22	Lac	Additif biologique
23	Lactis Proteinum	Additif biologique
24	Lactoferrin	Additif
25	Lactoperoxydase	Additif biologique
26	Lactose	Humectant
27	Lanolin	Agent antistatique / Emollient / Solvant
28	Mel	Additif biologique
29	Ovum	Additif biologique
30	Propolis Cera	Additif biologique
31	Royal Jelly	Additif biologique
32	Shellac	Emollient / Agent filmogène / Agent de contrôle de la viscosité

C – INGREDIENTS D'ORIGINE NATURELLE

(IV) INGREDIENTS D'ORIGINE MINERALE

33	Bismuth Oxychlorure CI 77163	Pigment inorganique / Colorant
34	Calcium Carbonate CI 77220	Abrasif / Tampon / Opacifiant
35	Calcium Sulfate (Gypse)	Abrasif / Opacifiant
36	Chromium Oxides CI 77289, 77288	Pigment inorganique / Colorant
37	CI 77000 (Aluminium)	Pigment inorganique / Colorant
38	CI 77007 (Lazzurite)	Pigment inorganique / Colorant
39	CI 77400 (Cuivre)	Pigment inorganique / Colorant
40	CI 77510 (Bleu de Prusse)	Pigment inorganique / Colorant
41	CI 77742 (Diphosphate d'ammonium et de Manganèse)	Pigment inorganique / Colorant
42	CI 77745 (Bis Orthophosphate de Manganèse)	Pigment inorganique / Colorant
43	CI 77891 (Dioxyde de Titane)	Pigment inorganique / Colorant
44	CI 77947 (Oxyde de Zinc)	Pigment inorganique / Colorant
45	Copper Oxide	Actif
46	Copper sulfate	Additif
47	Cupric Sulfate	Additif
48	Dicalcium Phosphate Dihydrate	Agent Abrasif / Agent pour produit d'hygiène buccale
49	Hydrated Silica	Agent abrasif / Agent absorbant / Opacifiant / agent de contrôle de la viscosité
50	Iron Hydroxide	Additif
51	Iron Oxides CI 77480, 77491, 77492, 77499	Additif
52	Iron Sulfate	Additif
53	Magnesium Carbonate CI 77713 (Magnesite)	Agent absorbant / Viscosant
54	Magnesium Chloride	Additif
55	Magnesium Oxide CI 77711	Agent absorbant / Agent tampon / Opacifiant
56	Magnesium Sulfate	Agent de contrôle de la viscosité
57	Manganese Sulfate	Additif
58	Potassium Sulfate	Agent viscosant
59	Silver Chloride	Additif
60	Silver CI 77820	Additif
61	Silver Sulfate	Pigment inorganique / Colorant
62	Sodium Fluoride	Agent pour produit d'hygiène buccale
63	Sodium Monofluorophosphate	Agent pour produit d'hygiène buccale
64	Sodium Sulfate	Agent de contrôle de la viscosité
65	Zinc Oxide	Additif
66	Zinc Sulfate	Agent antimicrobien / Agent pour produit d'hygiène buccale

(V) INGREDIENTS D'ORIGINE MARINE

67	Algin	Liant / Agent de contrôle de la viscosité
68	Carrageenan	Liant / Stabilisateur d'émulsion / Agent de contrôle de la viscosité
69	Potassium Alginate	Liant / Stabilisateur d'émulsion / Agent de contrôle de la viscosité
70	Xanthophyll	Additif

I. Les courbes d'étalonnages

I.1. les polyphénols

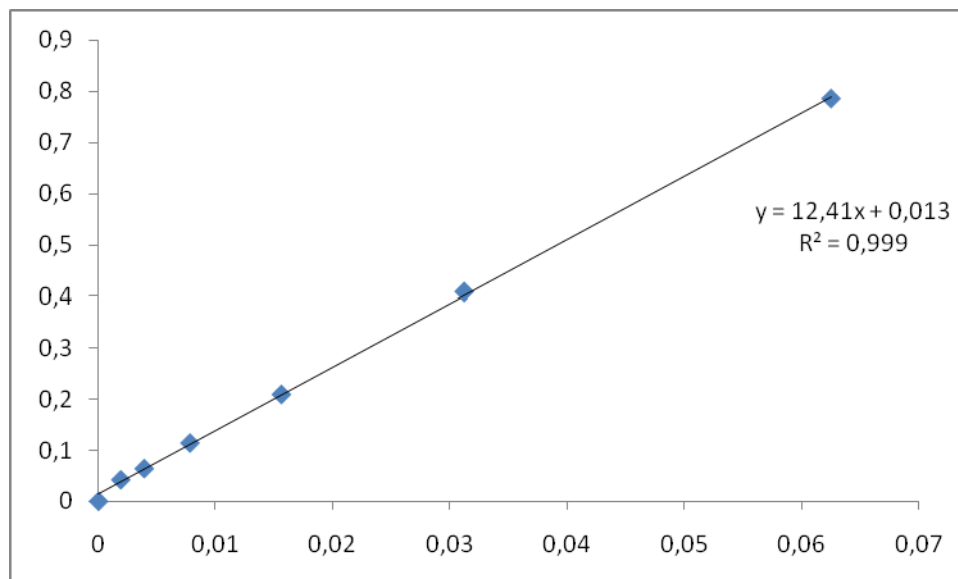


Figure 1. Courbe d'étalonnage des polyphénols mg/ml (acide gallique)

I.2. les flavonoïdes

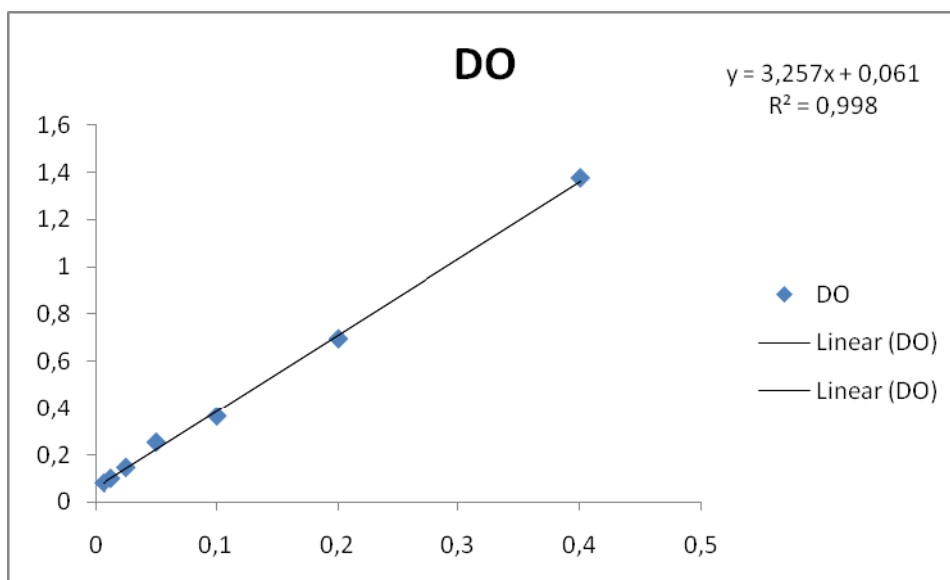


Figure 2. Courbe d'étalonnage des flavonoïdes mg/ml (quercétine)

I.3. pouvoir réducteur

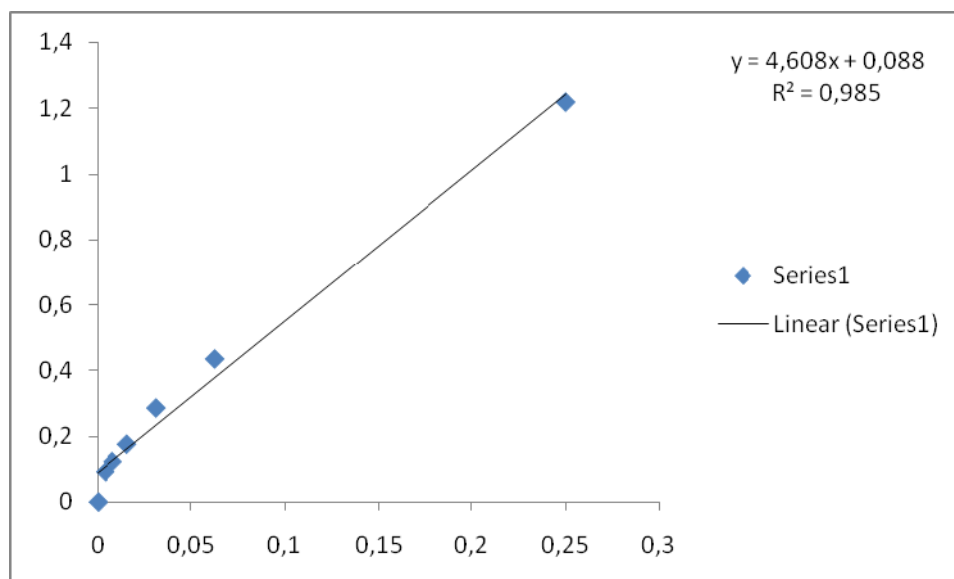


Figure 3. Courbe d'étalonnage de pouvoir réducteur (BHT).

I.4. les caroténoïdes

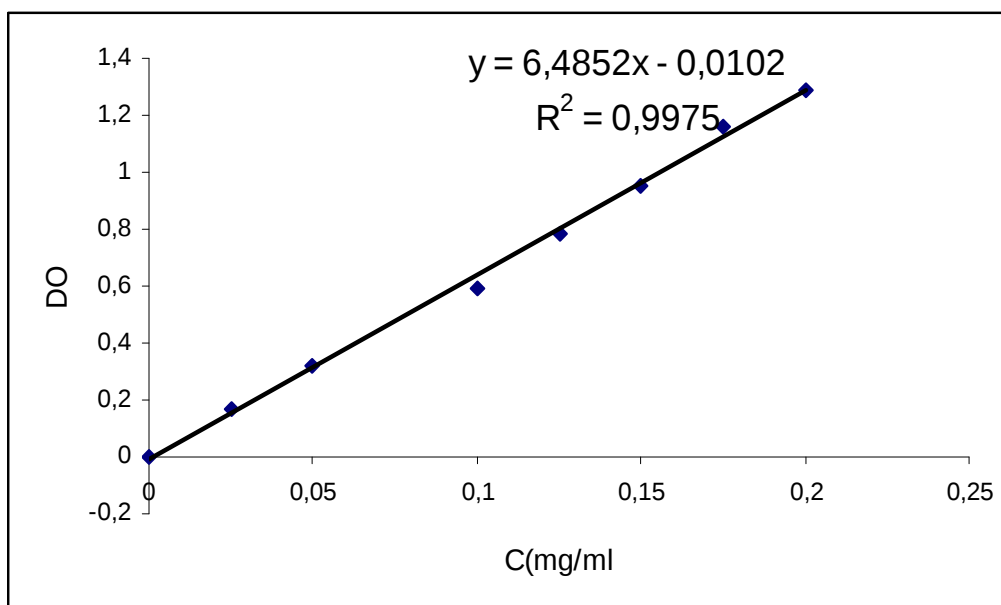


Figure 4 . Courbe d'étalonnage des caroténoïdes (mg/ml).

I.5. les sucres

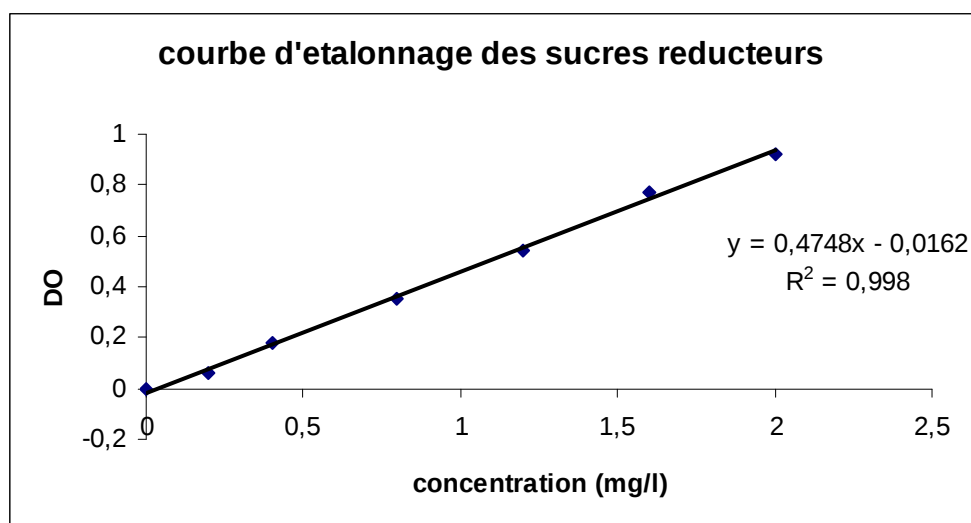


Figure 5. Courbe d'étalonnage des sucres réducteurs (Glucose).

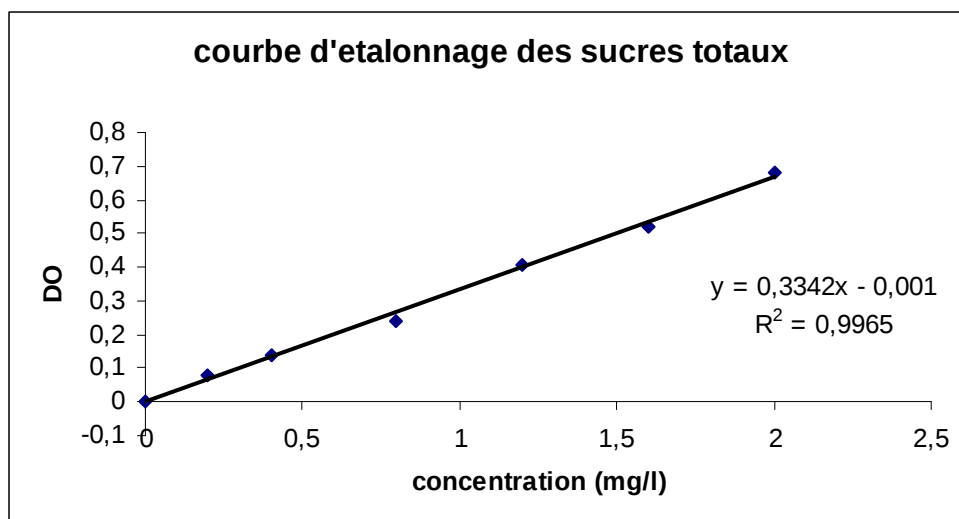


Figure 6. Courbe d'étalonnage des sucres totaux (Glucose).

21 Jan 06 12:23

TEMEL PETEK

02123245322

p.1



Gıda ve Laboratuvar Ekipmanları Dış Ticaret A.Ş.

ÖZEL

MUAYENE VE ANALİZ RAPORU

Tarih : 30.12.2005

Sayı:

Protokol No :
Rapor No : 5372
Numunenin Adı : PETEK (SÜLFİRİK ASİT İSİMLİ NUMUNE)
Serl Parti No :
İmalatçı Firma Adı : TEMEL PETEK ARICILIK EVİ SAN. TİC.
Numunenin Geliş Tarihi : 22.12.2005
Numunenin Mik. ve Çeşidi : 600 gr
Numunenin Ambalajı : Kutu
Num.Gön.Yazının Tarihi : 21.12.2005
Num.Gön.Yazının Sayısı :

Num.Gönderen Firma : TEMEL PETEK ARICILIK EVİ SAN.
Num.Alındığı Yer : İBRAHİM KARAOĞLANOĞLU CAD. NO
Num.Alındığı Yerin Adresi : İBRAHİM KARAOĞLANOĞLU CAD. NO
Num.Alındığı Yerin Tel : 0
Tutanak Tarihi : 22.12.2005
Tutanak Sayısı :
Markası :
Üretim Tarihi :
Son Kullanma Tarihi :
Num.Analiz Al.Tarih : 30.12.2005
Muayene ve Analiz Amacı : Özel İstek

Muayene ve Analizler	Analiz Sonuçları	Metod
1 Erime Noktası Tayini	63 santigrat derece	
2 Asit Değeri Tayini	19,6	Titrasyon Metod
3 Sabunlaşma Sayısı Tayini	90,46	
4 Ester Değeri Tayini	77,88	
5 Toplam Ağır Metal Tayini (Pb dâhilinden)	< 20 mg/kg	
6 Arsenik (As) Tayini	0,1 mg/kg	ICP Metod
7 Kurşun (Pb) Tayini	0,40 mg/kg	ICP Metod
8 Sülfat Tayini	Bulunmadı	
9 Parafin Tayini	Bulunmadı	

Muayene ve analiz sonucunda yukarıda belirtilen değerler tespit edilmiştir.

NOT: 1. Bu analiz raporunun hiçbir bölümü tek başına veya ayrı ayrı kullanılamaz

2. Bu rapor yukarıdaki numune için geçerlidir.

Banu Özer
Kimyasal Analiz
Bölüm Sorumlusu

Ensal Ercoşkun
Sorumlu Yönetici

Tasdik Olunur.

112-05

III- Les plans d'expérience

L'industrie agroalimentaire, devant l'amélioration ou la création d'un nouveau produit, accorde ces dernières années une place importante à l'organisation des essais expérimentaux. La démarche traditionnelle pas à pas était basée sur le savoir-faire et le bon sens de l'expérimentateur. Cela engendrait de nombreux essais et un temps considérable pour atteindre parfois des résultats difficilement interprétables.

Cependant, les exigences du client sur le plan qualité et goût d'une part et la course des entreprises vers des réductions des coûts de développement d'autre part, nécessitent l'utilisation d'une approche scientifiquement rigoureuse : un « **plan d'expériences** » (Baléo et al., 2003 ; Goupy, 2001).

Le plan factoriel complet permet une modélisation linéaire d'une expérimentation. Dans cette annexe nous allons donner la définition d'un plan factoriel complet 2^k , ainsi que les différentes étapes de la modélisation.

III.1.Définitions

Le terme « **plans d'expériences** » vient de l'anglais « Experiments Design » qui se traduit par « conception des expériences » (Schimmerling et al., 1998) ».

Selon Fisher (mathématicien), les plans d'expériences constituent « un essai technologique d'utilisation maximale des données » (Schimmerling et al., 1998).

Un plan est dit factoriel, lorsque les niveaux de tous les facteurs, qualitatifs ou quantitatifs sont codés. Un plan factoriel est dit « **plan factoriel total** » ou « **plan factoriel complet** » lorsque toutes les combinaisons distinctes des niveaux des facteurs sont toutes présentes (Schimmerling et al., 1998).

III .2. Plan de mélange

Les plans de mélanges permettent de choisir les mélanges à tester de façon à avoir les meilleures estimations des coefficients a_i , a_{ij} , ce sont des plans optimaux.

Nous distinguerons différents types de plans selon les contraintes auxquelles sont soumises les compositions x_i :

- Type I : $0 \leq x_i \leq 1$, pas de contraintes particulière.
- Type II : $x_i \geq l_i$, existence d'une limite inférieure l_i .

- Type III : $l_i \leq x_i \leq u_i$, existence de deux limites l_i et u_i .
- Type IV : $\sum_{i=2}^k x_i \leq x_1$, cas des solutions où x_1 est le solvant.
- Type V plans mixtes. (k facteurs de mélange combinés avec d'autres types de facteurs)

III. 2.1. Modélisation :

• Principe

Les facteurs influents $x_1, x_2, \dots, x_k$ étant connus, nous cherchons à représenter par une équation les variations d'une réponse y en fonction de ces facteurs. L'intérêt d'une telle équation est, entre autres, de :

- Permettre de prévoir la réponse dans des conditions opératoires données,
- Servir de point de départ à une étude d'optimisation

Cas dans les mélanges

Lors de la phase de modélisation de la réponse en fonction des effets des constituants, les modèles polynomiaux utilisés en méthodologie de surfaces de réponse doivent être modifiés pour tenir compte des contraintes spécifiques aux mélanges : $\sum x_i = 1$

Scheffé a proposé une forme polynomiale, dite canonique, adaptée aux problèmes de mélanges. Dans le cas d'un mélange de k constituants, les formes canoniques des modèles polynomiaux s'écrivent respectivement

III. 2.2. Modèle du 1^{er} degré (modèle linéaire)

Dans le cas particulier des mélanges, nous avons toujours la relation :

$$\sum x_i = 1$$

Qui traduit que la somme des compositions de tous les constituants du mélange représente la totalité de ce mélange.

De ce fait, le modèle du 1^{er} degré s'écrit :

$$Y = a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_kx_k$$

III. 2.3. Modèle du 2^{ème} degré (modèle quadratique)

De façon analogue, la relation $\sum x_i = 1$ fait **disparaître** la constante et les termes en x^2 car nous pouvons toujours écrire :

$$x_i^2 = x_i (1 - \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} x_j)$$

La forme générale d'un modèle du 2^{ème} degré devient :

$$Y = a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_kx_k + \sum_{i>j} a_{ij} x_i x_j$$

III.3. Plan factoriel complet 2^k : planification

Le nombre d'expériences à réaliser lors de l'application d'un plan factoriel complet à deux niveaux est donné par la formule ci-dessous (**Goupy, 2001**) :

$$N = 2^k \quad (1)$$

Où k est le nombre de facteurs et 2 nombre de niveaux des facteurs.

Le modèle décrivant le comportement d'un système dont la réponse Y est une variable dépendant de p facteurs influents $(x_1, x_2, \dots, x_p)$ est donné par la formule suivante (**Baléo et al., 2003**) :

$$Y = f_{\beta}(x_1, x_2, \dots, x_p) + \varepsilon \quad (2)$$

Avec β est l'ensemble des paramètres caractérisant la forme de la fonction f_{β} et ε est le terme d'erreur.

L'objectif étant d'estimer les paramètres du modèle par l'application du plan factoriel complet à deux niveaux en minimisant l'erreur ε (**Baléo et al., 2003**).

La démarche à suivre pour l'adéquation du modèle (mélange et factoriel) est la suivante :

III.4. Validation de Modèle

III.4.1. La codification des niveaux des facteurs du plan

La codification se fait par les signes (-) et (+) pour les niveaux bas et haut de chaque facteur respectivement. Ces variables sont dites centrées réduites ou codées (**Goupy, 2001**).

La formule ci-dessous permet de passer des variables courantes aux variables centrées réduites (codées) (**Goupy, 2001**).

$$x = \frac{(A - A_0)}{pas} \quad (3)$$

Où x est la variable centrée réduite mesurée avec le pas comme unité ; A est la variable courante mesurée en unités habituelles et A_0 est la valeur (mesurée en unité habituelle) que prend la variable courante au milieu du domaine (au point choisi comme origine pour la variable centrée réduite).

$$A_0 = (X_i \text{ sup} + X_i \text{ inf})/2 \quad (4)$$

Le « pas » est la valeur correspondant à l'unité de la variable centrée réduite mesurée en unités d'origine.

$$pas = (X_i \text{ sup} - X_i \text{ inf})/2 \quad (5)$$

III.4.2. La randomisation des essais

La randomisation des essais a pour résultat de rendre aléatoire la répartition des erreurs systématiques et de permettre ainsi l'application des tests statistiques (qui prennent pour hypothèse de base la distribution au hasard des erreurs). Elle contribue à rendre faible l'erreur **aléatoire (Goupy, 2001).**

III.4.3. La réalisation des essais

La réalisation des essais en contrôlant au mieux les facteurs externes : à cette étape les répétitions sont nécessaires car elles permettent de réduire l'incertitude sur les estimations des coefficients du modèle et par conséquent sur les prévisions pour des combinaisons observées **(Schimmerling et al., 1998).**

Les différents résultats obtenus sont portés dans un tableau appelé matrice des expériences **(Goupy, 2001).**

III.4.4. Test de Cochran d'homogénéité des variances

Le test de Cochran permet de tester l'homogénéité des variances pour des échantillons composés d'un même nombre de résultats **(Schimmerling et al., 1998)**

La valeur critique (calculée) ; $C(m, N, \alpha = 0.05)$ du critère :

$$C = \frac{\sigma_{u \max}^2 \{y\}}{\sum_{1 \leq u \leq N} \sigma_u^2 \{Y\}} \quad (6)$$

$$\sigma_u^2 \{y\} = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_{ui} - \bar{Y}_u)^2}{(m-1)} \quad (7)$$

$\sigma_{u \max}^2 \{y\}$: La variance maximale observée sur les échantillons ;

$\sigma_u^2 \{y\}$: est la variance de l'échantillon (variance des expériences dans chaque point) ;

N : est le nombre d'échantillon (d'expériences) ;

α : est la probabilité de l'erreur de 1^{ère} espèce ;

u : Numéro de l'expérience ;

m : Nombre de répétition (la taille de chaque échantillon) ;

Y_{ui} : Valeur du paramètre d'optimisation dans la $u^{\text{ème}}$ expérience à la $i^{\text{ème}}$ répétition ;

$\bar{Y}_u$: Valeur moyenne du paramètre d'optimisation dans la $u^{\text{ème}}$ expérience.

Le choix du diviseur (m-1) vient du fait qu'il y a seulement (m-1) mesures indépendantes pour calculer la variance, car il existe une relation entre les m mesures initiales : la relation de définition de la moyenne **(Goupy, 2001).**

Lorsque $C_i(N, P=0.95, v=m-1) > C$, on rejette l'hypothèse d'égalité des variances au risque α , les variances sont homogènes et l'expérience est dite reproductible.

Si les variances ne sont pas homogènes, on vérifiera l'absence de mesures aberrantes pour la ou les combinaisons présentant une variance maximale et nous retestons à nouveau l'homogénéité des variances **(Schimmerling et al., 1998).**

III.4.5. Calcul des coefficients du modèle par la régression linéaire multiple RLM

Cette méthode est la plus simple et la plus utilisée lorsqu'on cherche à établir la relation entre une variable expliquée et un ensemble de variables explicatives (**Baléo et al., 2003**).

Cette méthode prend pour hypothèse la linéarité du modèle par rapport aux paramètres inconnus à estimer (**Baléo et al., 2003**).

Les coefficients se calculent ainsi :

$$b_0 = \sum_{u=1}^N \bar{Y}_u / N \quad (8)$$

$$b_i = \sum_{u=1}^N \bar{Y}_u \times X_{iu} / N \quad (9)$$

$$b_{ij} = \sum_{u=1}^N \bar{Y}_u \times X_{iu} \times X_{ju} / N \quad (10)$$

X_{iu}, X_{ju}, X_{ku} : Valeurs codées des facteurs ; dans la $u^{\text{ème}}$ expérience ;

$\bar{Y}_u$: Valeur moyenne des paramètres d'optimisation dans la $u^{\text{ème}}$ expérience ;

N : Nombres d'essai.

Ce n'est pas par chance que l'on peut calculer ci facilement effets et interactions, mais c'est une conséquence des modèles mathématiques qui sont sous-jacents à la théorie des plans d'expériences (**Goupy, 2001**).

III.4.6. Test de signification des paramètres

L'hypothèse est que la vraie valeur du paramètre β_j est nulle alors t_j suit une loi de Student à $\nu = (N(m-1))$ degré de liberté. Le test consiste à comparer t_j au seuil $t_{1-\alpha/2}^{N(m-1)}$ (**Baléo et al., 2003**).

Quand le nombre de données N est petit, il est préférable d'employer le quantile d'ordre $(1-\alpha/2)$ de la loi de Student, où α est le niveau de signification choisi (**Mélard, 1991**).

La valeur calculée du critère de Student est :

$$t_j = |b_j| / \sigma_{b_j} \quad (11)$$

$$\sigma^2\{b_j\} = \sigma_1^2\{Y\} / N \times m \quad (12)$$

$$\sigma_{b_j} = \sqrt{\sigma^2\{b_j\}} \quad (13)$$

$$\sigma_1^2\{Y\} = \sum_{u=1}^N \sigma_u^2\{Y\} / N \quad (14)$$

$\sigma_1^2\{y\}$: La moyenne des variances de la série (variance de reproductibilité) ;

$|b_j|$: Valeur absolue du coefficient b_j ;

σ_{b_j} : L'écart type du coefficient b_j .

Pour l'équation factorielle totale $\sigma^2\{b_j\} = \text{constante}$.

Ce test est dit bilatéral (on n'a pas à priori une idée sur le signe du coefficient dans la population), c'est-à-dire qu'on rejette l'hypothèse à tester que le coefficient soit positif ou négatif et de valeur absolue trop grande (**Mélard, 1991**).

Si $|t_j| > t_{1-\alpha/2}^{N(m-1)}$, l'hypothèse $\beta_j = 0$ est fausse et doit être rejeté, on considère que la valeur observée de b_j est significative.

Si $|t_j| < t_{1-\alpha/2}^{N(m-1)}$, alors l'hypothèse $\beta_j = 0$ ne peut être exclue et doit être conservée, la valeur observée de b_j n'est pas significative (**Baléo et al., 2003**).

III.4.7. Vérification de l'adéquation du modèle mathématique

Il s'agit de vérifier si le modèle estimé explique correctement les variations de la réponse observée (Schimmerling et al., 1998).

A. Le test de Fisher-Snedecor

La valeur calculée du critère de Fisher est donnée par : $F_c = \sigma_2^2\{Y\} / \sigma_1^2\{Y\}$ (15)

$$\sigma_2^2\{Y\} = \frac{m \times \sum_{i=1}^N (\bar{Y}_i - Y_{ic})^2}{N - Z_s} \quad (16)$$

$F_c > 1$, pour les valeurs de F comprises entre 0 et 1, on a :

$$F_{1-p}(v_1, v_2) = \frac{1}{F_p(v_2, v_1)} \quad (17)$$

$\sigma_1^2\{Y\}$: La moyenne des variances de la série ;

$\sigma_2^2\{Y\}$: La variance d'adéquation ;

$\bar{Y}_i$: Valeur moyenne du paramètre d'optimisation dans la $i^{\text{ème}}$ expérience ;

Y_{ic} : Valeur du paramètre d'optimisation dans la $i^{\text{ème}}$ expérience, calculée d'après le modèle mathématique obtenu ;

m : Le nombre de répétitions ;

N : Le nombre d'expériences ;

Z_s : Le nombre de coefficients significatifs dans le modèle mathématique.

Si $F_c < F_t(\alpha=0.05, v_1, v_2)$, le modèle obtenu est adéquat ;

Si $F_c > F_t(\alpha=0.05, v_1, v_2)$, le modèle n'est pas adéquat, il faut passer à la recherche d'un modèle plus complexe.

B. Une autre méthode pour contrôler la validité du modèle consistant à réaliser des mesures au centre du domaine expérimental. On compare ainsi la moyenne calculée à partir du modèle et la moyenne mesurée, si les deux valeurs sont proches (l'écart est acceptable) cela signifie que le modèle est valide sinon il faut chercher un modèle plus complexe (**Goupy, 2001 ; Schimmerling et al., 1998**).

Le modèle mathématique ne présente pas la même précision dans tous le domaine expérimental, c'est au point central qu'il est le plus précis (**Goupy, 2001**).

- **Coefficient de corrélation et coefficient de détermination**

Le coefficient de corrélation entre x et y, r ou r_{xy} , se définit comme suit :

$$r_{xy} = \frac{S_{xy}}{S_x S_y} \quad (18)$$

Le coefficient de détermination est le carré du coefficient de corrélation

$$R^2 = r_{xy}^2 = \left(\frac{S_{xy}}{S_x S_y} \right)^2 \quad (19)$$

r est compris entre -1 et 1, plus précisément $-1 \leq r \leq +1$

r : Proche de zéro indique que x et y sont peu liées ;

r : Proche de 1 indique que x et y sont fortement liées linéairement, en sens direct ;

r : Proche de -1 indique que x et y sont fortement liées linéairement, en sens contraire.

- **Calcul de l'erreur expérimentale S et le l'erreur relative moyenne MRE et l'erreur SSE (somme des écarts au carré)**

- **L'erreur expérimentale est calculée comme suit :**

$$S = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_1^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (20)$$

où $\bar{y}$ est la valeur calculée par le modèle mathématique, y_i est la valeurs expérimentales et N le nombre de répétitions.

- **MRE ET SSE sont calculées selon les formules suivantes :**

$$MRE = \frac{1}{N} \left(\sum \frac{(R_{\text{exp}} - R_{\text{calc}})}{R_{\text{calc}}} \right) * 100 \quad (21)$$

$$SSE = \sqrt{\sum (R_{\text{exp}} - R_{\text{calc}})^2 / N} \quad (22)$$

où R_{exp} est la valeur expérimentale, R_{calc} est la valeur prédite (calculée) par le modèle et N le nombre de répétitions.

في جميع من السواحل وسحب فليسا، ثم تعثر التوابل وتحفظ بعد ذلك
فاحمسل .

٨ - النوى (النصم) :-

يستفاد من النوى فوائد جيدة أهمها :

- أ - يحضر حجم من النوى يستخدم في صناعة الحلوى .
- ب - يستخدم كوقود في أفران تبيض النحاس وفي أثن الحدادين .
- ج - يستعمل كمغلف حيواني إذا جرش أو نقع بالماء . ويسدر من
امراض كميات كبيرة لبلدان الخليج . والطريقة المتبعة في
تحضير النوى كمغلف تتلخص في نقع النوى بالماء لمدة سبعة
أيام متتالية مع تبديل الماء يوميا وبهذا يصبح النوى طريا سهل
الأكل ترغب فيه الحيوانات وهو غني بالمواد الكاربوهيدراتية
والدهن والبروتين .

٩ - زيت النوى :-

يحتوي النوى على نسبة غير قليلة من الزيت تبلغ نحو ٨٪ وهذا
الزيت يصلح للاستهلاك البشري والصناعة الصابون .

١٠ - من النوى :-

يخص النوى ويطحن وينخل ويخلط بالبن لغشه . ويقول - يونيو
(602) قام إحدى الشركات الهندية قبل ما يزيد عن ١٥٠
سنة بمل بدل للقهوة من نوى التمر الا انه لم يلق قبولا كبيرا من الناس
فاحمسل .

١١ - اكله من النوى :-

تذكر ان النوى كان يستعمل في الطبخ عند اعراب البادية . ينقع
بالماء عدة ايام حتى يلين ثم يدق ويغلى مع العجيب ويؤكل .

١٢ - كمستحضر طبي :-

يخص النوى في مقلاة ثم يطحن ، ويغلى المستحرق بالماء فيصبح

100	Caproic acid	100	Caproic acid
100	Caprylic acid	100	Caprylic acid
100	Capric acid	100	Capric acid
100	Myristic acid	100	Myristic acid
100	Palmitic acid	100	Palmitic acid
100	Oleic & Linoleic acid	100	Oleic & Linoleic acid
100	Stearic acid	100	Stearic acid

تابع الجدول ٢٨

الكربونيدات	١٦٢٥١
الياف	١٦٢٥٠
زيت	١٦١٢
أحماض زيتية	١٦٣
الرقم الردي	٥٦٣
العرف عام ١٩٥٨	المختبر التجاري عام ١٩٦٠

جدول رقم ٢٩ - خصائص زيت نوى التمر

الوزن النوعي (Specific wt.)	بدرجة ٥٠ م	٠.٩٦٣٠٧	٠.٩٦١٨٥
اس الانعكاس (Refraction index)	بدرجة ٢٠ م	١.٤٥٨٠	
قيمة الانعكاس (Refraction value zeiss)	بدرجة ٢٥ م		٠.٨
قيمة التصين (Saponification value)		٢٠٨٣	٣٦
الرقم اليودي (Iodine number)		٥٢٠	
الرقم اليودي (Hanus) (Iodine number)			٦٥
Reichert-Meissl number		١٥١	١٥٥
Polenske value		٢٩	٢٥
قيمة الحموضة (Acid value)		٠.٣	
قيمة الحموضة بالليفرامات KOH	لغرام واحد من الزيت		١٠٠.٩٨
الحموضة اقتره كحامض الاوليك	Free acidity, as oleic acid		٧.٥٥٠
المادة غير انصبة		٧.٥٥٠	٧.٢٨

ب -

أ -

Vegetable fats and oils, by G.S. Jameison - 1943

Stazione chimico-Agraria sperimentali, Rome - 1955

النواة

هي ذلك الجسم المسطح الصف الذي يحل وسط الثمرة . يتكون
 من نصف غرام الى أربع غرامات . كما يتفلسف طرفها بين
 (١٢-٣٦) ميليمترا وعرضها بين (٦-١٤) ميليمترا . ذات أخدود أو
 حفر طوي يمتد على طولها . وغالبا ما يحل الاخدود نسيج لحني أبيض
 يسمى : قتييل . وفي ظلم النواة قرص صغيرة تسمى : القبر
 (Micropyle) داخلها الجنين (Embryo) والجنين جسم صغير
 مسطح يحيطه السويداء (Endosperm) التي تكون الجزء الأكبر من
 النواة . والسويداء عبارة عن خلايا تراكت داخل جدرانها مادة الهيسلولوز
 (Hemi-cellulose) وكسبتها الغلطة والصلابة . والهيسلولوز هو
 الغذاء الخروون للجنين . فعندما يتعش الجنين تحت الظروف المناسبة
 (توفر الرطوبة ، الحرارة ، الخ) يتحول الهيسلولوز الى دكستروز
 (Dextrose) بفعل الإنزيم : سايتير (Cytase) والدكستروز هو
 الغذاء الذي يستمد منه الجنين باديء نموه . ومن القبر تبرز البنية النامية .

جدول رقم ٣٨ - التركيب الكيماوي لنوى التمر

الرطوبة	٦٠.٤٦ %	٧.٧ %
البروتين	٨.٤٩ %	٨.٨ %
السكريات	٥٢.٢٢ %	

١ - النواة - الجمع : نوى . وتسمى : البذرة ، العجينة والجمع : بذور
 عجم . وتسمى بالبصرة والجند . نضجة والجمع : قصم . وفي بعض
 الحساء ، لبيا تسمى : نواة (الباق) . وفي عدان : الجنود
 البنية نجوسة الشعبية : عجمة . وفي المغرب (مراكش) تسمى :
 عجم (عف) ، عظم . وفي مصر تسمى : نواة ، شري .
 ٢ - القش - هي السحاة التي في شق النواة أو جزء الثمرة الذي يحل
 أخدود النواة طولاً . ولا تشارك وتعالى . ولا يظنون أنها